



**TALYUM TABANLI BAZI MALZEMELERİN
TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi
Şennur TOKDİL ÖZTÜRK**

**Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL**

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TALYUM TABANLI BAZI MALZEMELERİN
TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ**

Şennur TOKDİL ÖZTÜRK

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

TEKİRDAĞ-2019

Doç. Dr. Tanju GÜREL danışmanlığında, Şennur TOKDİL ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “TALYUM TABANLI BAZI MALZEMELERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Resul ERYİĞİT

İmza:

Üye: Prof. Dr. Hakan YETİŞ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Tanju GÜREL

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
TALYUM TABANLI BAZI MALZEMELERİN
TERMÖELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL İLKELER İLE İNCELENMESİ

Şennur TOKDİL ÖZTÜRK

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tanju GÜREL

Bu tez çalışmasında, talyum tabanlı üçlü kalkojenit malzemelerin termoelektrik özellikler bakımından verimliliği araştırılmıştır. TlSbS_2 , TlSbSe_2 , TlSbTe_2 , TlBiS_2 , TlBiSe_2 , TlBiTe_2 malzemelerinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kapsamında spin-orbit etkileşimsiz ve spin-orbit etkileşimli elektronik ve termoelektrik özellikleri hesaplanmıştır. Bant yapı hesaplarına ek olarak hibrit fonksiyoneller de kullanılmıştır. Toplam durum ve kısmi durum yoğunlukları hesaplanarak orbitallerdeki elektronların iletim ve değerlik bantına katkıları gösterilmiştir. DeneySEL bant aralıkları ile uyum en iyi spin-orbit etkileşimlerini hesaba katan hibrit fonksiyoneller ile elde edilmiştir. Malzemelerin Seebeck katsayıları, elektriksel iletkenlikleri, elektronik termal iletkenlikleri, güç faktörleri, ZT değerleri genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak çeşitli konsantrasyon ve taşıyıcı türlerine göre hesaplanarak mevcut hesap ve deneyler ile birlikte tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ab initio hesaplamalar, talyum tabanlı malzemeler, yoğunluk fonksiyonel kuramı, termoelektrik malzemeler

ABSTRACT

MSc. Thesis
INVESTIGATION OF
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SOME
THALLIUM BASED MATERIALS

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tanju GÜREL

In this thesis, thallium based ternary chalcogenide materials are investigated for their thermoelectric performance. Electronic and thermoelectric properties of TlSbS_2 , TlSbSe_2 , TlSbTe_2 , TlBiS_2 , TlBiSe_2 , TlBiTe_2 materials are calculated with and without spin-orbit coupling effect using density functional theory and generalized gradient approximation. By calculating total and partial density of states, the contributions to the valence and conduction bands from orbitals are presented. The seebeck coefficients, electrical conductivity, electronic thermal conductivity, power factors and the estimated ZT values are calculated and discussed with available experiments and calculations.

Keywords: Ab initio calculations, thallium based materials, density functional theory, thermoelectric materials

2019, 83 pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR.....	v
SEMBOLLER	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL ALTYAPI.....	6
2.1 Schrödinger Denklemleri	6
2.2 Çoklu Katıhal Sistemleri.....	7
2.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	8
2.4 Elektron Yoğunluğu	9
2.5 Thomas-Fermi Teorisi.....	9
2.6 Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı	10
2.6.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri	10
2.6.2 Kohn-Sham Yaklaşımı	14
2.6.3 Kohn-Sham Denklemleri	15
2.7 Değiş-tokuş Korelasyon Fonksiyoneli	16
2.7.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	16
2.7.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı	17
2.7.3 Hibrit Fonksiyonları.....	17
2.7.4 Hibrit Fonksiyonu	18
2.8 Düzlem Dalga Metodu.....	18
2.9 Bloch Teoremi.....	18
2.10 Sanal Potansiyel Metodu.....	19
3. BOLTZMANN TAŞINIM KURAMI.....	20
4. LİTERATÜR ÖZETİ	24
4.1 Deneysel Çalışmalar	24
4.2 Kuramsal Çalışmalar.....	26
5. HESAPLAMA AYRINTILARI.....	28
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
6.1 Kristal Yapı	29
6.2 Örgü Parametreleri	31
6.3 Elektronik Bant Yapıları ve Durum Yoğunlukları	34

6.4 Termoelektrik Özellikler	35
6.4.1 Seebeck Katsayısı	44
6.4.2 Elektriksel İletkenlik	44
6.4.3 Elektronik Termal İletkenlik	45
6.4.4 Güç Faktörü	45
6.4.5 ZT Değeri.....	46
6.4.6 TlBiS ₂ için makas operatörü kullanımının termoelektrik özelliklerine etkisi	47
7. SONUÇ	62
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	70



KISALTMALAR

YFK	: Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı
HKT	: Hohenberg-Khon Teoremleri
K-S	: Khon-Sham
TFT	: Thomas-Fermi Teorisi
DOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
SOE	: Spin-Orbit Etkileşmesi
XC	: Değiş-tokuş Korelasyonu
DDY	: Düzlem Dalga Yöntemi
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package
HSE	: Hibrit Fonksiyoneli
PF	: Güç Faktörü
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
YYY	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

SEMBOLLER

S	: Seebeck Katsayısı
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
σ	: Elektriksel İletkenlik
ZT	: Termoelektrik Malzemelerin Performans Değeri
κ_e	: Elektronik Termal İletkenlik
κ_l	: Örgü Termal İletkenlik
ΔT	: Sıcaklık Farkı
ρ	: Yük Yoğunluğu
τ_e	: Elektron Saçılma Zamanı
B	: Hacim Modülü
H_e	: Elektronik Hamiltonyen
E_0	: Taban Durum Enerjisi
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
E_{XC}	: Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi
E	: Toplam Enerji

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1 : Birim hücre vektörleri.....	29
Çizelge 6.2 : Wyckoff konumları	29
Çizelge 6.3 : Taban vektörleri(İndirgenmiş koordinatlar).....	31
Çizelge 6.4 : Taban vektörleri(Kartezyen koordinatlar).....	31
Çizelge 6.5 : Rombohedral yapıdaki malzemelerin a_R , α , u değerleri	31
Çizelge 6.6 : Malzemelerin hegzagonal yapıya dönüştürülmüş a_H ve c_H değerleri	32
Çizelge 6.7 : TlSbS ₂ 'nin örgü parametreleri.....	32
Çizelge 6.8 : TlSbSe ₂ 'nin örgü parametreleri.....	33
Çizelge 6.9 : TlSbTe ₂ 'nin örgü parametreleri.....	33
Çizelge 6.10: TlBiS ₂ 'nin örgü parametreleri	33
Çizelge 6.11: TlBiSe ₂ 'nin örgü parametreleri	33
Çizelge 6.12: TlBiTe ₂ 'nin örgü parametreleri	33
Çizelge 6.13: Malzemelerin spin-orbit etkileşimli ve spin-orbit etkileşimsiz bant aralıkları	44
Çizelge 6.14: 600K'de malzemelerde elde edilen en büyük ZT değerleri ve o değere ait taşıyıcı konsantrasyonları (cm ⁻³).	47

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.1 : Rombohedral kristal yapının birinci Brillouin bölgesi	29
Şekil 6.2 : Rombohedral yapısındaki ilkel hücre.	30
Şekil 6.3 : Hegzagonal yapısındaki geleneksel hücre.	30
Şekil 6.4 : Çalıştığımız malzemelerin elektronik bant yapıları / PBE(düz çizgiler) ve PBE-SOE (kesikli çizgiler).....	36
Şekil 6.5 : Çalıştığımız malzemelerin elektronik bant yapıları / PBE-HSE(düz çizgiler) ve PBE-HSE-SOE(kesikli çizgiler).....	37
Şekil 6.6 : TlSbS_2 ’nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	38
Şekil 6.7 : TlSbSe_2 ’nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	39
Şekil 6.8 : TlSbTe_2 ’nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	40
Şekil 6.9 : TlBiS_2 ’nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	41
Şekil 6.10 : TlBiSe_2 ’nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	42
Şekil 6.11 : TlBiTe_2 ’nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	43
Şekil 6.12 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre Seebeck katsayıları	48
Şekil 6.13 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre Seebeck katsayıları	49
Şekil 6.14 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektriksel iletkenlikleri	50
Şekil 6.15 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektriksel iletkenlikleri	51
Şekil 6.16 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektronik termal iletkenlikleri	52
Şekil 6.17 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektronik termal iletkenlikleri	53
Şekil 6.18 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre güç faktörleri.....	54
Şekil 6.19 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre güç faktörleri.....	55
Şekil 6.20 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre ZT değerleri(düzgün çizgiler SOE’siz-kesikli çizgiler SOE’li hesaplar).....	56
Şekil 6.21 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre ZT değerleri(düzgün çizgiler SOE’siz-kesikli çizgiler SOE’li hesaplar).....	57

Şekil 6.22	: TlBiS ₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Seebeck Değerleri. SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.....	59
Şekil 6.23	: TlBiS ₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektriksel İletkenlik Değerleri. SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.	59
Şekil 6.24	: TlBiS ₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektronik Termal İletkenlik Değerleri. SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.....	60
Şekil 6.25	: TlBiS ₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Güç Faktörü Değerleri SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.....	60
Şekil 6.26	: TlBiS ₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre ZT Değerleri. SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.	61

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışması süresince verdiği destek ve rehberliğinden dolayı başta danışmanım Doç. Dr. Tanju GÜREL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Başım ne zaman sıkışsa kapısı her zaman bana açıktı. Her zaman güven verdi ve beni destekledi. Onun yardımları olmasaydı bu tez çalışması olmazdı. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel kuramı ve tez yazımım konusunda paylaştığı bilgilerden dolayı Prof. Dr. Serbülent YILDIRIM hocama çok teşekkür ediyorum. Son olarak da her zaman yanımda olan sevgili eşime, aileme ve arkadaşlarıma desteklerinden dolayı minnettarım. Onların motivasyonları sayesinde güç buldum. Sonsuz teşekkürler..

Mart 2019

Şennur TOKDİL ÖZTÜRK

1. GİRİŞ

Enerji, günümüz yaşam şartlarının vazgeçilmez bir parçasıdır. Enerji kaynaklarımız çoğunlukla fosil yakıtlara, nükleer ve hidroelektrik enerjisine dayanmaktadır. Hidroelektrik enerji, daha çok mevsimsel yağışlara dayalı su kaynaklarına bağlıdır. Doğal mevsimsel su akışlarının büyük çaplı kesintileri olumsuz ekolojik sonuçlara yol açabilmektedir (Rosenberg ve ark. 1995). Ayrıca verimli bir enerji kaynağı olmasına rağmen barajlar kurulduğunda bazı alanlar sular altında kaldığı için, ortamdaki canlı türleri yok olmakta biyolojik çevre olumsuz etkilenmektedir. Nükleer enerji riskli, maliyeti yüksek ve tehlikelidir. Fosil yakıtlar ise düşük maliyetli olmalarından dolayı yaygın şekilde kullanılmaktadır. Fakat fosil yakıtlar dünya üzerinde çeşitli yerlerde sınırlıdır ve bu sınırlılık, küresel dünya ülkelerinde ticari açıdan sorun oluşturmaktadır. 1974'te meydana gelen petrol krizi bu durumun önemli bir örneğidir. Çevreye verdiği karbon salınımları sera etkisiyle beraber küresel ısınmaya, asit yağmurlarına ve ozon tabakasının incilmesi gibi küresel çevre sorunlarına neden olmaktadır (Peters ve ark. 2012). 1980'deki ozon deliği oluşumu da bu duruma eklendiğinde, bilim dünyası bu soruna çözüm bulmak için yeni, temiz, yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya çalışmıştır. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroelektrik enerji, jeotermal enerji, okyanus dalgalarından elde edilen enerji, biyokütle enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının en bilinenleridir.

Enerji üretiminin yanı sıra enerji kayıplarını azaltmak da önemlidir. Çünkü üretilen enerjinin büyük bir kısmı (%60) ısı enerjisine dönüşerek kaybolmaktadır (Hans Christian Andersen 2008, Zhao ve ark. 2016). Kayıp ısının havaya karışmadan elektrik enerjisine dönüşmesinde termoelektrik malzemelerin önemi git gide artmaktadır.

Termoelektrik enerjisi, endüstriyel atık ısıyı doğrudan doğruya faydalı elektriğe dönüştürerek, günümüzün enerji verimliliği sorununa önemli bir çözüm olabileceğinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu atık ısı enerjisinin geri kazandırılması enerji kaynaklarının ömrünü uzatacağı gibi çevresel zararları da büyük oranda azaltacaktır. Kaybolan bu ısıyı geri kazanmanın en kolay yolu termoelektrik jeneratörlerdir. Bu jeneratörlere katıhal enerji dönüştürücüleri de denmektedir.

Termoelektrik jeneratör ve soğutucular modern teknolojiye önemli bir yer tutmaktadır (Ivanov ve ark. 2018). Termoelektrik jeneratörler, güneş radyasyonu, otomotiv egzozu ve endüstriyel işlemler gibi birçok kaynaktan üretilen ısıyı elektriğe dönüştürmek için kullanılabilir. Termoelektrik soğutucular, buzdolapları ve diğer soğutma sistemlerini yapmak için kullanılabilirler (Zheng 2011). Termoelektrik soğutma, hareketli parçaların olmaması, titreşim ve ses yapmamaları, aynı modülün hem ısıtma hem soğutma yapabilmesi, çevreye zararsız olmaları, kontrol edilebilme kolaylığı gibi durumlardan avantaj sağlarlar (Özkaymak ve ark. 2014). Termoelektrik cihazlarda yüksek güvenilirlik dikkate alınır, kızılötesi sensörlerde, bilgisayar çiplerinde ve uydularda geniş uygulamaları da vardır. Yüksek enerjili termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi güneş enerjisinin kullanımı için de önemli araştırma yönelimlerinden biridir (Zheng 2011).

Termoelektrik cihazların dezavantajı düşük verimlilik ve yüksek maliyetli olmasıdır (Sun ve ark. 2015). Verimlilik önemli ölçüde geliştirilirse, termoelektrik cihazlar bugünün enerji sorunu için çözümün önemli bir parçası olabilirler. Bu nedenle, termoelektrik verimliliğin nasıl iyileştirileceği önemli bir konu haline gelmiştir.

Termoelektrik materyalin performansı ZT değeri ile belirlenir.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l}$$
 formülüyle hesaplanır. Bu formülde, S; Seebeck katsayısını, σ ; elektriksel iletkenliği, T; mutlak sıcaklığı, κ_e ; elektronik termal iletkenliği, κ_l ; örgü termal iletkenliği temsil etmektedir.

İyi bir termoelektrik malzemenin yüksek Seebeck değeri, yüksek elektriksel iletkenliği, düşük termal iletkenliği olmalıdır. Aynı zamanda Seebeck katsayısının karesi ile elektriksel iletkenliğin çarpımı güç faktörü olarak ifade edilmektedir. ZT, örgü termal iletkenliği azaltılarak veya güç faktörü artırılarak ya da her ikisi birlikte geliştirilebilir. ZT'yi geliştirmek için nano yapı ve bant mühendisliği yöntemleri uygulanmaktadır. Nano yapı, çeşitli fazda saçılma mekanizmalarını geliştirmek, κ_l 'yi azaltmak için yapılan ana yöntemdir (Ding ve ark. 2016). Diğer yöntem olan bant mühendisliğinde, iki düşük iletim bantı hizalanarak orbital bozunumu artırılır ve yüksek ZT değeri elde edilebilir (Zhu ve ark. 2014).

Dünya savaşları sırasında ve sonrasında, termoelektrik, başta soğutmanın yanı sıra askeri ve sivil kullanımlarda elektrik üretimi için çokça araştırıldı. 1949 yılında Abram Fedorovich Ioffe, modern termoelektrik teorisini geliştirdi. Ioffe, sonuçları analiz etmek ve performansı optimize etmek için termoelektrikte yarı iletkenlerin kullanımını teşvik etti (Vedernikov ve Iordanishvili 1998).

Yüksek termoelektrik özelliklere sahip malzemeler genellikle ağır katkı yarıiletkenlerdir. En iyi bilinen antimon, bizmut ve kurşun tellürleridir. Goldsmid ve Douglas (1954), düzgün şekilde katkı olarak iyi termoelektrik malzemeler yaptı. Yüksek ZT'ye sahip materyalleri araştırırken, ağır elementlerden yapılmış küçük bant aralıklı, yarı iletkenleri aradı.

Termoelektriğin ticari kullanımı, 1970 yılından beri bilimsel toplantı ve organizasyonlara yol açmıştır. Uzay Araştırması için, özellikle Mars gezegeninin ötesinde, güneş panelleri içeren bir uzay aracına güneş ışığı yeterli gücü sağlayamamaktadır. Bunun yerine, elektrik enerjisi bir nükleer radyoaktif ^{238}Pu ısı kaynağından gelen ısıyı, termoelektrik çiftleri kullanarak elektriğe dönüştürerek sağlamaktadır. Bu tür Radyoizotop Termoelektrik Jeneratörler (RTG), NASA tarafından Apollo, Pioneer, Viking, Voyager, Galileo ve Cassini gibi çeşitli görevlerde kullanılmıştır. Voyager'ın güç kaynakları, 35 yılı aşkın bir süredir bilimsel keşifler için hala çalışmaktadır. Mars'taki Curiosity, çoklu görev RTG (MMRTG) kullanarak termoelektriklerden güç alan ilk gezicidir. Mühendislik yapılarının, özellikle nanometre ölçeğinde ZT'yi geliştireceği umudu, termoelektrik malzemelerdeki araştırmayı canlandırmıştır (Kanatidis 2010).

Son yıllarda kullanılmaya başlanan bilgisayar destekli ve temel ilkelere dayanan ab-initio yöntemlerinin gelişmesiyle karmaşık sistemlerin elektronik yapıları, bant yapıları ve optik özellikleri gibi bir çok özelliğin hesaplanması kolaylaşmıştır. Her geçen yıl bilgi gücünün artmasıyla hesaplama zamanları da kısalmıştır. Bir yandan hesaplamalar için yeni teoriler geliştirilirken diğer yandan teorilere dayalı bilgisayar yazılım programları da geliştirilmektedir.

Atom ve molekül yapılarının anlaşılması ve molekül özelliklerinin tayin edilebilmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Az sayıda sistemin Schrödinger denkleminin analitik çözümü mümkündür. Çok parçalı sistemlerinde

elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşmelerinin formülasyonunun tam yapılamamasından dolayı analitik net bir çözümü yoktur. Bu yüzden yaklaşımlar yapılmıştır. Born-Oppenheimer'ın, çok parçacıklı sistemlerde toplam dalga fonksiyonunun elektronik dalga fonksiyonu şeklinde yazılabileceğini düşünmesiyle yaklaşık çözüm geliştirilmeye başlanmıştır. Hartree-Fock teorisiyle, çok parçacıklı sistemlerde toplam enerji ve enerjiye bağlı nicelikler Schrödinger denkleminin yaklaşık olarak çözümüyle elde edilmiştir. Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965, Perdew ve Levy 1983, Kresse ve Furthmüller 1996) yoğunluk fonksiyoneli kuramı (YFK) ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu yerine elektron yoğunluğunu kullanarak hesap yapma yöntemini geliştirmişlerdir. Bu teoriler ab-initio (temel ilke) yöntemler olarak adlandırılır. Malzemelerin elektronik yapılarının hesaplanması için, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) veya genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) temelinde kullanılmaktadır. Günümüzde kristal yapılarının özelliklerinin araştırılmasında ab-initio yöntemlere dayanan YFK, deneylerle uyumlu sonuçlar üretebilmekte, deney verilerinin yetersiz kaldığı durumlarda mevcut veriyi geliştirmekte, doğadaki süreçleri başarılı bir şekilde modelleyebilmekte, faydalı ve güvenilir ön bilgiler sağlayabilmektedir. YFK bu sebeple güçlü bir yaklaşım olup fizik, kimya, malzeme bilimi, kimya mühendisliği, jeoloji ve diğer alanlarda çokça kullanılmaktadır. YFK, basit malzemelerin yanında karmaşık yapıları malzemelere de uygulanabilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFK) şu anda maddenin elektronik yapısından elde edilen fiziksel nicelikleri hesaplamak için en başarılı ve en umut verici yaklaşımdır. Atomlar, moleküler ve katı çekirdeklere, kuantum ve klasik sınırlara kadar uygulanabilirliği mevcuttur. Bir sistemin temel durum özelliklerini verir ve elektron yoğunluğunu temel alarak hesaplamaları gerçekleştirir. Sistemin moleküler yapısını, titreşim frekansını, atomik enerjilerini, iyonizasyon enerjilerini, elektriksel ve manyetik özelliklerini, reaksiyon yollarını deneye bağlı olmadan öngörebilmektedir.

Topolojik yalıtkan malzemeler, son dönemlerde termoelektrik özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Bu yüzden araştırmacılar yeni topolojik malzemeler bulmaya çalışmaktadırlar. Son zamanlarda bu aramalar üçlü bileşiklere genişletilmiştir. Talyum tabanlı malzemeler sıradışı elektronik özelliklerinden dolayı termoelektrik toplulukları tarafından dikkat çekmektedir.

Talyum tabanlı III-V-VI₂ üçlü bileşikler, yüzey elektronik yapısı araştırmalarının sonucunda V'in Bi ve Sb yarımetal ve VI'ün Se ve Te kalkojenit olduğu bulunmuş ve bu bileşiklerin üç boyutlu topolojik yalıtkan olduğu gösterilmiştir. Bu malzemelerden bazıları (TlBiTe₂) üstüniletken özelliklere sahip olduğundan dolayı hem deneysel hem teorik olarak incelenmiştir (Eremeev ve ark. 2010).

Talyum tabanlı malzemelerin, yüksek ZT değerine sahip olduğu, malzemelerin topolojik yüzey durumlarının, yüksek elektriksel iletkenliğe sebep olduğu ve örgü termal iletkenliğini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür (Ivanov ve ark. 2018). Bu sınıftaki topolojik yalıtkanlar, Γ noktasında tek bir Dirac konisinden oluşan sağlam ve basit yüzey durumlarına sahiptir. Topolojik yalıtım davranış mekanizması, etkili alan teori metodu ve temel ilke hesaplamaları kullanılarak açıklanmıştır. TlBiTe₂ p-tipi taşıyıcılarla takviye edildiğinde bir üstüniletken olmaktadır (Yan ve ark. 2010). TlBiTe₂'nin eşsiz bant yapısı onu topolojik üstüniletkenler için aday göstermektedir (Chen ve ark. 2010). TlBiSe₂'nin fonon termal taşıma özellikleri ab-initio hesaplamaları ile bulunmaktadır. Sonuçta, çok düşük ısı iletkenlik ve küçük anizotropi TlBiSe₂'yi termoelektrik uygulamalar için umut verici aday haline getirmektedir (Ding ve ark. 2016).

Çalışmamızın amacı, kalkojenit ailesinin $A^{III}B^VX^{VI}$ grubundan üçlü bir yarıiletken olan TlSbS₂, TlSbSe₂, TlSbTe₂, TlBiS₂, TlBiSe₂ ve TlBiTe₂ malzemelerinin YFK tabanına dayanan ab-initio hesaplamalarıyla termoelektrik özellikleri incelenerek, özellikleri belirlenen bu malzemelerin çeşitli alanlarda kullanıma elverişli, umut verici malzemeler olup olmadıklarını ortaya koymaktır. Malzemelerin bantları elde edilmiş ve Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği, termal iletkenliği bulunarak ZT değeri ile ilgili öngörüler sunulmuştur.

2. KURAMSAL ALTYAPI

2.1 Schrödinger Denklemi

20.yy'ın en önemli bilimsel gelişmesi kuantum mekaniğidir. Tekrarlanarak yapılan deneyler kuantum mekaniğinin evreni tanımladığını göstermiştir. Bu sebeple atom topluluklarının özelliklerini bilmek önemlidir.

Atom topluluklarının özelliklerinin bilinebilmesi için analitik Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Fakat değişkenlerin çok olmasından dolayı çözmek imkansızla yakındır.

Atomik çekirdekler elektronlardan çok ağırdır. Proton ve nötronların kütlesi elektronlarınkinden yaklaşık 1800 kat fazladır. Elektronlar değişikliklere bu yüzden daha hızlı tepki verirler.

Çekirdek ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Eğer $R_1, R_2, \dots, R_N$ konumlarında N_i tane çekirdeğe sahipsek, taban durum enerjisini (E) bu çekirdek konumlarının bir fonksiyonu olarak ifade edebiliriz. $E(R_1, R_2, \dots, R_N)$ Schrödinger denkleminin en basit hali aşağıdaki gibidir.

$$H\psi = E\psi. \quad (2.1)$$

H -Hamiltonyeni, ψ -Hamiltonyenin çözüm seti(özdurumu), ψ_n -çözümlerden her biri(özdeğer)dir. Sistemin Hamiltonyenini yazarsak;

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{1}{2mc} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j>k}^{N_i} \frac{Z_k Z_j}{|R_k - R_j|}. \quad (2.2)$$

İlk iki terim elektron ve çekirdeklerin kinetik enerjisini; diğer üç terim ise, çekirdek-elektron arasındaki çekici etkileşimi, elektron-elektron arasındaki ve çekirdek-çekirdek arasındaki itici etkileşimi temsil eder. Schrödinger denklemini çoklu sistem için açık bir şekilde yazarsak;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j) \psi = E\psi \quad (2.3)$$

olur. m -elektron kütleini ifade eder. Birinci toplam elektronların kinetik enerjisini, ikinci toplam çekirdek-elektron arasındaki etkileşimi, üçüncü toplam da elektron-elektron arasındaki etkileşimi temsil eder. ψ -seçilen bir Hamiltonyen için elektronik dalga fonksiyonudur.

Taban durum enerjisi zamana bağlı olmadığından zamandan bağımsız Schrödinger denklemini kullanırız. Elektronik dalga fonksiyonu N tane elektronun tamamı için;

$$\psi = \psi_1(r)\psi_2(r).....\psi_N(r) \quad (2.4)$$

bu şekilde ifade edilir. Bu çarpıma Hartree çarpımı denilmektedir.

Elektronların sayısı çekirdeklerin sayısından oldukça fazladır. Örneğin, tek bir CO_2 bileşiğinin 22 tane elektronu vardır ve her biri 3-boyutludur (Sholl ve ark. 2012). Bu yüzden 66-boyutlu bir fonksiyonun çözülmesi gerekir. Bu problemin çözümü günümüzdeki bilgisayar olanaklarıyla mümkün değildir.

Hamiltonyenin çözümü için elektron-elektron etkileşimi terimi çok önemlidir. Ölçülebilen nicelik, N tane elektronun belirli bir koordinatta $r_1, r_2, \dots, r_N$ bulunma olasılığıdır. Bu olasılık;

$\psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N)\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ uzayın belirli bir noktasındaki elektron yoğunluğuyla, $\rho(\vec{r})$ ilişkilidir.

$\rho(\vec{r})=2\sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r)$ (2 terimi Pauli dışarlama ilkesinden kaynaklıdır.)

2.2 Çoklu Katıhal Sistemleri

Tanecik sistemlerini anlamak için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemi tam olarak çözülememektedir. Çünkü çekirdek ve elektron sayısı arttıkça değişken sayısı da artmaktadır. Bu da denklemin çözümünü imkansız hale getirmektedir. Bu yüzden denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlar gerekmektedir. N elektronlu sistemin hamiltonyenini yazarsak;

$$H\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n) = E\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n). \quad (2.5)$$

ψ dalga fonksiyonu, r_i elektronların konumlarını, R_i çekirdek konumlarını, H Hamiltonyeni temsil eder. N_i çekirdekli, N_e elektronlu sistemin Hamiltonyeni:

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{1}{2m} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j>k}^{N_i} \frac{Z_k Z_j}{|R_k - R_j|}. \quad (2.6)$$

Birinci toplam elektronların kinetik enerjisini, ikinci toplam çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü toplam elektron-çekirdek çekim etkileşimlerini, dördüncü toplam elektron-elektron itme etkileşimlerini, çekirdek-çekirdek itme etkileşimlerini gösterir. Bu denklemin çözülmesi için yapılan yaklaşımlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

2.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı 1927 yılında Max Born ve J.Robert Oppenheimer tarafından oluşturulmuştur. Birden fazla çekirdek ve elektron içeren sistemlerin enerji ve dalga fonksiyonlarının elde edilmesi için çözülmesi gereken zamandan bağımsız Schrödinger denklemdir. Fakat çok fazla değişken vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımı Schrödinger denklemini daha az karmaşık hale getirir. Çekirdek kütlesi elektrondan çok fazladır. Bu yüzden çekirdekler elektronlara göre çok yavaş hareket ederler. Bu yaklaşımda çekirdekler sabit kabul edilir. Bir çoklu kristal sisteminin hamiltonyeni:

$$H = T^e(\vec{r}_i) + T^n(\vec{R}_k) + V^{e-n}(\vec{r}_i, \vec{R}_k) + V^e(\vec{r}_i) + V^n(\vec{R}_k). \quad (2.7)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı değişiklikleri bu form üzerinden yapar. Elektron ve çekirdekler ayrı ayrı incelenirken, N_e tane elektronun N_i tane çekirdek etrafında hareket ettiği düşünülür. O yüzden hamiltonyendeki 2.terim ihmal edilir. Son terim ise sabit kabul edilir. Matematiksel terimlerle, bir molekülün dalga işlevini elektronik ve nükleer bileşen haline getirmeyi sağlar.

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \chi(\vec{R}_k). \quad (2.8)$$

ψ_e (elektronik dalga fonksiyonu), χ_{R_k} (nükleer dalga fonksiyonu), $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ - (Çekirdeğin sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların durağan potansiyel içinde

hareket ettiğini ifade eder.)

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.9)$$

$$H_e = T + V_{Ne(ext)} + V_{ee}. \quad (2.10)$$

Hamiltonyenin son şekli bu olur. H_{elek} ile Schrödinger denkleminin çözülmesi E_{elek} ve ψ_{elek} yoluyla gerçekleşir.

$$H_{elek} \psi_{elek} = E_{elek} \psi_{elek}. \quad (2.11)$$

$$E_{toplam} = E_{elek} + E_{iyon}. \quad (2.12)$$

$$E_{iyon} = \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j>k}^{N_j} \frac{Z_k Z_j}{|R_k - R_j|}. \quad (2.13)$$

2.4 Elektron Yoğunluğu

Yoğunluk fonksiyonel teorisi elektron yoğunluğu üzerine formüle edilmiştir. Tüm elektronların spin koordinatları üzerinden integrali alınırsa,

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.14)$$

$d(r)$ hacimde, N elektronun herhangi bir olasılıkla elektron yoğunluğu bulunur.

2.5 Thomas-Fermi Teorisi

1927 yılında ortaya atılmıştır. Geleneksel yaklaşımlar dalga fonksiyonunu merkeze almaktadır. Çünkü ψ dalga fonksiyonu sistemin tüm gerekli bilgilerini içermektedir. ψ , N elektron sayısına bağlı ve çok karmaşıktır. Bu yüzden Thomas-Fermi temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine $\rho(\vec{r})$ elektron yük yoğunluğu kullanılmasını önermiştir. Değişmeyen elektron gazının kinetik enerji fonksiyonu;

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.15)$$

şeklindedir. Thomas-Fermi enerjisi için çekirdek-çekirdek ve elektron-elektron potansiyelinin klasik ifadeleri kullanılır. Thomas-Fermi enerjisi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.16)$$

Bu model elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal ettiğinden dolayı yetersiz kalmaktadır.

2.6 Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı

Thomas ve Fermi'nin ortaya attığı teori, Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham tarafından geliştirilerek temel durum özelliklerinin belirlenmesinde oldukça başarılıdır.

2.6.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964), Thomas-Fermi modelini araştırırken, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken bir fonksiyon olduğu bir yöntem geliştirmişlerdir. Harici bir potansiyelin etkisi altında hareket eden elektronlardan oluşan bir sistem için geçerlidir. Bu teoremden YFK'nın temelini oluşturan iki teori ve ispat vardır.

Teorem-1

Bu teorem: Schrödinger denklemini çözmek için bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin olduğunu söyler, fakat bu fonksiyonelin ne olduğu hakkında bilgi vermez.

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) | \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \rangle . \quad (2.17)$$

Çoklu katıhal sistemlerinde iki farklı dış potansiyele sahip sistem düşünelim. Dış potansiyel çekirdekteki pozitif yükler ve konumlarından kaynaklıdır.

$$(V' = V + sbt) \quad (2.18)$$

Sistem-1

$$\rho, \psi, v, \hat{H}, E \quad (2.19)$$

Sistem-2

$$\rho', \psi', v', \hat{H}', E' \quad (2.20)$$

İki farklı potansiyel için yoğunlukların eşit olduğunu varsayalım.

$$\rho = \rho' \quad (2.21)$$

Varyasyonel ilkesine göre; $\forall \psi: E[\psi] \geq E_o$ olmalıdır.

Varyasyonel ilkesiyle:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.22)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (2.23)$$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.24)$$

$$E = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.25)$$

$$E < E' + \int \rho'(\vec{r})(v - v')d^3\vec{r} \quad (2.26)$$

$$E' < E + \int \rho(\vec{r})(v' - v)d^3\vec{r} \quad (2.27)$$

Bu iki denklemi taraf tarafa toplarsak,

$$E + E' < E + E' + \int (v - v')(\rho' - \rho)d^3\vec{r} \quad (2.28)$$

$$0 < \int (v - v')(\rho' - \rho)d^3\vec{r} = 0 \quad (2.29)$$

$$(\rho' - \rho) \quad (2.30)$$

terimi böyle bir durumun olamayacağını gösterir. Bu sebeple, aynı yoğunluğa neden olan iki farklı potansiyel olmaz sonucuna ulaşabiliriz.

Bir dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ içindeki, çok elektronlu sistemin toplam enerjisi, elektron yoğunluğunun $\rho(\vec{r})$ eşsiz bir fonksiyoneli.

$$E[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + F[\rho(\vec{r})]. \quad (2.31)$$

Birinci terim dış potansiyel ile etkileşimi ifade eder ve $F[\rho(\vec{r})]$ ise bilinmeyen. Sadece elektron-elektron etkileşimi ve kinetik enerjisini tanımlayan elektron yoğunluğunun evrensel fonksiyoneli.

Teorem-2

Bu teorem: Fonksiyonelin enerjisini minimum yapan elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Eğer doğru fonksiyonel formu bilinseydi, o zaman fonksiyonelden elde edilen enerjiyi minimum yapana kadar elektron yoğunluğu değiştirilebilirdi. Bu sayede gerekli $\rho(\vec{r})$ bulunabilirdi. Hohenberg-Kohn'da tarif edilen fonksiyoneli yazmak için $\psi_i(\vec{r})$ tek elektron dalga fonksiyonları kullanılabilir. Enerji fonksiyoneli,

$$E[\psi_i] = E_{bilinen}[\psi_i] + E_{XC}[\psi_i] \quad (2.32)$$

şeklinde yazılabilir.

$$E[\psi_i] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3(\vec{r}) + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}) d^3(\vec{r}') + E_{iyon}. \quad (2.33)$$

Birinci toplam elektronları kinetik enerjisi, ikinci toplam elektron-çekirdek arasındaki etkileşimi, üçüncü terim elektron-elektron arasındaki etkileşimi, son terim ise çekirdek etkileşimini temsil eder. $E_{XC}[\psi_i]$ değiş-tokuş korelasyonu bilinen terimler dışındaki tüm etkileri kapsar.

1. Hohenberg-Kohn teoremi 2. teoreme yol gösterir. Çok elektronlu dalga fonksiyonu

ile toplam enerji fonksiyoneli minimum değere ulaştırıldığında elde edilen değer elektron yoğunluğunu verir.

$$\psi \rightarrow \rho \equiv \left(\psi \epsilon H | N \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 d^3(\vec{r}_2) d^3(\vec{r}_N) \right). \quad (2.34)$$

Toplam enerji fonksiyoneli;

$$E[\vec{\rho}] = \min < \psi | H | \psi > \quad (2.35)$$

$$E[\vec{\rho}] = \min < \psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi > \quad (2.36)$$

$$E[\vec{\rho}] = \min < \psi | T + V_{ee} | \psi > + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.37)$$

Buradaki birinci terim evrensel fonksiyoneldir. $F[\vec{\rho}]$

$$F[\vec{\rho}] = \min < \psi | T + V_{ee} | \psi > \quad (2.38)$$

V_{ext} içinde, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu coulomb enerjisini içerir.

$$E_0 = \min E[\vec{\rho}] = \min \left(F[\vec{\rho}] + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \right). \quad (2.39)$$

$\rho(\vec{r})$, $E[\vec{\rho}]$ 'nin minimizasyonu ile ilgilidir. Taban durum enerjisi E_0 buradan elde edilebilir. Toplam enerji fonksiyoneli uygun olarak ayırırsak;

$$E[\vec{\rho}] = F[\vec{\rho}] + V[\vec{\rho}]. \quad (2.40)$$

$$E[\vec{\rho}] = T[\vec{\rho}] + V_{ee}[\vec{\rho}] + V[\vec{\rho}]. \quad (2.41)$$

$$E[\vec{\rho}] = T_s[\vec{\rho}] + V_H[\vec{\rho}] + (T[\vec{\rho}] - T_s[\vec{\rho}]) + (V_{ee}[\vec{\rho}] - V_H[\vec{\rho}]) + V(\vec{\rho}). \quad (2.42)$$

$T_s[\vec{\rho}] \longrightarrow$ Etkileşimsiz parçacıkların kinetik enerjisidir.

$$F[\vec{\rho}] \longrightarrow T_s[\vec{\rho}] = \min \langle \psi | T | \psi \rangle \quad (2.43)$$

Değiş-Tokuş Korelasyonu:

$$E_{xc}[\vec{\rho}] \equiv (T[\vec{\rho}] - T_s[\vec{\rho}]) + (V_{ee}[\vec{\rho}] - V_H[\vec{\rho}]). \quad (2.44)$$

Toplam evrensel fonsiyoneli tekrar yazarsak,

$$F[\vec{\rho}] = T_s[\vec{\rho}] + V_H[\vec{\rho}] + E_{xc}[\vec{\rho}] \quad (2.45)$$

olur. Toplam enerjiyi tekrar yazarsak aşağıdaki gibi olur.

$$E[\vec{\rho}] = T_s[\vec{\rho}] + V_H[\vec{\rho}] + E_{xc}[\vec{\rho}] + V(\vec{\rho}). \quad (2.46)$$

$$V_H[\vec{\rho}] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{r-r'} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (2.47)$$

$V_H \longrightarrow$ Hartree enerjisidir. (Elektron-elektron itmesi)

$V[\vec{\rho}] \longrightarrow$ Dış potansiyel enerji (Elektron-çekirdek etkileşimleri ve diğer olası potansiyelleri içerir.)

$$V[\vec{\rho}] = \int v_o(\vec{r}) d^3\vec{r} + \sum \int \frac{Z_\alpha \rho(\vec{r})}{|R_\alpha - r|} d^3\vec{r}. \quad (2.48)$$

2.6.2 Kohn-Sham Yaklaşımı

Elektron yoğunluğunun bulunması için tek elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir. 1965 yılında yayınlanan Kohn-Sham (Kohn ve Sham 1965) yaklaşımı, YFK'ını temel durumu elde etmek için pratik bir araç haline getirmektedir. Toplam enerji fonksiyoneli ayrıştırırsak:

$$E[\vec{\rho}] = T[\vec{\rho}] + E_H[\vec{\rho}] + E_{XC}[\vec{\rho}] + E_{ext}[\vec{\rho}]. \quad (2.49)$$

$$E_H = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.50)$$

Hartree yaklaşımında elektrostatik elektron-elektron etkileşimidir.

$$E_{ext} = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.51)$$

Dış alanla etkileşimi tanımlar.

$$T[\vec{\rho}] = \sum_i \int \Phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \right) \Phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.52)$$

Etkileşmeyen elektronların kinetik enerji katkısıdır. Toplam enerjiye yapılan tüm katkılar değiş-tokuş korelasyon enerjisi ($E_{XC}[\vec{\rho}]$) tarafından tanımlanmıştır.

2.6.3 Kohn-Sham Denklemleri

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.53)$$

Schrödinger denklemi Kohn-Sham denklemlerinde bu şekilde formüle edilmektedir. Tam Schrödingerden farkı toplam işaretlerinin olmamasıdır. Bunun nedeni denklem çözümlerinin sadece üç uzaysal değişkene sahip tek-elektron dalga fonksiyonları, $\psi_i(\vec{r})$ olmasıdır.

Sol tarafında:

$T \rightarrow$ Elektronların kinetik enerjisini

$V(\vec{r}) \rightarrow$ Çekirdek-elektron arasındaki etkileşimi

$V_H(\vec{r}) \rightarrow$ Elektron-elektron arasındaki etkileşimi (Hartree potansiyeli)

$V_{XC}(\vec{r}) \rightarrow$ Değiş-tokuş korelasyonunu

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2. \quad (2.54)$$

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'. \quad (2.55)$$

Tanımlanan bir elektron ve diğer elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlar. Seçilen elektron aynı zamanda sistemin içerisinde de yer aldığı için içerisinde hata barındırır. Bu hatanın V_{XC} içinde düzelmesi yapılır.

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta [\rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.56)$$

Kohn-Sham denklemleri birbirini tekrar etmektedir. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için V_H 'yi tanımlanmalıdır. Hartree'ı tanımlamak için de elektron yoğunluğu bulunmalıdır. Elektron yoğunluğu için tek-elektron dalga fonksiyonu bilinmelidir. Onun içinde Kohn-Sham denklemleri çözülmelidir. Bunun için;

*Bir tane deneme elektron yoğunluğu belirlenir. $\rho(\vec{r})$

*Tek parçacık dalga fonksiyonunu, $\psi_i(\vec{r})$, bulmak için deneme elektron yoğunluğuyla Kohn-Sham denklemi çözülür.

*Adım 2’de elde edilen Kohn-Sham tek-parçacık dalga fonksiyonu ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır.

$$\rho_{K-S}(r) = 2 \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.57)$$

Hartree potansiyeli → elektron yoğunluğu → tek-elektron dalga fonksiyonu → K-S çözülmesi.

*Hesaplanan $\rho_{K-S}(\vec{r})$ yoğunluğu ile deneme elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluk değeri aynıysa o zaman bu taban durum yoğunluğudur. Toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir. Yoğunluk değerleri aynı değilse deneme elektron yoğunluğu değiştirilir. Yoğunluk değerleri aynı olana kadar işlem devam ettirilir.

2.7 Değiş-tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli XC’dir. K-S denklemlerinde, XC terimi bilinmediğinden dolayı taban durum enerjisi, çok parçacıklı sistemin elektron yoğunluğu bağımsız parçacıklar için bulunamamaktadır. Bu yüzden çeşitli yaklaşımlar yapılır.

2.7.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli hesaplamak için yapılan ilk yaklaşım Thomas-Fermi gaz modeline bağlı yerel yoğunluk yaklaşımıdır. Yerel yoğunluk yaklaşımı, Kohn-Sham tarafından tanıtılmıştır. Bu yaklaşımda, kristaller homojen elektron gazı olarak düşünülen sistemin yoğunluğuna bağlı şekildedir. Elektron yoğunluğu uzay boyunca aynı varsayılır. Yani elektron yoğunluğu hızlı değişmeyen sistemler için kullanılır.

$$E_{XC}^{YYY}[\vec{\rho}] = \int \rho(\vec{r}) \in_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.58)$$

$E_{XC}^{YYY}[\vec{\rho}]$, değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Eşitliğin diğer ucunda $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisidir.

$$E_{XC}^{YYY}[\vec{\rho}] = \int \rho(\vec{r}) \in_X^{YYY}([\vec{\rho}], r) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \in_C^{YYY}([\vec{\rho}], r) d\vec{r}. \quad (2.59)$$

$\in_C^{YYY}([\vec{\rho}], r)$, parçacık başına değişim enerjisidir. $E_{XC}[\vec{\rho}]$, evrensel olduğu için yerel yoğunluk yaklaşımı homojen gazı ile birebir aynıdır. Yerel yoğunluk

yaklaşımı, çok homojen olmayan sistemlerde iyi çalışmaktadır. Bant hesaplamaları, örgü sabitleri, hacim modülü vb. hesaplamaları da çoğu zaman bu yaklaşımla bulunur.

2.7.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli hesaplamak için yapılan ikinci yaklaşımdır. Yerel yoğunluk yaklaşımı üzerinde iyileştirme amaçlanmıştır. Yoğunluğun gradyanı ile ilgili bilgi içermektedir. Yani sadece yük yoğunluğuyla ilgili değildir. Yoğunluğun türeviyle de ilgilidir. En iyi genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında ortak bir birliktelik yoktur. Bu yaklaşım homojen olmayan sistemler için geçerlidir. Moleküller homojen elektron gazı değildirler. Çekirdek etrafında şiddetlenme ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerirler. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulmamızı sağlar. Bu yaklaşımla değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{XC}^{GGY}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \in_{XC}^{GGY}[\rho(\vec{r})] F_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (2.60)$$

şeklindedir. En çok kullanılan GGY fonksiyonelleri Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew ve ark. 1996) ve Perdew-Wang (PW91) (Perdew ve Wang 1992) tarafından oluşturulmuştur.

Yerel yoğunluk ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı temel durum yoğunluğu tabanlı olduğu için uyarılmış durumlarda yeterli değildir.

2.7.3 Hibrit Fonksiyonları

YYY ve GGY'in birkaç malzemedeki başarısızlığı, bant aralıklarını eksik tahmin etmesi hibrit fonksiyonları tarafından düzeltilmiştir (Becke 1993). Hibrit fonksiyonları malzemelerin bant aralıklarını tahminde başarılı olmuştur. Hibrit değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli $E_{XC}^{hibrit}[\vec{\rho}]$ aşağıdaki gibidir.

$$E_{XC}^{hibrit}[\vec{\rho}] = \alpha E_X^{HF}(\omega) + E_C^{GGY} - (\alpha - 1) E_X^{GGY}. \quad (2.61)$$

E_X^{HF} , lokal olmayan Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi; E_C^{GGY} ve E_X^{GGY} , yarı lokal GGY korelasyon ve değişim fonksiyonelleri; α karıştırma parametresi ve ω ayarlanabilir parametredir. HSE03 ve HSE06, yakın zamanda geliştirilen hibrit değiş-tokuş

korelasyon fonksiyonlarından bant boşluğu için daha iyi sonuçlar önermektedir (Heyd ve ark. 2003, 2006).

2.7.4 HSE06

Karıştırma parametresi, HSE03 makalesi için aşağıda geliştirilmiştir.

$$E_{XC}^{HSE06}[\vec{\rho}] = 0,25E_X^{HF,SR}(\omega) + 0,75E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} + E_C^{PBE}. \quad (2.62)$$

HSE'nin en uygun değeri 0,2 ve 0,3 A^{-1} arasındadır. Karıştırma parametresinin % 25'inin önerilmesi incelenmekte olan sistemin tipine göre ayarlanmaktadır. Yani her sistemin karıştırma parametresi % 25 değildir. HSE06 fonksiyoneli tüm IV. gruptaki yarıiletkenlerin elektronik yapılarını doğru şekilde tanımlar. Yarıiletken bant aralıklarının doğru tahmininin yanında, HSE yüksek oranda lokalize edilmiş elektronlarla malzemelerin elektronik özelliklerini doğru şekilde tahmin etmek için kullanılmıştır.

2.8 Düzlem Dalga Metodu

Düzlem dalga metodu, ab-initio yöntemlerinde periyodik olan kristal yapıların elektronik özelliklerinin hesaplanmasını sağlarlar. Ab-initio hesaplamalarında, baz setleri düzlem dalgalarıdır.

Çok parçacıklı sistemlerde elektron sayısı da çok fazladır. Elektron sayısı ne kadar fazlaysa o kadar elektronlar arası etkileşim gerçekleşir. Bu da çok sayıda dalga salınımını doğurur. Dalga salınımlarını ifade etmek için kullanılacak düzlem dalga sayısı bu tür sistemlerde çoktur. Bu da çözümü zorlaştırır.

2.9 Bloch Teoremi

Çok sayıdaki düzlem dalgayı azaltarak denklem çözümünü kolaylaştırmak için yapılan bir yaklaşımdır. Felix Bloch önermiştir. Periyodik olan sistemlerde bir parçacığa ait dalga fonksiyonu Bloch dalgası olarak ifade edilir. Bu teoreme göre dalga fonksiyonu,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{ik\vec{r}} \quad (2.63)$$

şeklinindedir. $\vec{k}$, dalga vektörüdür. n , bant indisidir. $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, uzayda ilkel hücrenin periyodikliğine sahip fonksiyondur.

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.64)$$

$\vec{R}$, herhangi bir örgü vektördür. Tüm kristal sistem yerine birim hücredeki elektronlar dikkate alınır. Periyodiklikten dolayı oluşan simetri sayesinde hesaplamaların sayısı yarıya düşürülmüş olur. Denklem 2.64, denklem 2.63'e yerleştirilirse:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (2.65)$$

elde edilir. Enerji özdeğerleri, $\epsilon_n(k) = \epsilon_n(k + K)$ ters örgü vektörleriyle periyodiktir. K dalga vektörlerinin değişmesiyle enerji özdeğerleri değişir ve bir bant şeklini alır.

2.10 Sanal Potansiyel Metodu

Çekirdek bölgesindeki elektronların dalga fonksiyonlarının hızlı salınımlarını incelemek zordur. Çünkü incelemek için çok fazla düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Aslında katıların fiziksel olan ilginç özelliklerinin çoğu çekirdek elektronları yerine değerlik elektronları tarafından belirlenmektedir. Çekirdek elektronlarını tanımlamak için çok sayıda fonksiyon ve hesaplama maliyeti gerekmektedir. Bu yüzden, sanal potansiyel yaklaşımı uygulanır. Bu yaklaşımda, çekirdek çevresindeki elektronlar yok sayılır. Çünkü çekirdek çevresindeki elektronlar orbitaller içerisinde dolu durumdadır. Bu sayede güçlü olan iyonik potansiyel daha zayıf olan sanal potansiyelle yer değiştirir. Yani sanal potansiyelin amacı;

1-Düzlem dalga sayısını azaltarak daha zayıf bir sanal potansiyel kullanmak.

2-Çekirdek bölgesindeki elektronların hızlı salınımlarını ortadan kaldırmak.

Çekirdek bölgesi dışında sanal potansiyel ve gerçek dalga fonksiyonları tüm elektronlar için aynıdır.

$$V_{ps} = \sum_{lm} | Y_{lm} > V_l(r) < Y_{lm} | . \quad (2.66)$$

Y_{lm} , küresel harmoniktir.

3. BOLTZMANN TAŞINIM KURAMI

Termoelektrik malzemelerin verimliliği;

$$\eta = \frac{T_Y - T_D}{T_Y} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_D}{T_Y}} \quad (3.1)$$

ile ifade edilir. T_D ; düşük sıcaklığı, T_Y ; yüksek sıcaklığı temsil eder. Verimlilik değerine ulaşabilmek için birimsiz olan termoelektrik malzemelerin performans değerinin (ZT) bilinmesi gerekir.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_\ell} \quad (3.2)$$

bu şekilde ifade edilir. S ; Seebeck katsayısını, σ ; elektriksel iletkenliği, T ; mutlak sıcaklığı, κ_e ; elektronik termal iletkenliği, κ_ℓ ; örgünün termal iletkenliğe katkısını temsil eder. Termoelektrik özellikleri hesaplamak için BoltzTrap(Madsen ve Singh 2006, Madsen ve ark. 2018) kodu kullanılır. BoltzTrap kodu, Boltzmann teorisine, (miktarla bağlı bant yapı hesaplamaları) sabit zaman yaklaşımı ve katı bant yaklaşımına dayanır. Boltzmann taşınım denklemi, malzemelerin termoelektrik özelliklerini incelemek için en dikkate değer yaklaşımdır. Termodinamik açıdan kararlı bir sistem için Boltzmann denklemi;

$$\left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t} \right]_{difuzyon} + \left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t} \right]_{e.alan} + \left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t} \right]_{sacilma} = 0. \quad (3.3)$$

$f(r,t)$; uzayda belli bir zamanda, k dalga vektörüne sahip elektronun r konumundaki elektron dağılım fonksiyonunu ifade eder. Bu elektronların bulunma olasılığı $|\psi(r,t)|^2$ bulunur. Çok elektronlu sistemlerde bu olasılığı bulmak zordur. Bu yüzden Boltzman transport teorisini kullanılır. Dengedeki tek parçacıklı fermi dağılımı ise aşağıdaki gibidir.

$$f_k^o = \frac{1}{\exp \frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T} + 1} \quad (3.4)$$

ϵ_k ; enerji değeri(k dalga vektörüne uyan elektronların), μ ; kimyasal potansiyel, k_B ; Boltzmann sabitini temsil eder. $f_{k(r,t)}$ 'nın toplamı; sisteme parçacık ekleme çıkarma yapılmadığı sürece 0'dır. Momentumu k olan elektronların grup hızını ifade eden denklem aşağıdaki gibidir.

$$v_k = \nabla_k \epsilon_k. \quad (3.5)$$

Difüzyonlu ifadeyi açarsak;

$$\left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t}\right]_{difuzyon} = -\frac{\partial f_k}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{\partial f_k}{\partial T} v_k \nabla T \quad (3.6)$$

denklem elde edilir. f_k , nın T 'ye göre türevini Fermi-Dirac dağılımını kullanarak değerlendirirsek;

$$f_k = \left(\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)}\right) + 1 \right)^{-1}. \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial f_k}{\partial T} = (-1) \left(\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T(r)}\right) + 1 \right)^{-2} \left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)^2} \right) \left(\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)}\right) \right). \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial f_k}{\partial T} = -\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)^2} \frac{\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)}\right) + 1 \right)^2}. \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial f_k}{\partial T} = \frac{\epsilon_k - \mu(r)}{T(r)} \left(-\frac{1}{k_B T(r)} \right) \frac{\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{k_B T(r)}\right) + 1 \right)^2}. \quad (3.10)$$

$\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{T(r)}$ kısmı harici olan kısım yerine f_k 'nın ϵ_k ye göre türevi yerleştirilirse denklemden;

$$\frac{\partial f_k}{\partial T} = -\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \frac{\epsilon_k - \mu(r)}{T(r)} \quad (3.11)$$

bu sonuç elde edilir. 3.6. denklemde $\frac{\partial f_k}{\partial T}$ yerine $-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \left(\frac{\epsilon_k - \mu(r)}{T(r)} \right)$ yazarsak,

$$\left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t}\right]_{difuzyon} = -\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} (\epsilon_k - \mu(r)) \left(-\frac{v_k \nabla T}{T} \right) \quad (3.12)$$

sonucuna ulaşırız.

$$\hbar k = eE. \quad (3.13)$$

E ; dış elektrik alanı, $\hbar$; indirgenmiş Planck sabitini, e ; elektronun yükünü temsil eder. Dış elektrik alan için formül elde etmek istenirse k uzayında Liouville theoremi uygulanabilir.

$$\left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t}\right]_{e.alan} = e \left(-\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial \epsilon_k} \right) v_k E. \quad (3.14)$$

Saçılma için gevşeme zamanı yaklaşımları yapılsa;

$$\left[\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial t}\right]_{sacilma} = -\frac{f_k - f_k^o}{\tau_k} = -\frac{\rho_k}{\tau_k} \quad (3.15)$$

sonucuna ulaşılır. Bulduğumuz sonuçları 3.3. denkleminde yerine koyarsak,

$$-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}(\epsilon_k - \mu(r))\left(-\frac{v_k \nabla T}{T}\right) + e\left(-\frac{\partial f_k(r,t)}{\partial \epsilon_k}\right)v_k E - \frac{\rho_k}{\tau_k} = 0 \quad (3.16)$$

denklemini elde edilir. Bulduğumuz denklemini τ_k ile genişletirsek denkleminin son hali;

$$\rho_k = \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)(\epsilon_k - \mu_k)\left(-\frac{v_k \nabla T}{T}\right) + e\tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)v_k E \quad (3.17)$$

olur. Malzemenin akım yoğunluğunu, elektrik alan ve sıcaklık gradyanını kullanarak bulmak için Ohm kanunu kullanılabilir.

$$J = \frac{1}{V} \sum_k e \rho_k v_k. \quad (3.18)$$

Denge durumunda J değeri akım olmadığından 0'a eşit olur. Gerçek uzaydaki hacim V'dir. 3.18. denklemde ρ_k yerine 3.17. denklemdeki bulduğumuz sonucu yerleştirirsek;

$$J = \frac{1}{V} \sum_k v_k e \left(e\tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)v_k E + \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)(\epsilon_k - \mu_k)\left(-\frac{v_k \nabla T}{T}\right) \right) \quad (3.19)$$

denklem bu hali alır. Parantez içi açılırsa;

$$J = \frac{1}{V} \sum_k v_k^2 e^2 \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)E + \frac{1}{V} \sum_k v_k e \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)(\epsilon_k - \mu_k)\left(-\frac{v_k \nabla T}{T}\right) \quad (3.20)$$

elde edilir. Ortak olan terimler paranteze alınırsa;

$$J = \frac{1}{V} \sum_k v_k^2 e^2 \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right) \left(E + \frac{1}{eT}(\epsilon_k - \mu_k)(-\nabla T) \right) \quad (3.21)$$

elde edilir. Yukarıdaki denklemdeki elektrik alandan sonraki terimleri

$$\sum_k \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)v_k v_k \quad (3.22)$$

terimiyle çarpıp bölersek;

$$J = \frac{1}{V} \sum_k v_k^2 e^2 \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right) \left(E + \frac{1}{eT}(\epsilon_k - \mu_k)(-\nabla T) \frac{\sum_k \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)v_k v_k}{\sum_k \tau_k\left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right)v_k v_k} \right) \quad (3.23)$$

denklemin son hali böyle olur. Denklemi makroskobik Ohm kanunu ile karşılaştırırsak.

$$J = \sigma E + \sigma S(-\nabla T) = \sigma(E + S(-\nabla T)). \quad (3.24)$$

3.22. ve 3.23. denklemlerini karşılaştırırsak;

$$\sigma = \frac{e^2}{V} \sum_k \tau_k \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) v_k v_k. \quad (3.25)$$

$$S = (\sigma)^{-1} A. \quad (3.26)$$

$$A = \frac{e}{\nabla T} \sum_k \tau_k \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu_k) v_k v_k. \quad (3.27)$$

σ ve S denklemleri elde edilmiş olur. σ (elektriksel iletkenlik) ve S 'in (Seebeck katsayısı) integre edilmiş halleri aşağıdaki gibidir.

$$\sigma = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \sum(\epsilon). \quad (3.28)$$

$$S = \frac{e}{T\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \sum(\epsilon)(\epsilon - \mu). \quad (3.29)$$

Üstteki denklemdaki f_0 ; Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu, μ ; kimyasal potansiyeli, e ; elektron yükünü temsil etmektedir.

$$\kappa_e = \frac{1}{VT^2} \sum_k \tau_k \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu)^2 v_k v_k. \quad (3.30)$$

Elektriksel iletkenlik ile Seebeck katsayısı arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Seebeck katsayı denkleminde elektriksel iletkenlik paydada olduğundan dolayı, elektriksel iletkenlikteki artış Seebeck katsayısında düşüşe neden olur.

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde, incelediğimiz talyum tabanlı malzemelerin örgü dinamiksel, termal ve termoelektriksel özellikleri ile ilgili yapılmış olan deneysel ve kuramsal çalışmaların değerlendirmesi yapılmıştır.

4.1 Deneysel Çalışmalar

Toubektsis ve Polychroniadis (1987) çalışmasında, TlBiSe_2 malzemesini tek kristal olarak büyütüp elektron mikroskobu ve X-ray cihazıyla yapısını incelemişlerdir. Yapılan ölçümlerde malzemenin kübik yapıdan küçük bir miktar saptığını ve rombohedral yapıda kristallendiğini gözlemlemişlerdir.

Toubektsis ve ark. (1987) ise TlBiSe_2 ve TlBiTe_2 malzemelerinin katı solüsyonlarıyla ilgili olan çalışmalara katkı sağlamayı amaçlamışlardır. Malzemelerin termoelektrik ve akustooptik özelliklerinin ilgi çekici olduğunu görmüş, bu yüzden elektrokimyasal ve elektrofiziksel özellikleriyle ilgili çalışmalara başlamışlardır.

Kurosaki ve ark. (2004), TlSbTe_2 'nin Seebeck katsayısının pozitif olduğunu yanideşiklerin çoğunlukta olduğunu söylemişlerdir. Maksimum Seebeck değerini 666K 'de $224\mu\text{VK}^{-1}$, maksimum güç faktörü değerini 567K 'de $8,9 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ bulmuşlardır. TlSbTe_2 'nin oda sıcaklığındaki termal iletkenliğini $1,4 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 715K 'deki ZT değerini $0,87(\text{maks})$ bulmuşlardır.

Kurosaki ve ark. (2005), Talyum bileşiklerini hazırlayarak elektriksel direnç, Seebeck katsayısı ve termal iletkenlik gibi termoelektrik özelliklerini ölçmüşlerdir. Seebeck katsayısının Tl_9BiTe_6 , TlSbTe_2 ve AgTlTe için pozitif, TlBiTe_2 için negatif olduğunu görmüşlerdir. Talyum malzemelerin ısı iletkenliklerinin en gelişmiş termoelektrik materyallere kıyasla çok düşük olduğu, özellikle AgTlTe 'nin oda sıcaklığında $0,25 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Talyum bileşiklerinin ZT değerinin çok düşük termal iletkenlikten dolayı yüksek olduğunu söylemişlerdir. TlSbTe_2 için maksimum ZT değerini 715K 'de $0,87$ olarak elde etmişlerdir.

Kuroda ve ark. (2010) ise TlBiSe_2 için ARPES(Açı çözünümlü fotoğraf emisyon spektroskopisi) deneyini yapmışlardır. Γ noktasında yüzey durum Dirac konisinin bulunduğunu doğrulamışlardır. Dirac konisinin, Dirac noktasının yanında

ideal olduğunu görüp hem deneysel hem teorik çalışmalara göre Dirac noktası ile enerji biçimde çakışan sürekli durumların yok olduğunu bulmuşlardır. Tl bazlı üçlü bileşiklerin, yüzey morfolojisi ve bileşiminin ayrıntılı bir çalışmasının gerekliliğini vurgulamışlardır.

Sato ve ark. (2010), TlBiSe₂ malzemesiyle ilgili ilk ARPES çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Dolaylı bant aralığında, topolojik SS için zorlayıcı deliller bulunmuş olup, TlBiSe₂'nin Brillouin bölgesi merkezinde tek bir Dirac konisine sahip güçlü bir topolojik yalıtıcı olduğunu açık şekilde ortaya koymuşlardır. Malzemenin 0,35 eV'luk bir bant aralığına sahip ve bu değerin bilinen malzemeler arasında en yüksek bant aralık değeri olduğunu söylemişlerdir. Bu durumun, TlBiSe₂'nin oda sıcaklığında topolojik olarak üzerinde çalışılabilecek en umut verici materyal olduğunu belirtmişlerdir. Bu değerin, ince film optik absorpsiyon deneyi ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Chen ve ark. (2010), TlBiTe₂ ve TlBiSe₂ için ARPES çalışması yapmışlardır. TlBiSe₂'nin bant boşluğunun, diğer üç boyutlu topolojik yalıtkanlardan daha iyi mekanik özelliklere sahip topolojik yalıtıcı olduğunu bulmuşlardır. TlBiTe₂'nin de eşsiz bant yapısının olmasından dolayı topolojik üstüniletkenlere aday olabileceğini söylemişlerdir.

Lin ve ark. (2010) ise mevcut Tl bazlı bileşiklerin topolojik açıdan ilginç fazlarını gözlemlemek için çalışmalar yapmışlardır. Temel ilke hesaplarıyla, düşük sıcaklıklı rombohedral düzenli fazlarla ilgili öngöründe bulunup sarkan bağ etkilerini en aza indirmeyi sağlamışlardır. Bu sayede malzemeyi fotoemisyon deneylerine elverişli hale getirmişlerdir. Ayrıca, malzemelerin ince filmlerinin yeni 2D kuantum spin Hall durumlarını barındırabileceği ve üstüniletkenliği destekleyeceğini öngörmüşlerdir.

Kalkan ve Bas (2015), Bridgman-Stockbarger yöntemiyle hazırlanan TlBiSe₂'nin elektriksel iletkenliğini incelemişlerdir. TlBiSe₂ 'nin elektriksel iletkenlik ölçümlerini 293K ve 373K sıcaklık aralığında yapmışlardır. Numunenin ön geçiş durumunda etkili olan iletim mekanizması araştırılmış olup, elektriksel iletkenliği aktif olarak çalıştırılan bir mekanizma ile kontrol edilmiştir. Eşik voltaj değerinin artan sıcaklıkla birlikte katlanarak azaldığını gözlemlemişlerdir.

4.2 Kuramsal Çalışmalar

Hoang ve Mahanti (2008a) ise III-V-VI₂ üçlü kalkojenitler III=Tl, V=Sb ve Bi, VI=Te, Se, S'nin atomik ve elektronik yapılarını ab-initio elektronik yapı hesaplarıyla incelemişlerdir. Bu bileşiklerin çoğunun, TlSbS₂ haricinde en düşük enerji yapısı olarak rombohedral yapıyı aldığını bulmuşlardır. TlSbS₂ 'nin durumunda teorik ve deneysel uyumsuzluklar olduğunu ve hesapların, deneysel verilerden daha düşük enerjiye sahip bir yapı tanımladığını görmüşlerdir.

Eremeev ve ark. (2010), Tl-V-VI₂ bileşiklerinin yüzey elektronik yapısı ve hacimin teorik araştırmalarını yaparak bu bileşiklerin üç boyutlu topolojik yalıtkan olduğunu göstermişlerdir.

Yan ve ark. (2010), TlBiQ₂ ve TlSbQ₂ (Q=Te,Se ve S) dahil olmak üzere, Talyum bazlı III-V-VI₂ üçlü kalkojenitlerin yeni üç boyutlu topolojik yalıtkanlarının, topolojik yalıtım davranış mekanizmalarını, etkili olan alan teori metodu ve teorik prensip hesaplamalarını kullanarak açıklamışlardır. Hesapladıkları elektronik bant yapılarının Hoang ve Mahanti (2008a) makalesiyle uyumlu olduğunu bulmuşlardır. İletim ve değerlik bantı için büyük bir enerji kaymasının görüldüğünü ve spin-orbit etkileşimleri ile bant aralıklarının önemli ölçüde azaldığını görmüşlerdir. Spin-orbit etkileşmelerinin bu tür malzemeler için önemli bir rol oynadığını bu sayede göstermişlerdir.

Chang ve ark. (2011), Topolojik yalıtkan olan Tl ve Bi üçlü bileşiklerinin ince film özellikleri incelenmişlerdir. Daha iyi Dirac konileri sağlayan TlBiX₂ (X=Se,Te) ve Bi₂X₂Y bileşenlerini, Bi₂X₃ ikili bileşenlerle karşılaştırmışlardır. Üçlü bileşiklerin, son deneylerle yüzey elektronik taşınımalarının geliştiğini bulunmuşlardır.

Menshchikova ve ark. (2013) ise ab-initio hesaplamaları kullanarak, Bi, Sb, Sn, S, Se ve Te atomları içeren çeşitli hetero yapılardaki iletken yüzey durumunu kontrol etmenin yolunu göstermişlerdir. Topolojik yalıtkanın bant aralıkları ve yalıtkanın ultra ince film üst tabakası arasındaki özel bir ilişki nedeniyle, Dirac noktasının büyük ölçüde kaymasının, topolojik yüzey durumu yük taşıyıcılarının sayısında önemli bir artışa neden olduğunu, ayrıca elektriksel alanın bazı hetero yapılarda ortaya çıkan Fermi seviyesinden önemsiz durumları büyük ölçüde taşımak için verimli bir şekilde kullanılabileceği belirtmişlerdir.

Zhang ve ark. (2015), TlSbS_2 ve TlBiS_2 'yi ilk önce yoğunluk fonksiyonel teorisi prensipleri ile incelemişlerdir ve her iki sistemde de tek eksenli ve çift eksenli hidrostatik basıncın topolojik faz geçişlerini uyardığını göstermişlerdir. TlBiS_2 için hidrostatik basınç altında bir topolojik kristal yalıtkan faz ortaya çıkmıştır ve farklı fazların doğasını, yüzey durumlarını hesaplayarak doğrulamışlardır.

Ding ve ark. (2016) TlBiSe_2 malzemesinin termoelektrik özelliklerini ab-initio yöntemleriyle hesaplamışlardır. TlBiSe_2 malzemesinin ultra düşük örgü termal iletkenliği ve küçük anizotropisinin termoelektrik uygulamalar için iyi bir aday olduğunu bulmuşlardır.



5. HESAPLAMA AYRINTILARI

Yoğunluk fonksiyonel kuramına (YFK) dayanan temel ilke hesaplamalarında Vienna ab-initio simülasyon paketi (VASP) kullanılmıştır (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965, Perdew ve Levy 1983, Kresse ve Furthmüller 1996). Projektörle güçlendirilmiş sanal dalga potansiyelleri (PAW) ile çekirdekler modellenmiş olup (Joubert 1999), değerlik elektronlar için enerji kesim değeri 300 eV (~ 22 Ry) olarak belirlenmiştir. Değiş tokuş korelasyon enerjisi için Perdew-Burke-Ernzerhof'un Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı kullanılmıştır (Perdew ve ark. 1996). Geometrik optimizasyon için kuvvet yakınsama değeri 10^{-4} eV/Å olarak belirlenmiştir. Toplam enerji hesaplarında Brillouin bölgesinde $8 \times 8 \times 8$ 'lik bir ızgara uygulanmıştır. Ayrıca HSE06 hibrit fonksiyoneli kullanılarak yarıiletkenlerin bant yapıları grafiklendirilmiştir. HSE06 hibrit fonksiyoneli kullanılarak bant aralıkları iyileştirilebilmektedir. Spin-orbit etkileşmesi(SOE) katılarak tüm PBE ve HSE06 hesapları tekrar yapılmış ve spin-orbit katılmayan hesap sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Farklı sıcaklık değeri ve farklı katkılama miktarına bağlı olarak Seebeck katsayısı (S), elektronik gevşeme zamanına bağlı elektriksel iletkenlik (σ/τ) ve elektronik termal iletkenlik (κ_e/τ) gibi nicelikler sabit gevşeme zamanı yaklaşımı altında Boltzmann taşınım denklemi ile BoltzTraP2 kodu (Madsen ve ark. 2018) kullanılarak hesaplanmıştır. Taşınım katsayılarını elde etmek için ise $21 \times 21 \times 21$ 'lik daha sıkı bir k-ızgarası kullanılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Kristal Yapı

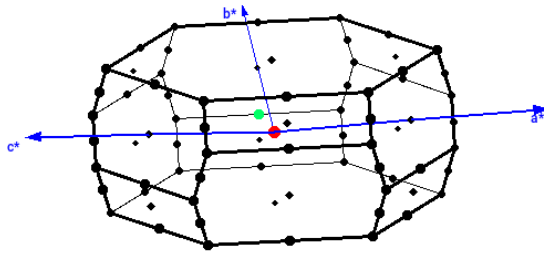
Çalışılan TlXY_2 ($\text{X}=\text{Sb, Bi}; \text{Y}=\text{Se, Te, S}$) malzemeleri $R\bar{3}m$ uzay grubundadır. Kristal yapısı rombohedral olup, ilkel hücrede dört atom bulunmaktadır. (Şekil 6.2) Birim hücre vektörleri Çizelge 6.1’de; Tl, X, Y atomlarının Wyckoff konumları ise Çizelge 6.2’de verilmiştir. Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de çalışılan malzemelerin indirgenmiş ve kartezyen koordinatları cinsinden belirtilmiştir. Birim hücre vektörlerindeki a değeri örgü parametresini, α ise rombohedral açısını ifade etmektedir. Birinci Brillouin bölgesi ise özel noktaları ile beraber Şekil 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Birim hücre vektörleri

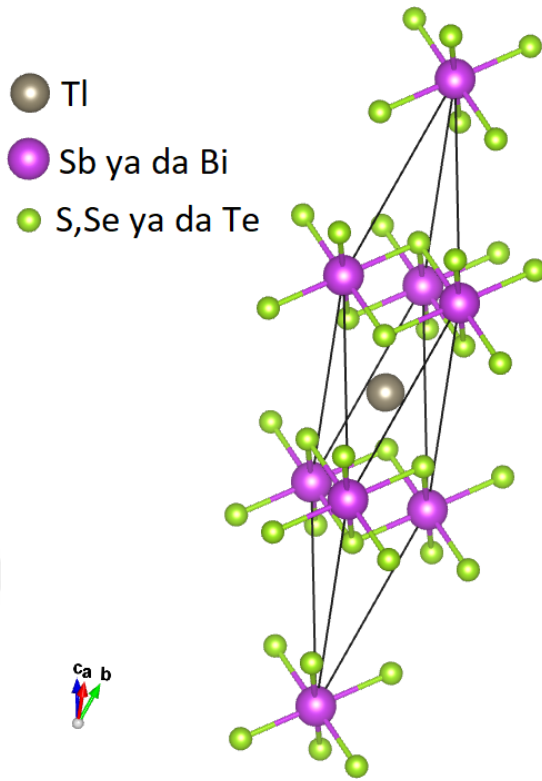
Vektör	x	y	z
$\vec{a}_1$	a	0	0
$\vec{a}_2$	$a \cos(\alpha)$	$a \sin(\alpha)$	0
$\vec{a}_3$	$a \cos(\alpha)$	$a \cos(\alpha) \tan(\frac{\alpha}{2})$	$a \sqrt{(1 + 2 \cos \alpha \tan^2(\frac{\alpha}{2}))}$

Çizelge 6.2 : Wyckoff konumları

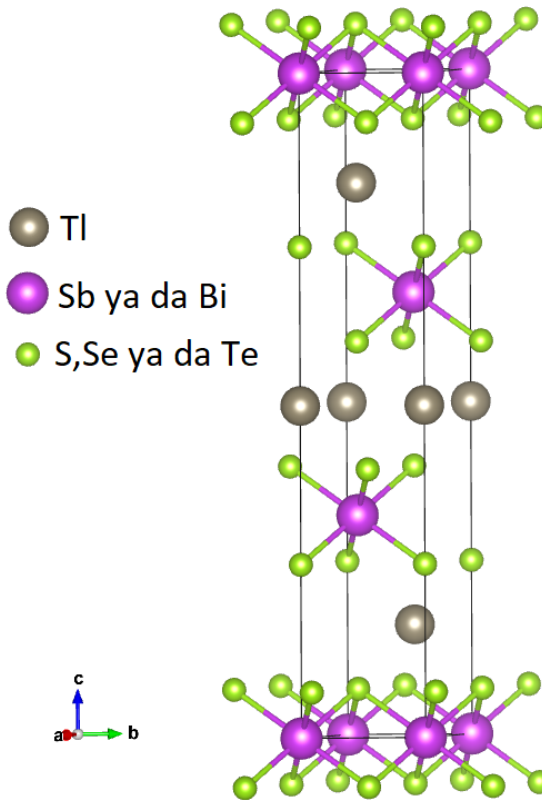
Atom	Wyckoff Konumu	x	y	z
Tl	1a	0	0	0
X	1b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Y_{xx}	2c	x	x	x
Y_{yy}	2c	$-x$	$-x$	$-x$



Şekil 6.1 : Rombohedral kristal yapının birinci Brillouin bölgesi



Şekil 6.2 : Rombohedral yapısındaki ilkel hücre.



Şekil 6.3 : Hegzagonal yapısındaki geleneksel hücre.

Çizelge 6.3 : Taban vektörleri(İndirgenmiş koordinatlar)

Atom	Vektör	$\vec{a}_1$	$\vec{a}_2$	$\vec{a}_3$
Tl	$\vec{r}_1$	0	0	0
X	$\vec{r}_2$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Y_{xx}	$\vec{r}_3$	$1-x$	$1-x$	$1-x$
Y_{yy}	$\vec{r}_4$	x	x	x

Çizelge 6.4 : Taban vektörleri(Kartezyen koordinatlar)

Atom	Vektör	x	y	z
Tl	$\vec{r}_1$	0	0	0
X	$\vec{r}_2$	$\frac{a}{2}(1+2\cos\alpha)$	$\frac{a}{2}(\sin\alpha + \cos\alpha \tan\frac{\alpha}{2})$	$\frac{a}{2}\sqrt{(1+2\cos\alpha)\tan^2\frac{\alpha}{2}}$
Y	$\vec{r}_3$	$a(1-x)(1+2\cos\alpha)$	$a(1-x)(\sin\alpha + \cos\alpha \tan\frac{\alpha}{2})$	$a(1-x)\sqrt{(1+2\cos\alpha)\tan^2\frac{\alpha}{2}}$
Y	$\vec{r}_4$	$ax(1+2\cos\alpha)$	$ax(\sin\alpha + \cos\alpha \tan\frac{\alpha}{2})$	$ax\sqrt{(1+2\cos\alpha)\tan^2\frac{\alpha}{2}}$

Çizelge 6.5 : Rombohedral yapıdaki malzemelerin a_R , α, u değerleri

Bileşikler	PBE			Bileşikler	PBE-SOE		
	a_R	α	x		a_R	α	x
TlSbSe ₂	7,9702	30,7449	0,2372	TlSbSe ₂	7,9447	30,8403	0,2376
TlSbTe ₂	8,3569	31,2207	0,2388	TlSbTe ₂	8,3200	31,3831	0,2394
TlSbS ₂	7,7677	30,2627	0,2352	TlSbS ₂	7,7425	30,3260	0,2355
TlBiSe ₂	8,0159	31,2142	0,2390	TlBiSe ₂	7,9442	31,5901	0,2402
TlBiTe ₂	8,4027	31,6499	0,2407	TlBiTe ₂	8,3263	32,0473	0,2422
TlBiS ₂	7,7926	30,8850	0,2371	TlBiS ₂	7,7383	31,1817	0,2381

İlkel rombohedral hücreden, geleneksel hegzagonal yapıya (Şekil 6.3) örgü parametrelerinin dönüştürülmesinde (Singh ve ark. 2012)

$$a_H = 2a_R \sin \frac{\alpha}{2} \quad (6.1)$$

ve

$$c_H = a_R \sqrt{(3+6\cos\alpha)} \quad (6.2)$$

dönüşüm ifadeleri kullanılır.

6.2 Örgü Parametreleri

Çalışılan malzemelerin optimizasyonu, tüm parametrelerde iç kuvvetler 10^{-4} eV/Å yaklaşana kadar yapılmıştır. Elde edilen optimize örgü parametreleri rombohedral yapı için Çizelge 6.5'te verilmiştir. Eşitlik 6.1 ve 6.2 kullanarak elde edilen optimize hexagonal örgü parametreleri ise Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 : Malzemelerin hegzagonal yapıya dönüştürülmüş a_H ve c_H değerleri

Bileşikler	PBE		Bileşikler	PBE-SOE	
	a_H	c_H		a_H	c_H
TlSbSe ₂	4,2257	22,7629	TlSbSe ₂	4,2249	22,6829
TlSbTe ₂	4,4976	23,8297	TlSbTe ₂	4,5004	23,7116
TlSbS ₂	4,0553	22,2194	TlSbS ₂	4,0504	22,1427
TlBiSe ₂	4,3132	22,8579	TlBiSe ₂	4,3248	22,6248
TlBiTe ₂	4,5828	23,9258	TlBiTe ₂	4,5967	23,6761
TlBiS ₂	4,1499	22,2454	TlBiS ₂	4,1596	22,0686

Çizelge 6.7 : TlSbS₂'nin örgü parametreleri

	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	x
Bizim hesap(GGY-PBE)	4,0553	22,2194	0,2352
Bizim hesap(SOE-GGY-PBE)	4,0504	22,1427	0,2355
Diğer hesap(Hoang ve Mahanti 2008b)(GGY-PBE)	4,013	21,752	

Daha önceden ölçülmüş ve/veya hesaplanmış veriler ile bizim sonuçlarımızın karşılaştırılması TlSbS₂ için Çizelge 6.7, TlSbSe₂ için Çizelge 6.8, TlSbTe₂ için Çizelge 6.9, TlBiS₂ için Çizelge 6.10, TlBiSe₂ için Çizelge 6.11, TlBiTe₂ için Çizelge 6.12'de verilmiştir. TlSbS₂ malzemesi deneysel olarak triklinik yapıda Dickson ve Radtke (1978) ve TlSbSe₂ malzemesi deneysel olarak ortorombik yapıda Wacker ve Buck (1980) tarafından rapor edilmiş olup bizim hesaplamalarımız sadece rombohedral yapı içindir.

Yapmış olduğumuz spin-orbit olmayan ve olan geometrik optimizasyonlar sonucunda TlSbX₂ malzemelerinde a_H örgü parametresi çok değişmemekte, TlBiX₂ malzemelerinde ise SOE'li olanlar SOE'siz olanlara göre % 0,2 - 0,3'lük bir artış göstermektedir. c_H parametrelerinde ise TlSbX₂ spin-orbit etkileşimleri içeren hesaplar spin-orbit etkileşimi içermeyenlere göre % 0,35 - 0,50 oranında azalmıştır. Bu azalma TlBiX₂ malzemelerinde % 0,8 - 1,0 şeklinde gerçekleşmiştir. Tüm malzemelerin a parametreleri, deneysel a parametreleri ile karşılaştırıldığında deneysel parametrelerin hesaplamalardan %1-1,76 gibi bir oranda düşük olduğu, c parametrelerinin TlBiTe₂ hariç tüm malzemelerde deneysel verilerden %3,7'den daha düşük olduğu görülmektedir. TlBiTe₂'de ise bu azalma %7,5 civarındadır. TlBiTe₂'nin c parametresinin deney veriler ile hesaplanan arasındaki yüksek orandaki farklılık diğer hesaplamalarda da görülmektedir (Eremeev ve ark. 2011, Chang ve ark. 2011).

Çizelge 6.8 : TlSbSe₂'nin örgü parametreleri

	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	x
Bizim hesap(GGY-PBE)	4,2257	22,7629	0,2372
Bizim hesap(SOE-GGY-PBE)	4,2249	22,6829	0,2376
Diğer hesap (Hoang ve Mahanti 2008b)(GGY-PBE)	4,178	22,408	
Diğer hesap (Eremeev ve ark. 2011) (GGY-PBE)	4,229	22,598	0,2378

Çizelge 6.9 : TlSbTe₂'nin örgü parametreleri

	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	x
Bizim hesap(GGY-PBE)	4,4976	23,8297	0,2388
Bizim hesap(SOE-GGY-PBE)	4,5004	23,7116	0,2394
Diğer hesap(Hoang ve Mahanti 2008b)(GGY-PBE)	4,438	23,371	
Diğer hesap(Eremeev ve ark. 2011)(GGY-PBE)	4,503	23,624	0,2396
Deney(Kurosaki ve ark. 2004)	4,423	23,300	
Deney(Jafarov ve ark. 2013)	4,3372	23,324	

Çizelge 6.10 : TlBiS₂'nin örgü parametreleri

	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	x
Bizim hesap(GGY-PBE)	4,1499	22,2454	0,2371
Bizim hesap(SOE-GGY-PBE)	4,1596	22,0686	0,2381
Diğer hesap(GGY-PBE)(Hoang ve Mahanti 2008b)	4,096	22,845	
Deney (Özer ve ark. 1996)	4,104	21,93	

Çizelge 6.11 : TlBiSe₂'nin örgü parametreleri

	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	x
Bizim hesap(GGY-PBE)	4,3132	22,8579	0,2390
Bizim hesap(SOE-GGY-PBE)	4,3248	22,6248	0,2402
Diğer hesap(SOE-PBE)(Ding ve ark. 2016)	4,250	22,430	
Diğer Hesap (Eremeev ve ark. 2011)	4,324	22,537	0,2406
Deney (Toubektsis ve Polychroniadis 1987)	4,250	22,050	

Çizelge 6.12 : TlBiTe₂'nin örgü parametreleri

	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	x
Bizim hesap(GGY-PBE)	4,5828	23,9258	0,2407
Bizim hesap(SOE-GGY-PBE)	4,5967	23,6761	0,2422
Diğer hesap(SOE-GGY-PBE)(Chang ve ark. 2011)	4,534	23,512	
Diğer hesap (GGY-PBE) (Eremeev ve ark. 2011)	4,587	23,665	0,2425
Deney (Polychroniadis ve Stoemenos 1982)	4,527	22,118	

6.3 Elektronik Bant Yapıları ve Durum Yoğunlukları

Çalıştığımız malzemelerin elektronik bant yapıları Şekil 6.4’de verilmiş olup PBE ve PBE-SOE olan hesapla karşılaştırma şeklinde verilmiştir. PBE-HSE ve PBE-HSE-SOE hesaplarının karşılaştırması ise Şekil 6.5’tedir. Hesaplamalarda rhombohedral yapı kullanılmıştır.

Şekil 6.4’te gösterilen GGY-PBE hesaplarında bizmut içeren malzemelerin spin-orbit etkileşimleri katılmış olanlarının tamamında bant yapısının önemli miktarda değiştiği görülmektedir. Fakat bu değişimler Bi içeren malzemelerde, Sb içerenlerden daha fazla bulunmuştur. TlBiTe_2 hariç tüm malzemeler doğrudan bant aralığına sahiptir.

Şekil 6.5’de gösterilen hibrit fonksiyonel hesaplarında spin-orbit etkileşimlerinin etkisi TlSbS_2 ve TlSbSe_2 malzemeleri hariç gözlenmektedir. TlSbS_2 ve TlSbSe_2 malzemelerinde spin-orbit etkileşimlerinin katkısı çok az miktardadır.

Malzemelerimizin spin-orbit etkileşimi olan ve olmayan bant aralıkları Çizelge 6.13’te mevcut deneyler ile birlikte verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere deneysel bant aralıkları bildiğimiz kadarıyla sadece TlSbTe_2 , TlBiS_2 ve TlBiSe_2 için ölçülmüştür. YFK kapsamında gerek yerel yoğunluk yaklaşımı gerekse genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı bant aralıklarını deneysel değerlere göre daha düşük hesaplamaktadır (Perdew ve ark. 2017). PBE hesaplarında elde ettiğimiz bant aralıkları deneysel sonuçlara şaşılacak şekilde yakın ya da biraz yüksek çıkmıştır. Orbital hareketi ile spin hareketinin etkisini (SOE) dikkate alarak yaptığımız hesaplarda ise bu sefer sonuçlar deneyden çok daha düşük ve hatta bant aralığı sıfıra yakın olacak şekilde çıkmıştır. Benzer davranış Bi_2Se_3 malzemesinde de gözlenmiştir (Lawal ve ark. 2017). Buradaki uyumsuzluk YFK’nda kullandığımız ve yaklaşık olarak hesaplayabildiğimiz değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneliinden kaynaklanmaktadır. Biz de yerel ya da yarı-yerel değiş-tokuş etkileşmesi ile Hartree-Fock değiş-tokuş etkileşmesinin oransal bir karışımını kullanan hibrit fonksiyoneller kullanarak hem SOE’siz hem de SOE’li hesaplar yaptık. Bu yaklaşım GW yaklaşımına göre daha az hesaplama gücü gerektirmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlarda SOE’siz hesaplar düz PBE hesaplarından 2-3 katı fazla çıkmıştır. Ancak SOE’li hesaplar TlSbTe_2 (deney 0,17 eV PBE-HSE-SOE hesabımız 0,16 eV) ve TlBiS_2 (deney 0,4 eV PBE-HSE-SOE

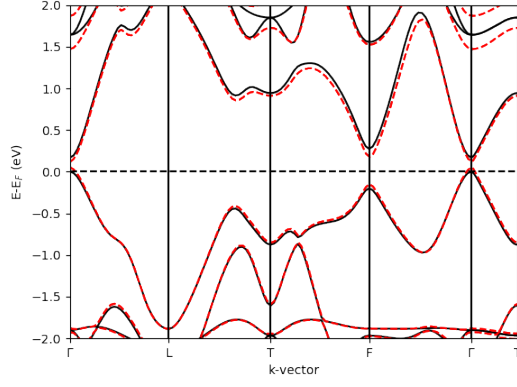
hesabımız 0,45 eV) için deneyler ile mükemmel uyumlu çıkmıştır. TlBiSe₂ ise (deney ~0,2-0,28-0,35 eV PBE-HSE-SOE hesabımız 0,11 eV) deneye göre daha düşük elde edilmiştir. Spin-orbit etkileşmesi bant ayrışmasına sebep olduğu için malzemelerin termoelektrik özelliklerini etkilemektedir ve elde ettiğimiz elektronik bant yapısı hesaplarından da görüldüğü üzere SOE, çalıştığımız malzemelerde özellikle tellür ve bizmut içerenlerde oldukça önemlidir.

Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11’de toplam durum yoğunlukları ve kısmi durum yoğunlukları verilmiştir. Kısmi durum yoğunluklarına bakılarak atomların orbitallerinden gelen katkıların toplam durum yoğunluğuna etkisi görülmektedir.

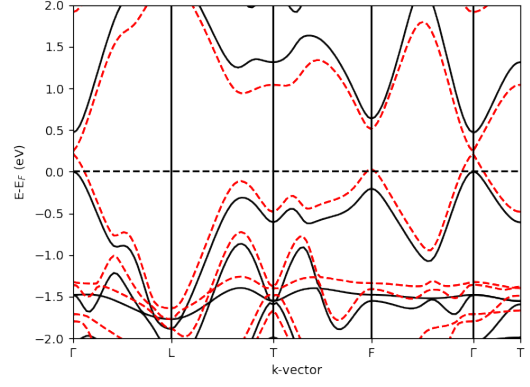
TlSbS₂ malzemesi için, Fermi enerjisi yakınlarındaki değerlik bantına S-p katkısı -5 ten 0 eV’a kadarki bölgededir. Tl-s, Tl-p ve Sb-s durumları yaklaşık olarak eşit katkı sağlamaktadır. TlSbSe₂ malzemesinde, değerlik bantına katkı Se-p’den -5 ten 0 eV civarındadır. Tl ve Sb’den gelen katkılar yaklaşık olarak eşittir. İletim bantına ise tüm atomların p orbitallerinden katkı gelmektedir. TlSbTe₂ malzemesinde, değerlik bantına Te-p, Sb-s ve az miktarda Tl-s durumları katkıda bulunmaktadır. İletim bantına ise tüm atomların p orbitalleri etki etmektedir. TlBiS₂ malzemesi için, S-p durumları değerlik bantına maksimum katkı sağlayan orbitaldir. Özellikle TlBiS₂’nin DOS’unda fermi enerji seviyesi yakınındaki dik dağılımlar dikkat çekmektedir. Bu bölgedeki dik dağılımlar iyi bir Seebeck katsayısı elde edilebileceği anlamına gelebilir (Yang ve ark. 2018). TlBiSe₂’de değerlik bantına en fazla katkı Se-p’den gelmektedir. İletim bantlarında ise daha çok atomların p orbitallerinden katkı geldiği görülmektedir. TlBiTe₂ malzemesinde, Fermi enerjisi yakınlarındaki değerlik bantın Te-p katkısı -4 ile 0 eV arasındadır. İletim bantında en fazla Bi-p katkı olup az miktarda da Tl-p ve Te-p’den katkı gelmektedir.

6.4 Termoelektrik Özellikler

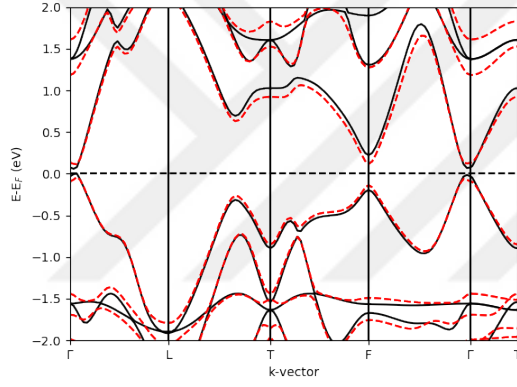
TlXY₂, kalkojenit ailesinin $A^{III}B^VX_2^{VI}$ grubundan olan üçlü bir yarıiletkenidir. Bu gruba ait elementlerin oluşturduğu üçlü bileşikler; kimyasal yapı, elektronik ve optik özellikler bakımından çeşitlilik gösterirler. Bu çalışmamızda, TlXY₂ malzemelerinin ab-initio hesaplamalarıyla termoelektrik özelliklerini inceledik.



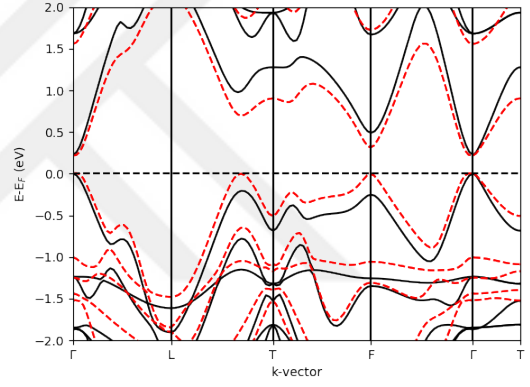
(a) TlSbS₂



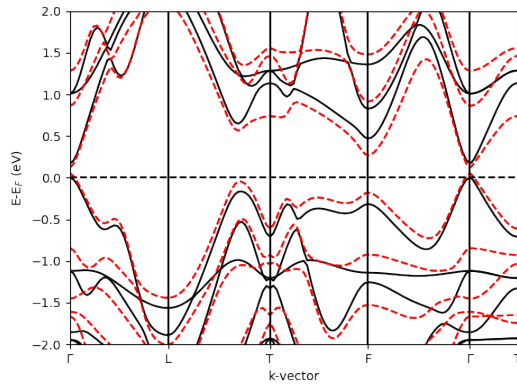
(b) TlBiS₂



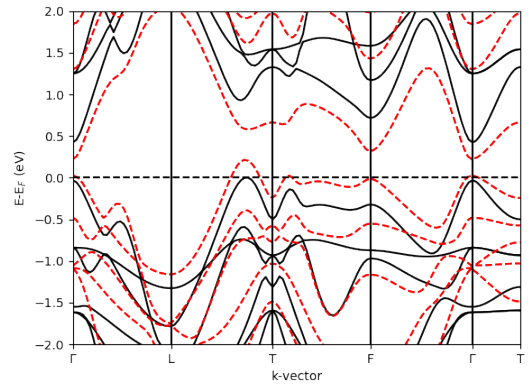
(c) TlSbSe₂



(d) TlBiSe₂

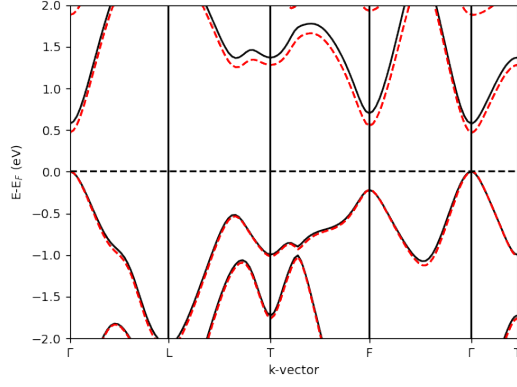


(e) TlSbTe₂

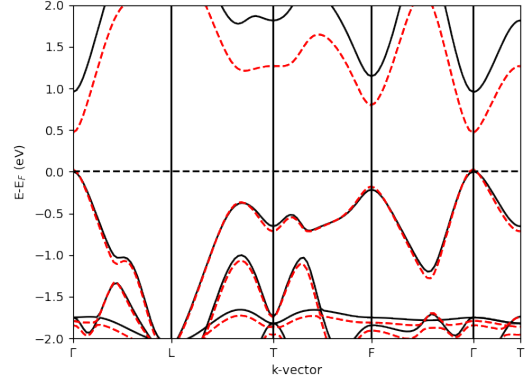


(f) TlBiTe₂

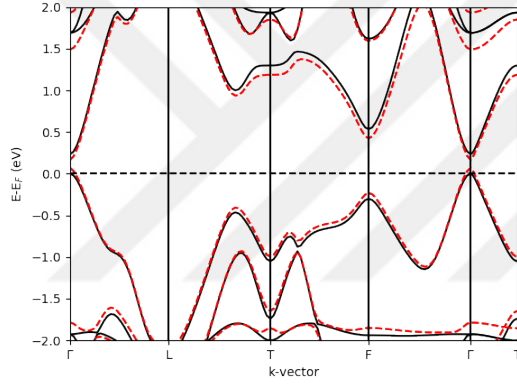
Şekil 6.4 : Çalıştığımız malzemelerin elektronik bant yapıları / PBE(düz çizgiler) ve PBE-SOE (kesikli çizgiler)



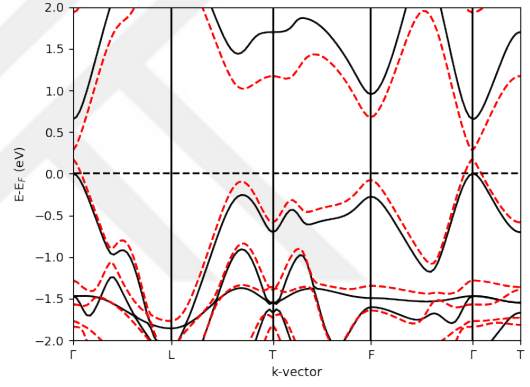
(a) TlSbS₂



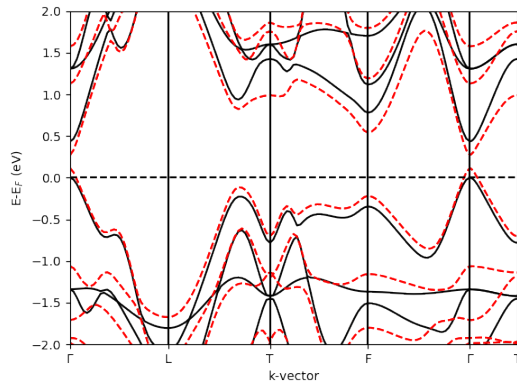
(b) TlBiS₂



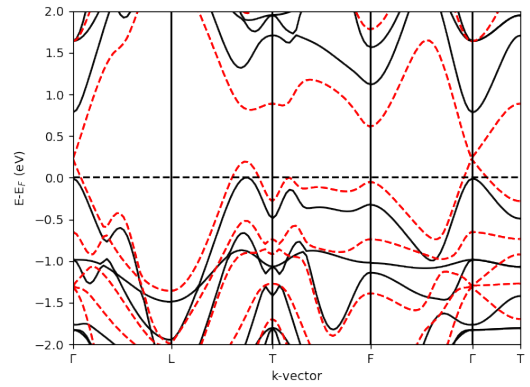
(c) TlSbSe₂



(d) TlBiSe₂

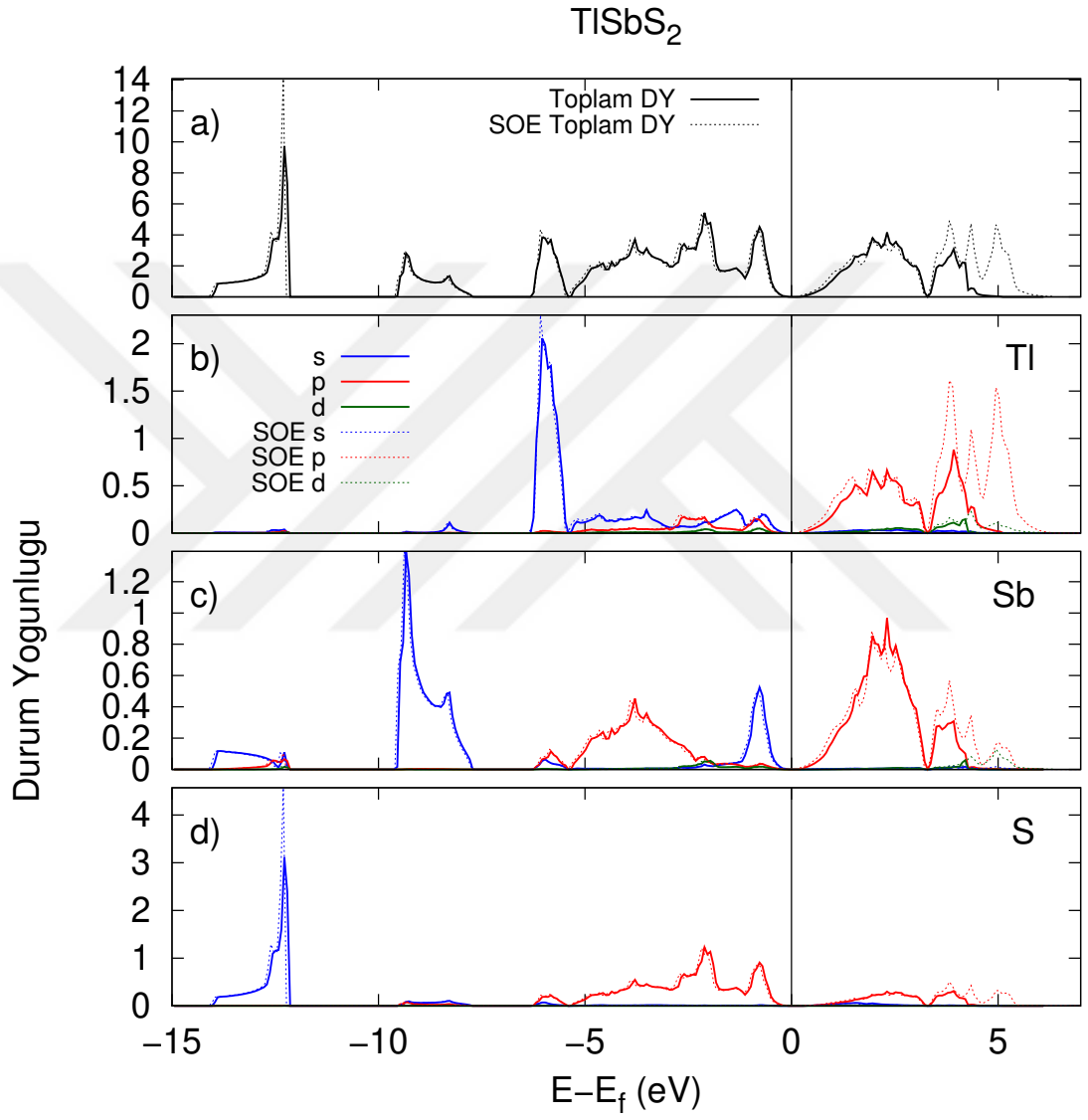


(e) TlSbTe₂

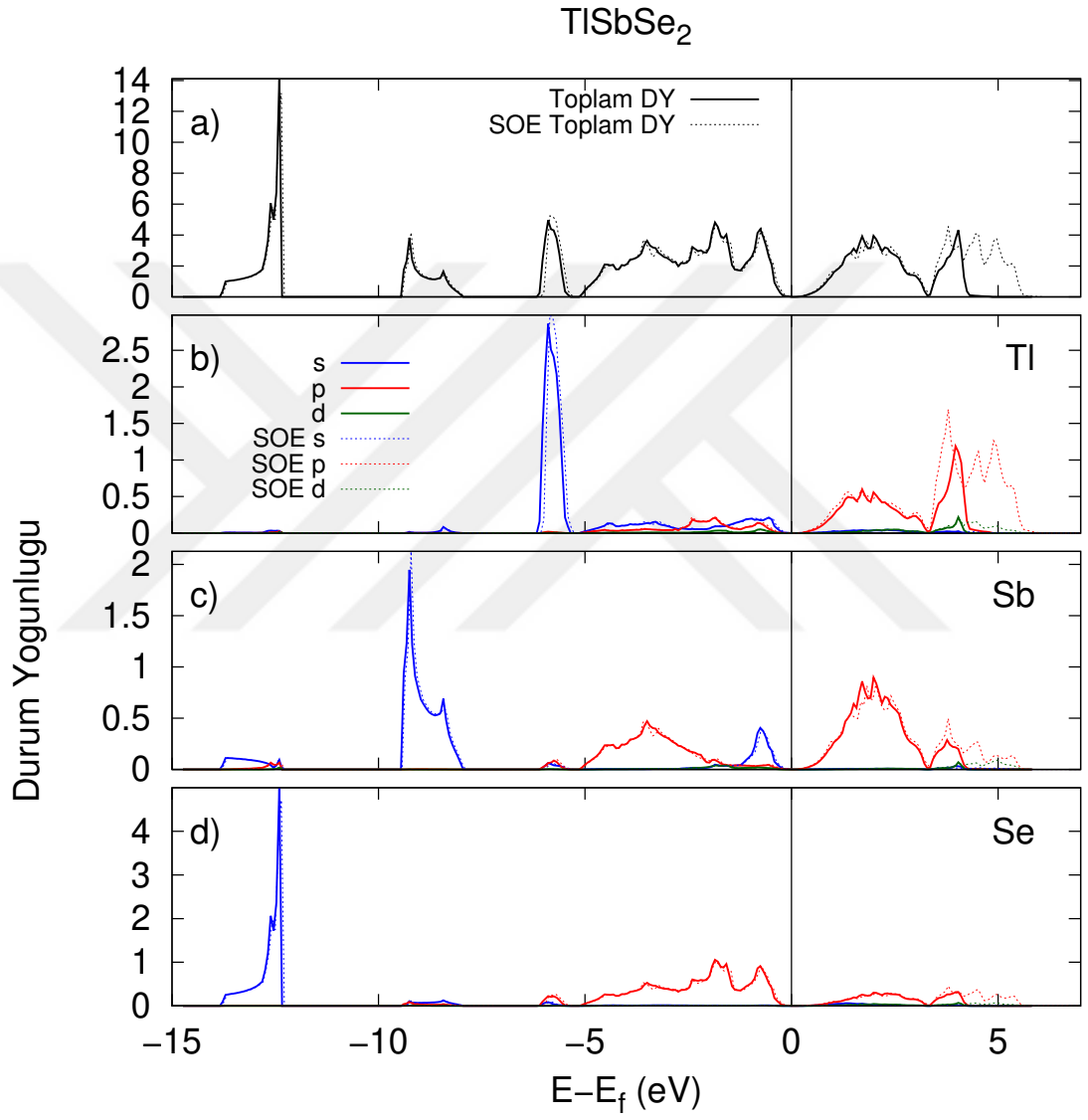


(f) TlBiTe₂

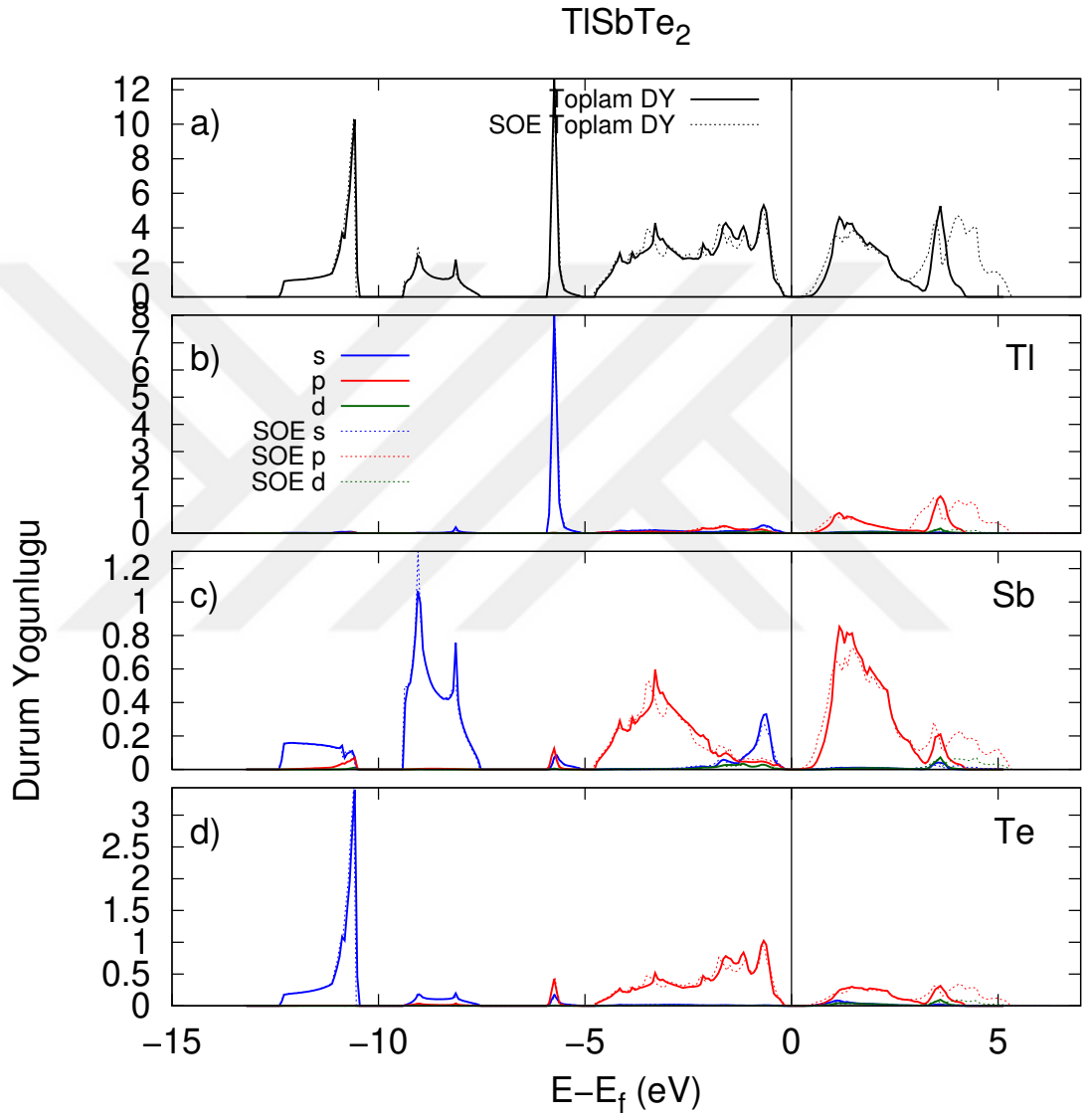
Şekil 6.5 : Çalıştığımız malzemelerin elektronik bant yapıları / PBE-HSE(düz çizgiler) ve PBE-HSE-SOE(kesikli çizgiler)



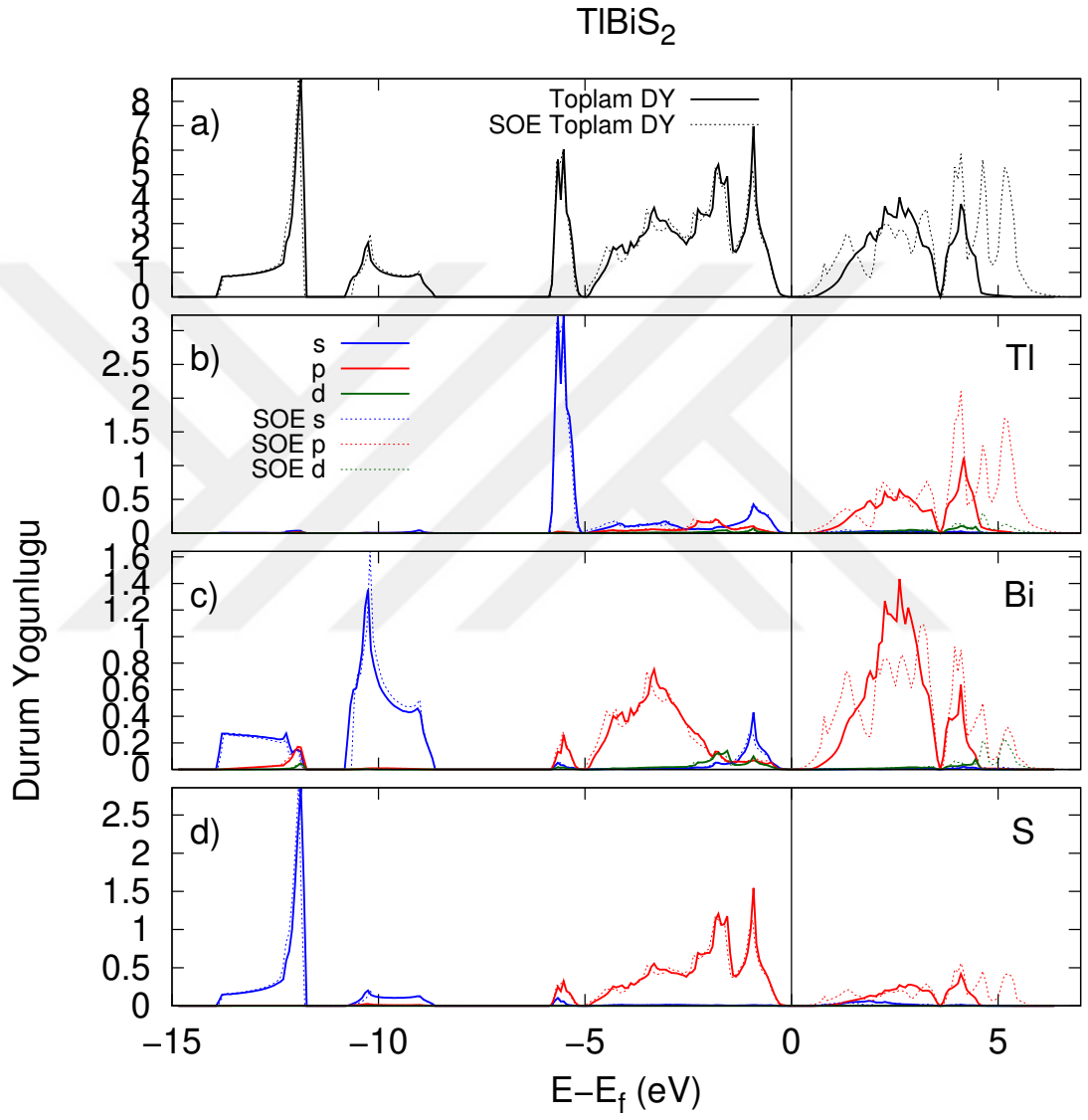
Şekil 6.6 : TiSbS_2 'nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



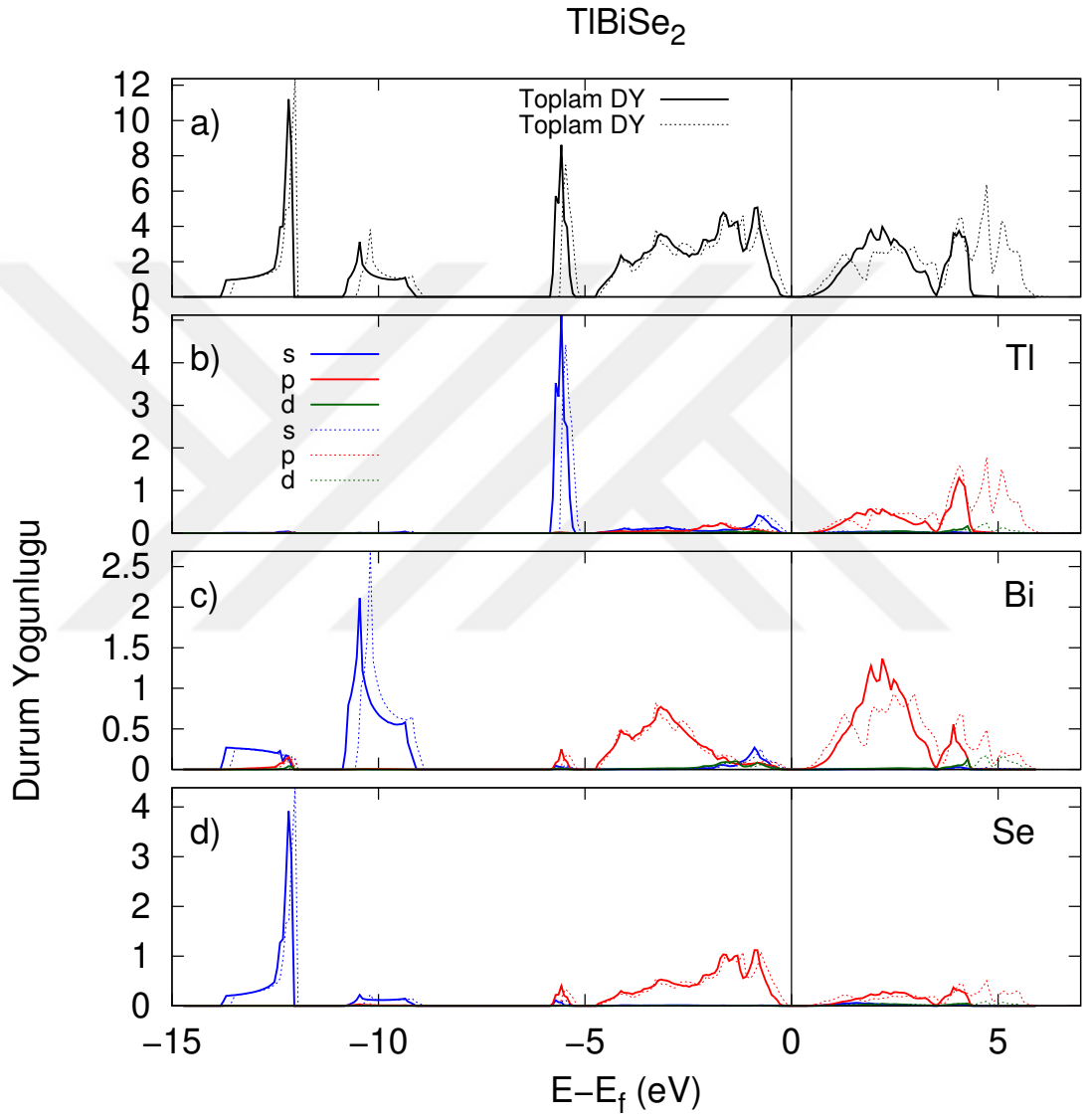
Şekil 6.7 : TlSbSe_2 'nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



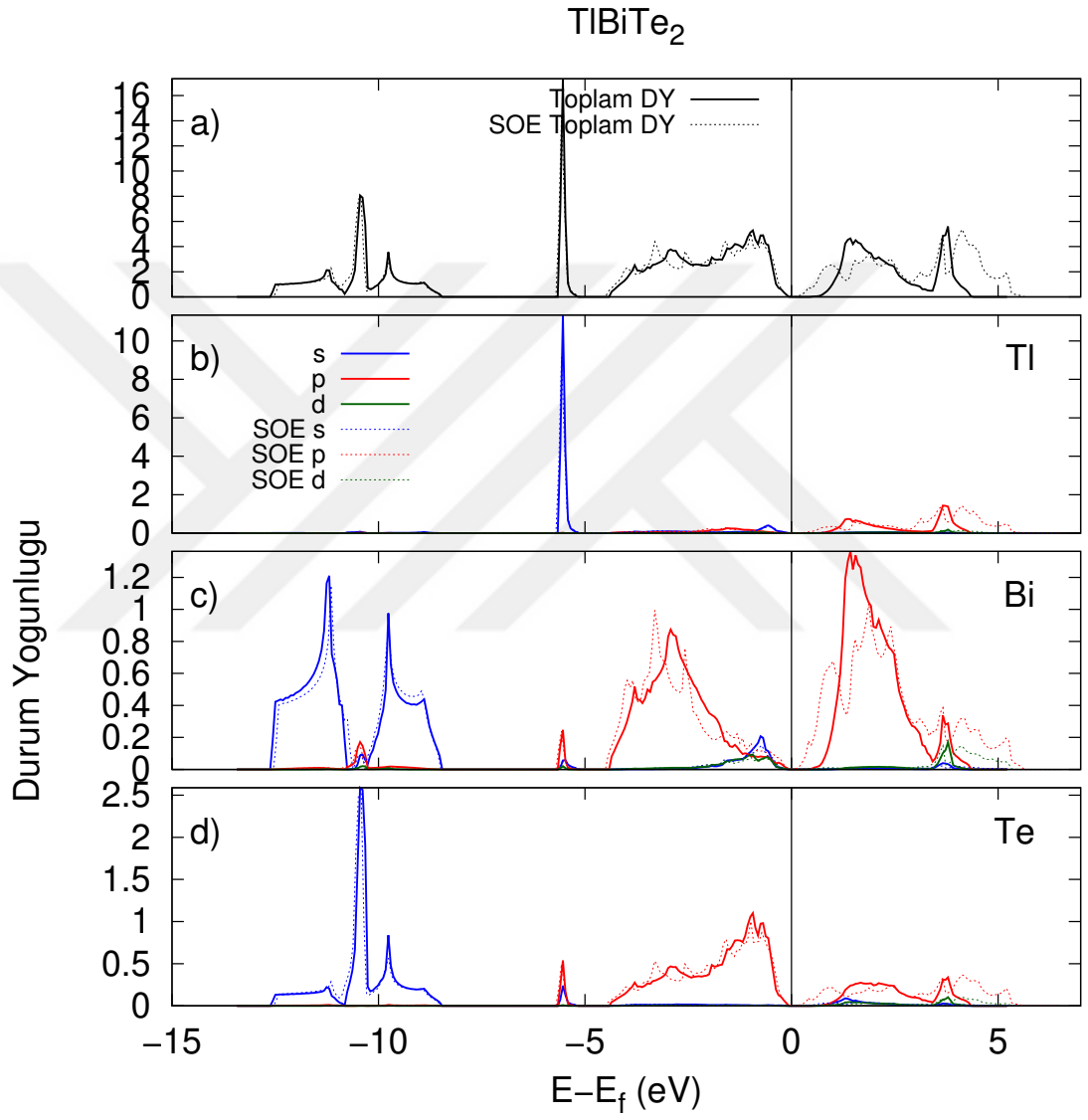
Şekil 6.8 : TlSbTe_2 'nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 6.9 : TlBiS_2 'nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 6.10 : TlBiSe_2 'nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 6.11 : TlBiTe_2 'nin toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Çizelge 6.13 : Malzemelerin spin-orbit etkileşimli ve spin-orbit etkileşimsiz bant aralıkları

Malzeme		PBE/PBE-SOE	PBE-HSE/PBE-HSE-SOE
TlSbS ₂	Bu çalışmada	0,17/0,07	0,58/0,47
TlSbSe ₂	Bu çalışmada	0,06/0,15	0,24/ 0,10
TlSbTe ₂	Bu çalışmada	0,17/0,07	0,44/0,16
	Deney(Deger ve ark. 2015)		0,17
TlBiS ₂	Bu çalışmada	0,47/0,03	0,96/0,45
	Deney(Madelung 2004)		0,4
	Deney(Sato ve ark. 2011)		0,4
TlBiSe ₂	Bu çalışmada	0,23/0,21	0,65/0,11
	Deney(Madelung 2004)		0,28
	Deney(Sato ve ark. 2010)		0,35
	Deney(Chen ve ark. 2010)		~ 0,2
TlBiTe ₂	Bu çalışmada	0,43/0,01	0,78/0,02
	Deney(Chen ve ark. 2010)		~ -0,02

Termoelektrik özellikleri belirlenen bu malzemelerin çeşitli alanlarda kullanıma uygunluğunu tartıştık.

6.4.1 Seebeck Katsayısı

Şekil 6.12 ve Şekil 6.13 de n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyona göre malzemelerin Seebeck katsayıları 300-800K aralığında verilmiştir. Konsantrasyon değerinin artışı ile Seebeck katsayılarının giderek azalmaktadır. 1×10^{20} 'den daha düşük konsantrasyonlarda TlSbSe₂ malzemesi hariç tüm n-tipi ve p-tipi malzemeler için spin-orbit etkileşimleri olan hesaplarda, olmayanlara göre Seebeck katsayılarının azaldığı görülmüştür. TlSbTe₂ ve TlBiTe₂ malzemeleri hariç tüm spin-orbitli ve spin-orbitli olmayan hesaplarda artan konsantrasyonla Seebeck katsayıları birbirine yaklaşmıştır. TlSbTe₂ ve TlBiTe₂ malzemelerinin Seebeck değerlerinde küçük farklılıklar mevcuttur.

6.4.2 Elektriksel İletkenlik

Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 de malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektriksel iletkenlikleri verilmiştir. Tüm malzemelerimizde taşıyıcı konsantrasyon arttıkça elektriksel iletkenlik de artmaktadır. TlSbS₂ ve TlSbSe₂ malzemelerinde spin-orbit etkileşimleri her iki tip malzeme için de elektriksel iletkenliği çok etkilememiştir. TlSbTe₂, TlBiS₂, TlBiSe₂, TlBiTe₂

malzemelerinin p-tipi taşıyıcılarında spin-orbit etkileşimleri elektriksel iletkenliği etkilemezken n-tipinde etkilemiştir. Taşıyıcı konsantrasyonda 10^{19} cm^{-3} 'ten 10^{22} cm^{-3} 'e doğru gidildikçe yaklaşık olarak n-tipi TlSbTe₂ malzemesinde spin-orbit etkileşimleri elektriksel iletkenliği %25, n-tipi TlBiS₂ malzemesinde %25, n-tipi TlBiSe₂ malzemesinde %35, n-tipi TlBiTe₂ malzemesinde ise yarı yarıya azaltmıştır. TlBiTe₂ malzemesinde elektriksel iletkenlikte ciddi şekilde azalma olduğu dikkat çekmektedir.

6.4.3 Elektronik Termal İletkenlik

Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 de malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektronik termal iletkenlikleri verilmiştir. Tüm malzemelerimizde yükselen sıcaklık ve konsantrasyon değerleriyle elektronik termal iletkenlik artmaktadır. TlBiS₂, TlBiSe₂, TlBiTe₂ malzemeleri hariç tüm malzemelerimizde spin-orbit etkileşimleri elektronik termal iletkenliği çok değiştirmemiştir. n-tipi TlBiS₂'de spin-orbit etkileşimleri katılınca elektronik termal iletkenlik yaklaşık %35, TlBiSe₂'de yaklaşık %35, TlBiTe₂'de yaklaşık %50 oranında azalmaktadır.

6.4.4 Güç Faktörü

Şekil 6.18 ve Şekil 6.19 de malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre güç faktörleri verilmiştir. Yükselen sıcaklıkla birlikte güç faktörü değerleri tüm malzemelerimizde artmıştır. Spin-orbit etkileşimsiz hesaplarda TlBiTe₂ malzemesi hariç tüm malzemelerin güç faktörü taşıyıcı konsantrasyon grafikleri incelendiğinde p-tipi olan grafiklerdeki güç faktörlerinin genellikle daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Spin-orbit etkileşimsiz hesaplarda TlSbTe₂ ve TlBiTe₂ malzemelerinin n-tipi ya da p-tipi taşıyıcılarının olması güç faktörünü etkilememiştir. Taşıyıcı konsantrasyondaki artış belli bir değere kadar güç faktöründe artışa sebep olurken belli bir değerden sonra güç faktöründe azalmaya sebep olmuştur. Spin-orbit etkileşimleri TlSbS₂, TlSbSe₂ malzemelerinin güç faktörlerini çok etkilememiştir. TlSbTe₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipinde spin-orbit etkileşimleri güç faktörü değerini azaltmıştır. p-tipi TlBiS₂, TlBiSe₂ malzemelerinde spin-orbit etkileşimleri güç faktörünü az miktarda arttırırken, n-tipinde bir miktar azaltmaktadır.

TlBiTe₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipinde spin-orbit etkileşmeleri güç faktörünü azaltırken, bu azalma n-tipinde daha fazladır.

6.4.5 ZT Değeri

Bazakutsa ve ark. (1979) yapmış oldukları çalışmada iki grup malzemenin örgü termal iletkenliklerini 300K sıcaklıkta ölçmüşlerdir. TlSbS₂ için 1,10 W/mK, TlSbSe₂ için 0,94 W/mK, TlSbTe₂ için 0,88 W/mK, TlBiS₂ için 1,20 W/mK, TlBiSe₂ için 1,05 W/mK, TlBiTe₂ için 1,00 W/mK bulmuşlardır. Örgü termal iletkenliği bir çok malzemede $\kappa_l \sim \frac{1}{T}$ ile azalmaktadır. Ding ve ark. (2016) yapmış oldukları hesaplamalarda κ_l değerini fonon boltzmann taşınım denklemini çözerek elde etmiştir. 300K'de bulunduğu değer 0,84 W/mK olup bu değer Bazakutsa'nın makalesinde ölçülen değer 1,05 W/mK değerine oldukça yakındır. Bizde Ding'in 300'den 800K'e kadar elde ettiği değerleri $\kappa_l = \gamma T^\beta$ fonksiyonuna fit ettik. $\gamma=205,07$, $\beta= -0,964$ olarak bulduk. Bu parametreleri kullanarak her malzemenin 300K'deki değerlerini başlangıç alıp 300K-800K arası örgü termal iletkenlikleri hesaplayıp ZT öngörüsü için kullandık.

Mitsas ve ark. (1993) üretmiş oldukları bulk tek kristal TlBiSe₂ malzemesini büyütmüşler, elektriksel ve kızılötesi ölçümler yapmışlardır. Taşıyıcı konsantrasyonu $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 'den $8,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 'e kadar değişen altı farklı örnekte ölçümler yapmış olup serbest taşıyıcı saçılma frekanslarını ($\gamma_p = \frac{1}{\tau}$) rapor etmişlerdir. Bu rapor edilen saçılma frekanslarından serbest taşıyıcı gevşeme zamanlarını elde ettik ve ortalama olarak ZT hesaplarında $3,3 \times 10^{-14} \text{ s}$ gevşeme zamanı değerini kullandık. Ayrıca Segawa, TlBiSe₂ tek kristalleri için $4,31 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ konsantrasyonda ve 300K'de direnç değerini yaklaşık $710 \mu\Omega \text{ cm}$ ölçmüştür (Segawa 2015). Aynı sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyon değerinde bizim hesaplamış olduğumuz $\frac{\sigma}{\tau}$ değeri $4,82 \times 10^{18} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup buradan τ değerini yaklaşık olarak $2,92 \times 10^{-14} \text{ s}$ olarak bulmaktayız. Bu sonuç Mitsas ve ark. (1993)'in sonuçları ile uyumludur.

Sabit gevşeme zamanını yukarıda belirtildiği gibi $\tau = 3,3 \times 10^{-14} \text{ s}$ olarak hesapladığımız ZT değerleri Şekil 6.20 ve Şekil 6.21 de çalıştığımız altı malzeme için verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda aynı konsantrasyon değerlerinde, ZT değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, ZT değerlerinin spin-orbit etkileşmesi olmayan hesaplarda p-tipi taşıyıcılarda 3 değerinin üzerine, n-tipi

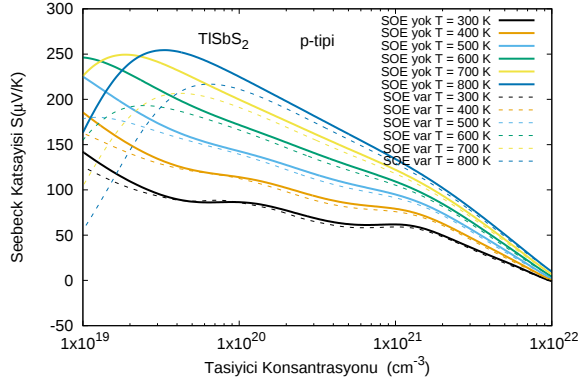
Çizelge 6.14 : 600K’de malzemelerde elde edilen en büyük ZT değerleri ve o değere ait taşıyıcı konsantrasyonları (cm^{-3}).

Malzeme	Taşı. tipi	PBE		PBE-SOE	
		ZT	Taşıyıcı Kon.	ZT	Taşıyıcı Kon.
TlSbS ₂	p-tipi	0,9	$2,9 \times 10^{19}$	0,8	$8,0 \times 10^{19}$
	n-tipi	1,3	$2,0 \times 10^{19}$	1,1	$2,9 \times 10^{19}$
TlSbSe ₂	p-tipi	0,9	$5,0 \times 10^{19}$	1,2	$6,9 \times 10^{19}$
	n-tipi	0,7	$3,1 \times 10^{19}$	1,1	$3,6 \times 10^{19}$
TlSbTe ₂	p-tipi	2,1	$2,6 \times 10^{19}$	2,0	$5,2 \times 10^{19}$
	n-tipi	0,7	$1,0 \times 10^{19}$	1,0	$3,7 \times 10^{19}$
TlBiS ₂	p-tipi	1,1	$1,6 \times 10^{19}$	1,1	$8,5 \times 10^{19}$
	n-tipi	1,0	$1,1 \times 10^{19}$	0,5	$6,5 \times 10^{19}$
Makas op.	p-tipi			1,1	$7,1 \times 10^{19}$
Makas op.	n-tipi			0,6	$6,8 \times 10^{18}$
TlBiSe ₂	p-tipi	1,5	$4,0 \times 10^{19}$	2,5	$5,7 \times 10^{19}$
	n-tipi	0,7	$7,0 \times 10^{18}$	0,9	$3,7 \times 10^{19}$
TlBiTe ₂	p-tipi	2,9	$1,6 \times 10^{19}$	0,7	$1,3 \times 10^{20}$
	n-tipi	0,8	$5,4 \times 10^{18}$	0,6	$1,0 \times 10^{20}$

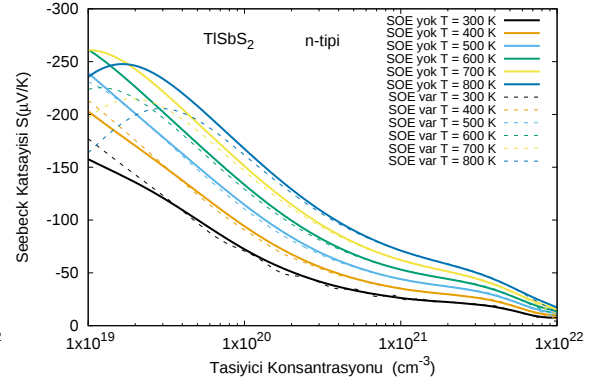
taşıyıcılarda ise 1,8 değerine kadar ulaştığı görülmektedir. Spin-orbit etkileşimli olan ve olmayan hesaplar karşılaştırıldığında ise p-tipi TlBiSe₂ ve TlBiTe₂ malzemelerinde ZT değerlerindeki değişimlerin fazla olduğu görülmektedir. TlSbSe₂ ve TlBiSe₂ malzemelerinde spin-orbit etkileşimleri ile ZT değerinin arttığı görülmektedir. Genel olarak spin-orbit etkileşmesi dikkate alındığında $ZT > 1,5$ değerine $T > 500\text{K}$ sıcaklıklarında TlSbTe₂ ve TlBiSe₂ malzemelerinin ulaştığı görülmektedir. Çizelge 6.14’te ise malzemelerin 600K’de ulaştığı en yüksek ZT değerleri ve buna bağlı taşıyıcı konsantrasyonları verilmiştir. TlBiS₂ malzemesi için ayrıca uygulanan makas operatörü Kısım 6.4.6’da tartışılmıştır.

6.4.6 TlBiS₂ için makas operatörü kullanımının termoelektrik özelliklerine etkisi

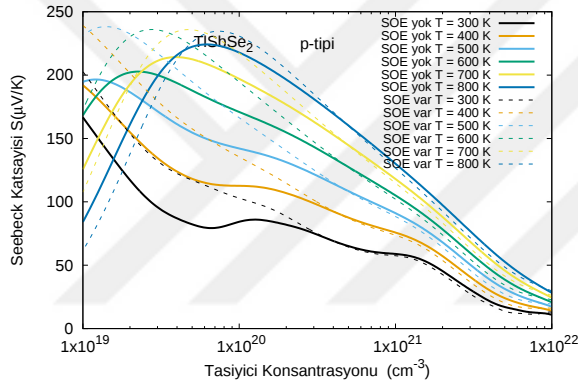
YFK-GGY kapsamında PBE fonksiyoneli ve hibrit fonksiyoneli ile spin-orbit etkileşmesi dikkate alarak ve almayarak yapmış olduğumuz bant yapısı hesaplarından elde ettiğimiz bant aralıkları Çizelge 6.13’de sunulmuştu. Deneysel olarak TlSbTe₂, TlBiSe₂ ve TlBiTe₂ için rapor edilen bant aralıkları ile bizim SOE’li olarak elde ettiğimiz değerler kabul edilebilir derecede yakınlık göstermektedir. Ancak TlBiS₂



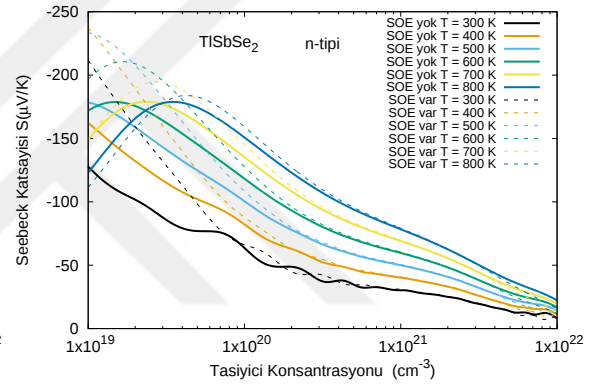
(a) TlSbS₂



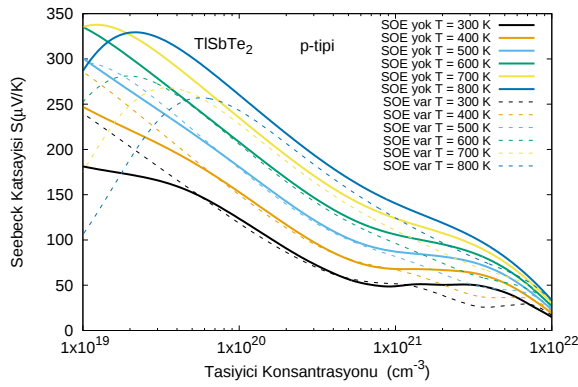
(b) TlSbS₂



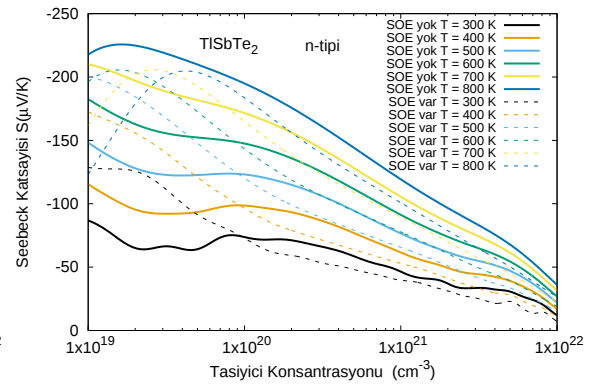
(c) TlSbSe₂



(d) TlSbSe₂

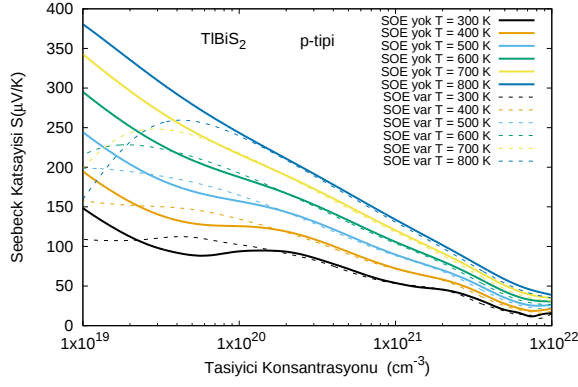


(e) TlSbTe₂

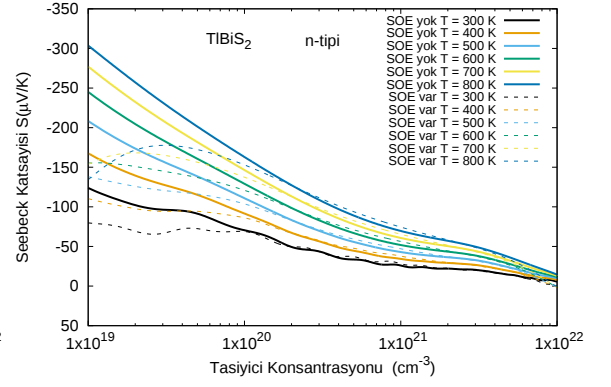


(f) TlSbTe₂

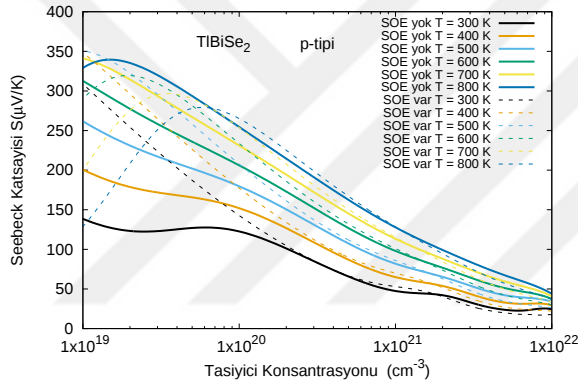
Şekil 6.12 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre Seebeck katsayıları



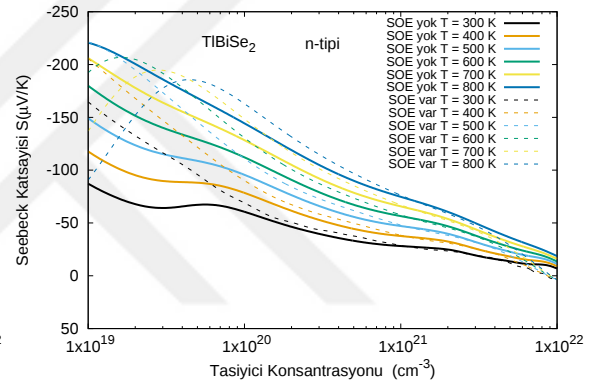
(a) TlBiS₂



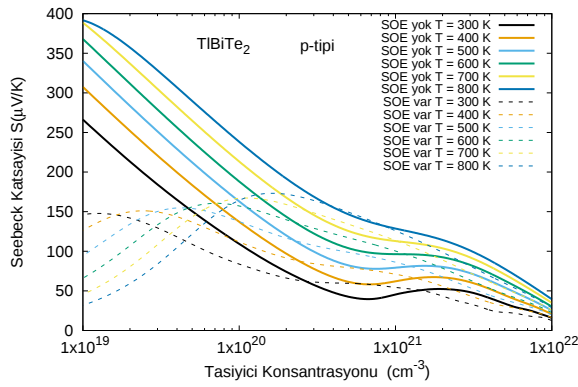
(b) TlBiS₂



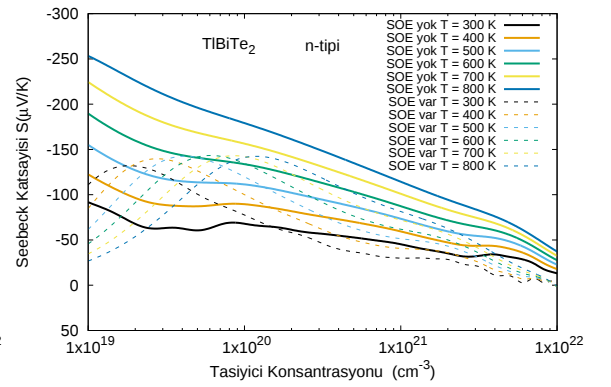
(c) TlBiSe₂



(d) TlBiSe₂

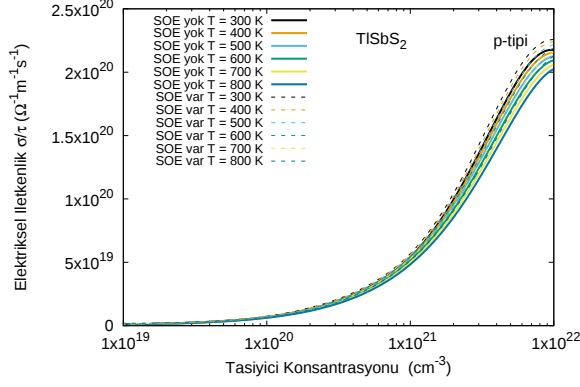


(e) TlBiTe₂

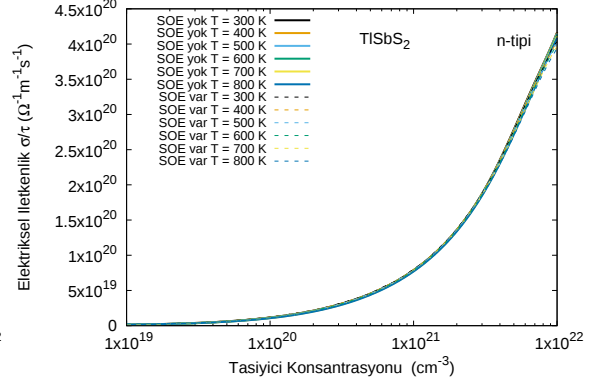


(f) TlBiTe₂

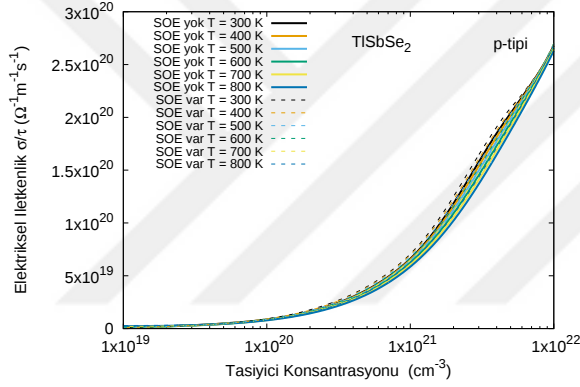
Şekil 6.13 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre Seebeck katsayıları



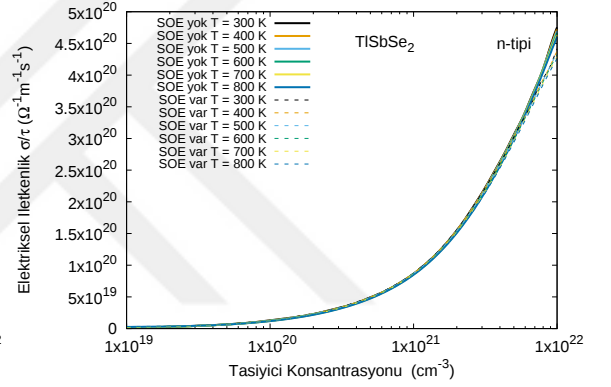
(a) TlSbS₂



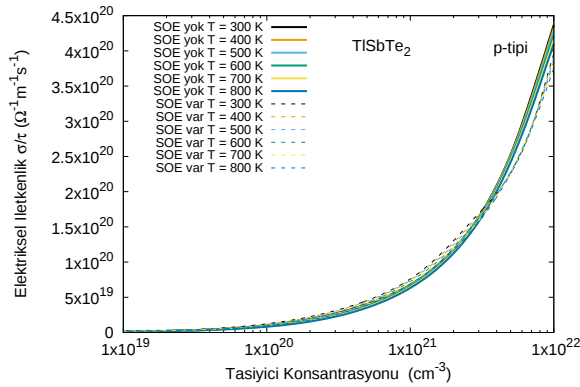
(b) TlSbS₂



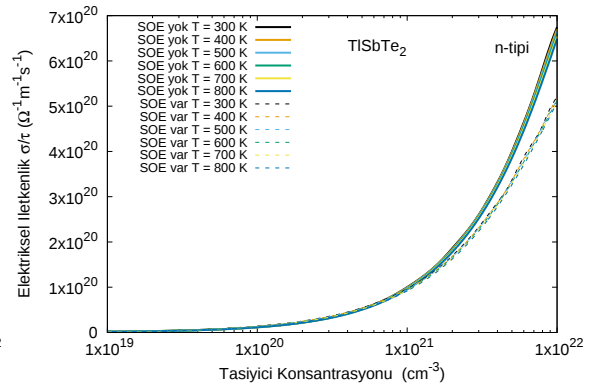
(c) TlSbSe₂



(d) TlSbSe₂

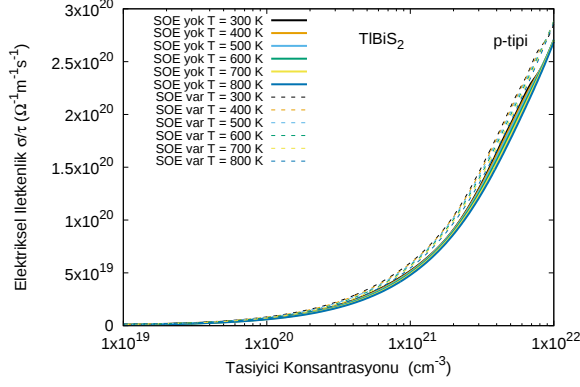


(e) TlSbTe₂

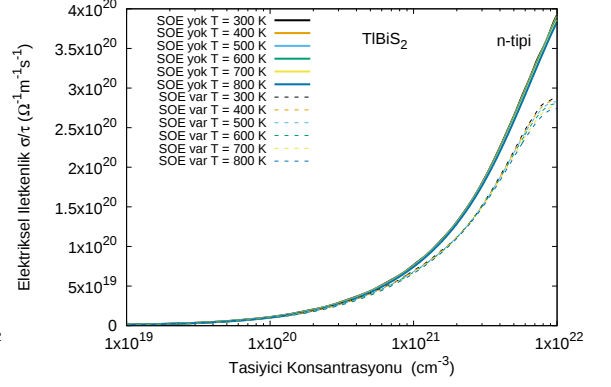


(f) TlSbTe₂

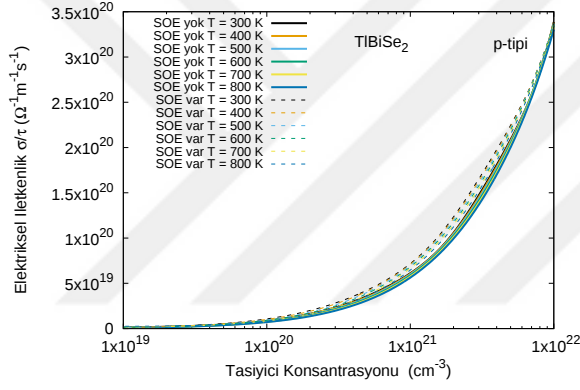
Şekil 6.14 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektriksel iletkenlikleri



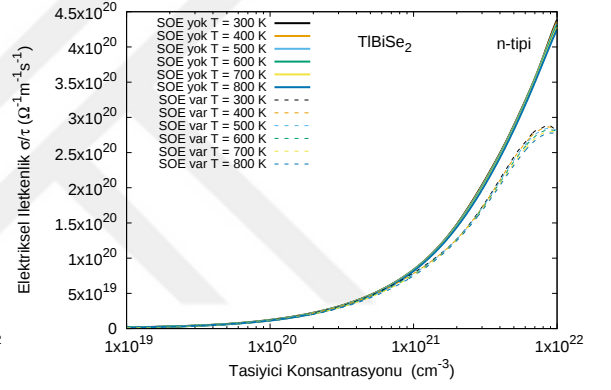
(a) TlBiS₂



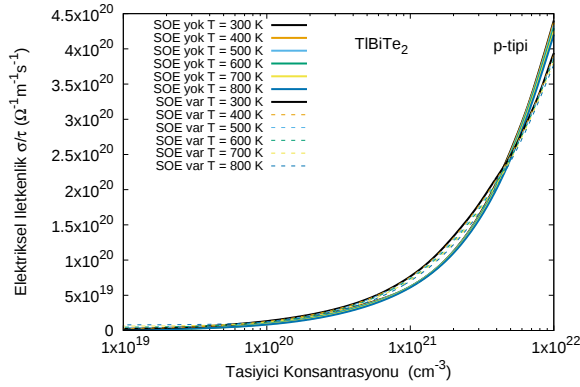
(b) TlBiS₂



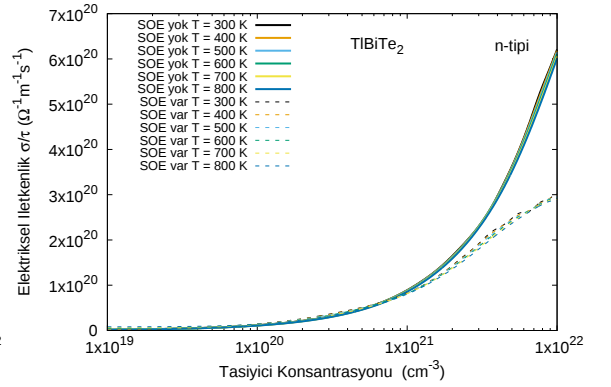
(c) TlBiSe₂



(d) TlBiSe₂

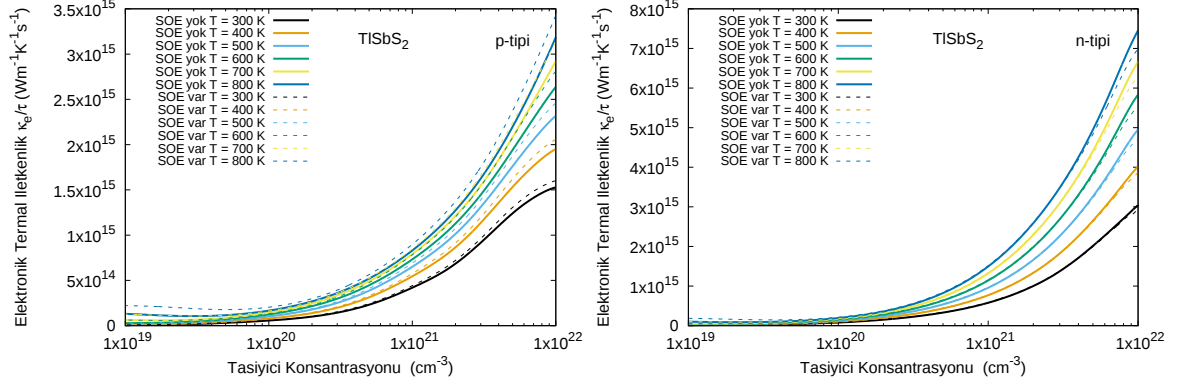


(e) TlBiTe₂



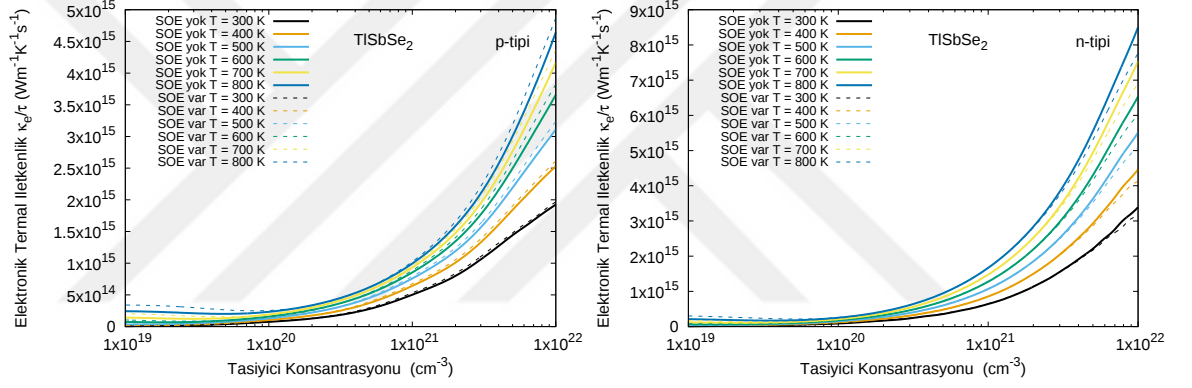
(f) TlBiTe₂

Şekil 6.15 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektriksel iletkenlikleri



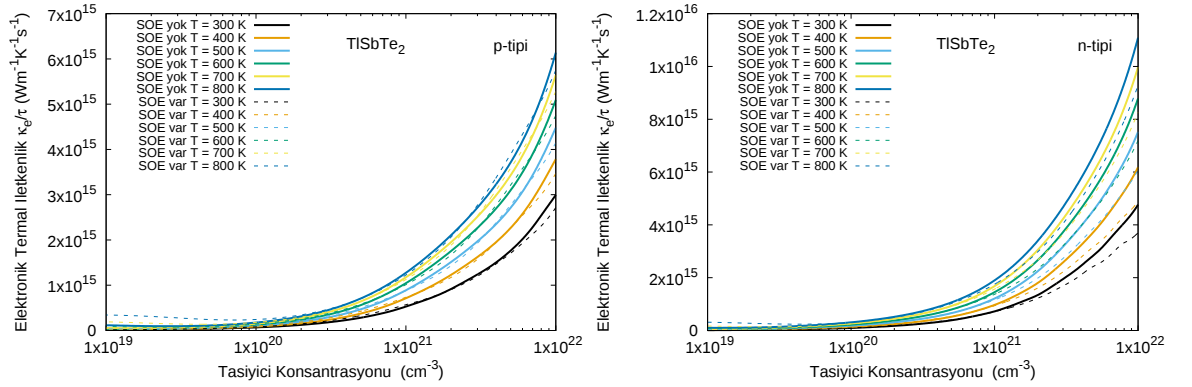
(a) TlSbS₂

(b) TlSbS₂



(c) TlSbSe₂

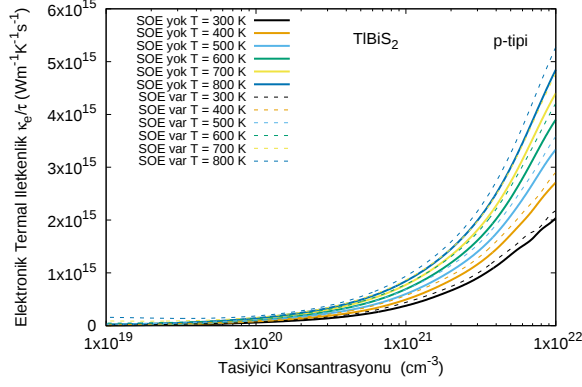
(d) TlSbSe₂



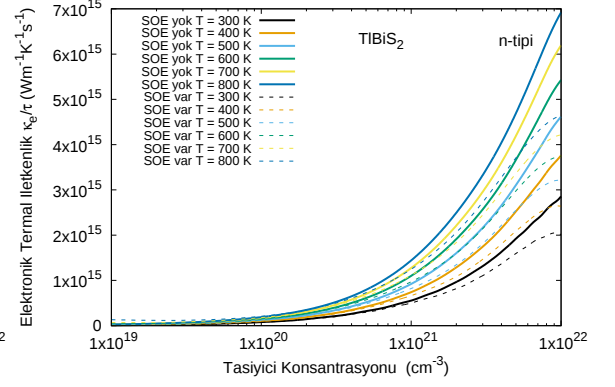
(e) TlSbTe₂

(f) TlSbTe₂

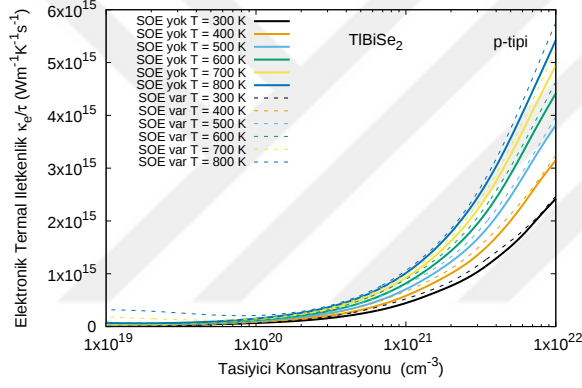
Şekil 6.16 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektronik termal iletkenlikleri



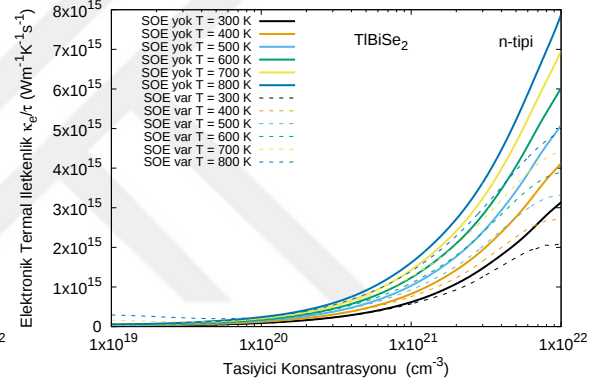
(a) TlBiS₂



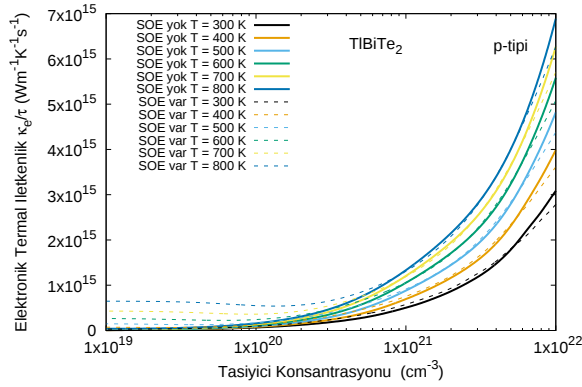
(b) TlBiS₂



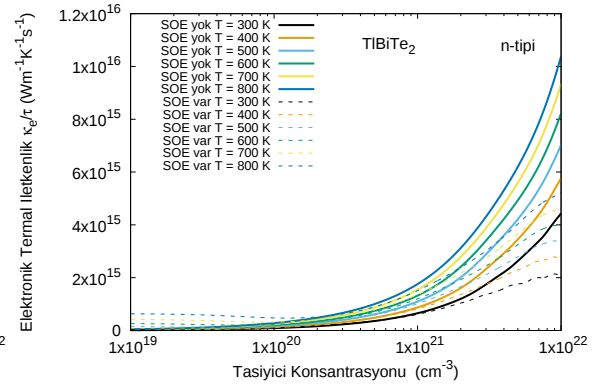
(c) TlBiSe₂



(d) TlBiSe₂

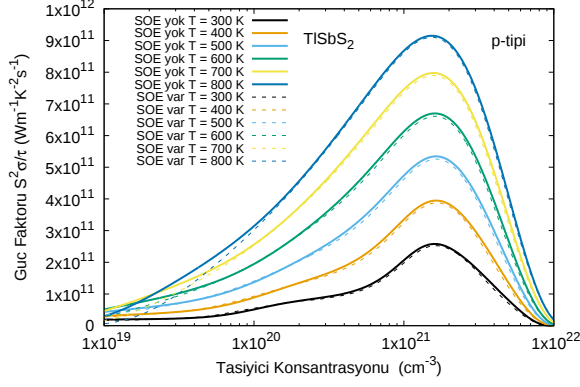


(e) TlBiTe₂

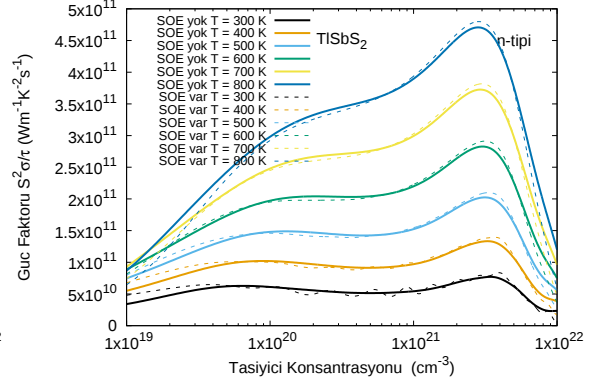


(f) TlBiTe₂

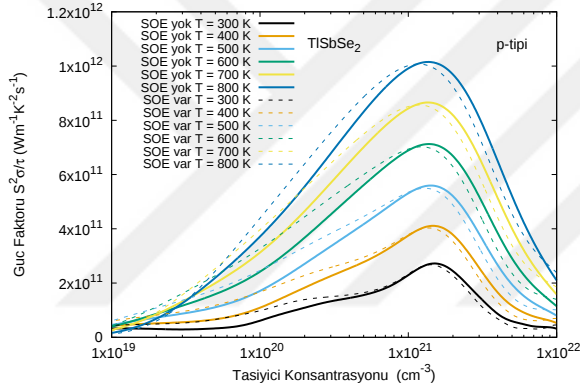
Şekil 6.17 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre elektronik termal iletkenlikleri



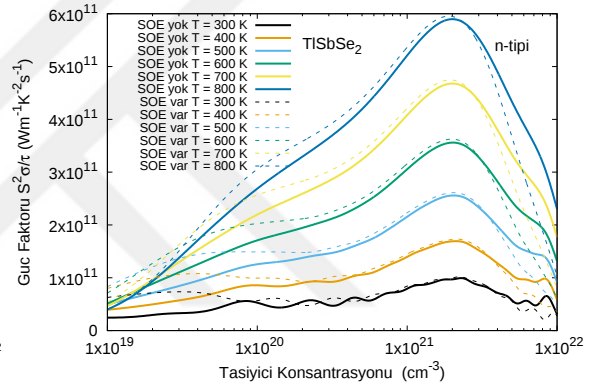
(a) TlSbS₂



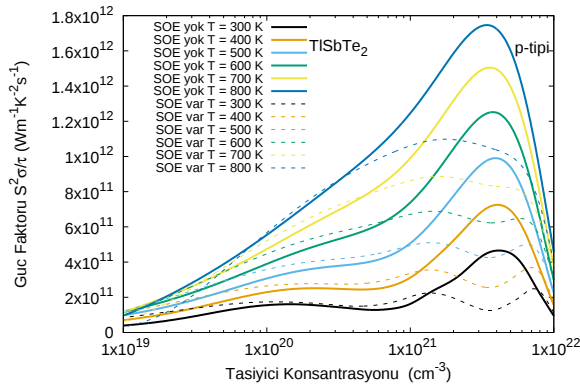
(b) TlSbS₂



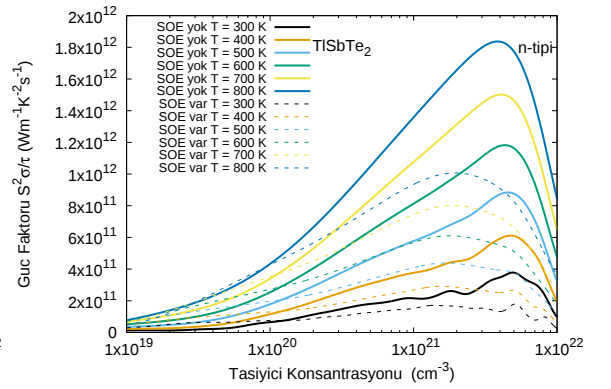
(c) TlSbSe₂



(d) TlSbSe₂

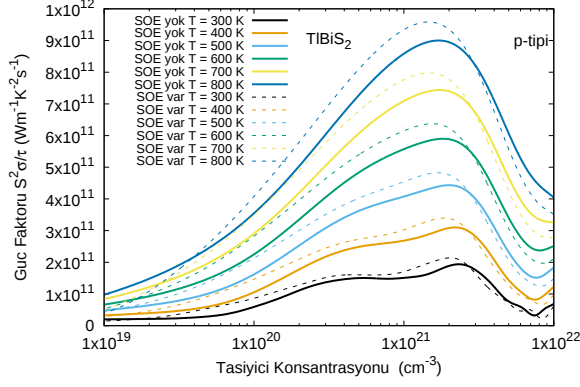


(e) TlSbTe₂

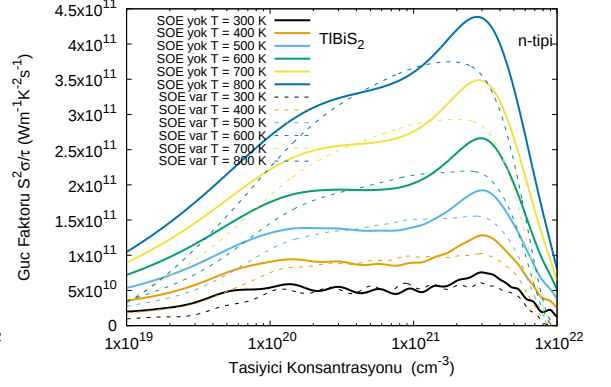


(f) TlSbTe₂

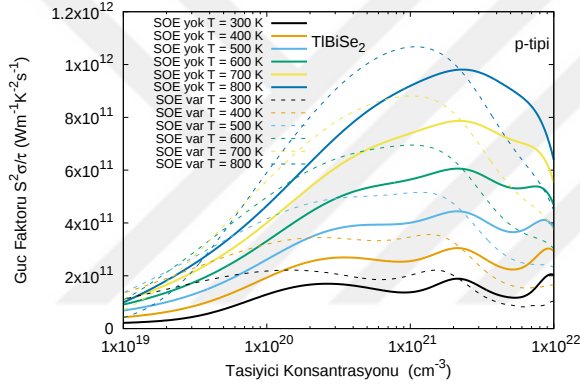
Şekil 6.18 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre güç faktörleri



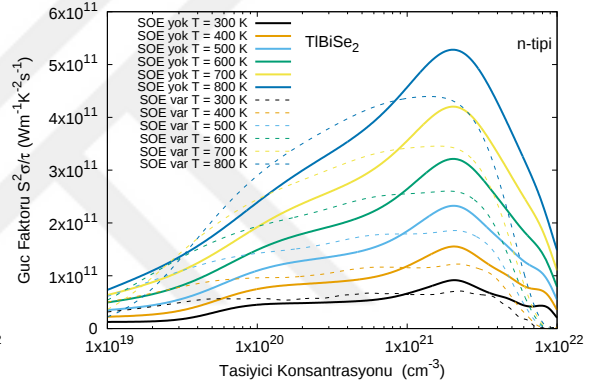
(a) TlBiS₂



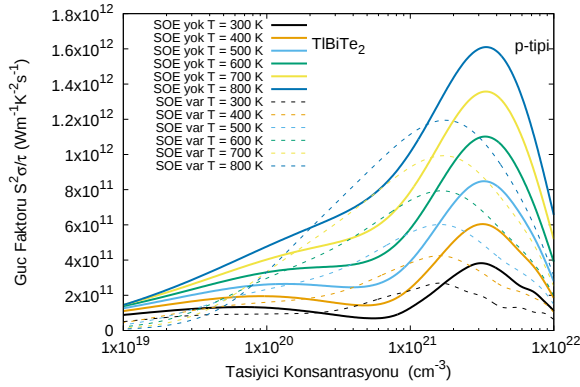
(b) TlBiS₂



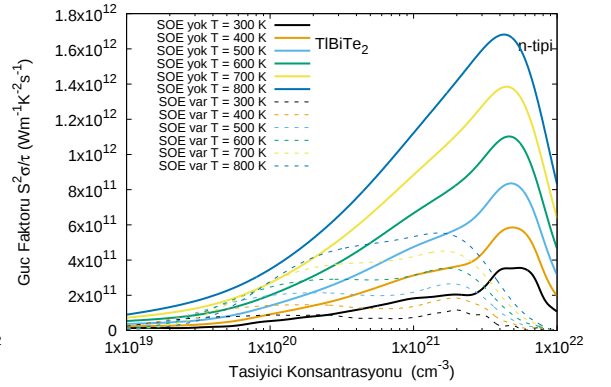
(c) TlBiSe₂



(d) TlBiSe₂

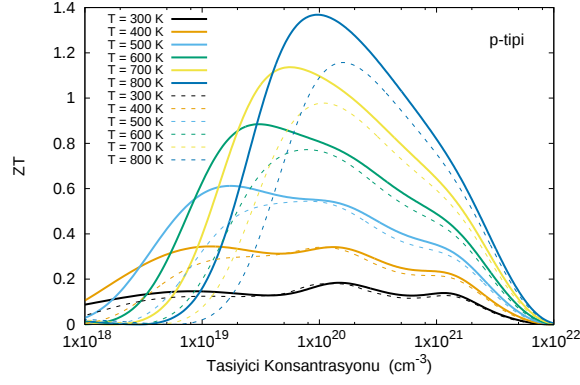


(e) TlBiTe₂

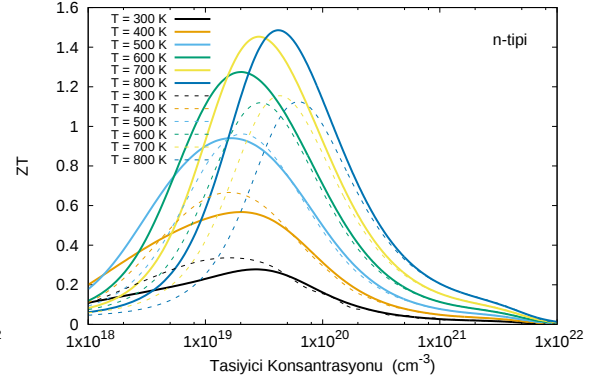


(f) TlBiTe₂

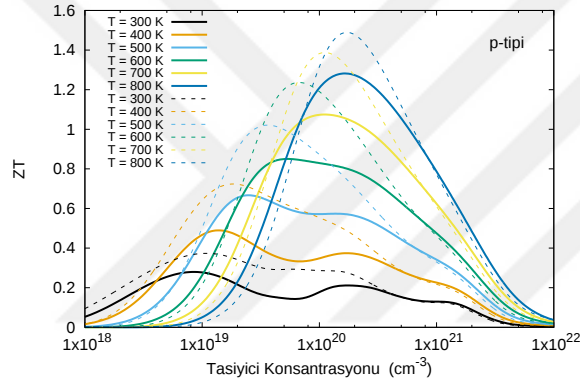
Şekil 6.19 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre güç faktörleri



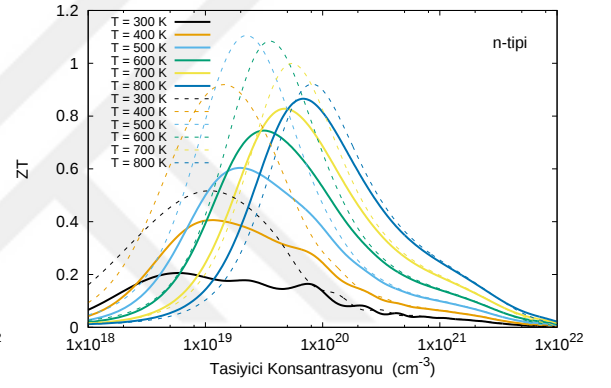
(a) TlSbS₂



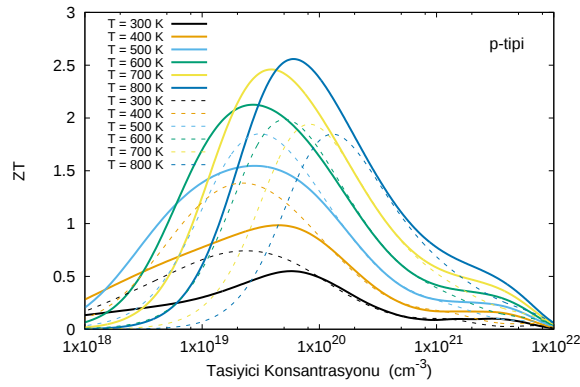
(b) TlSbS₂



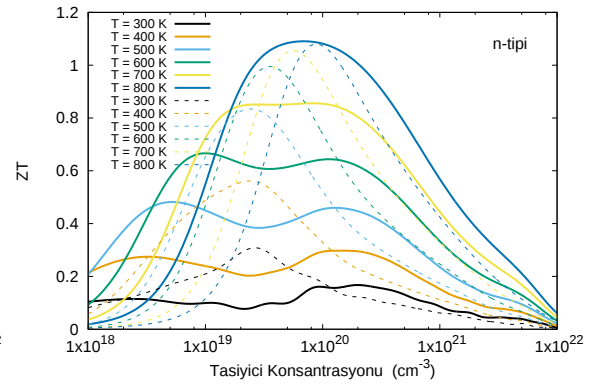
(c) TlSbSe₂



(d) TlSbSe₂

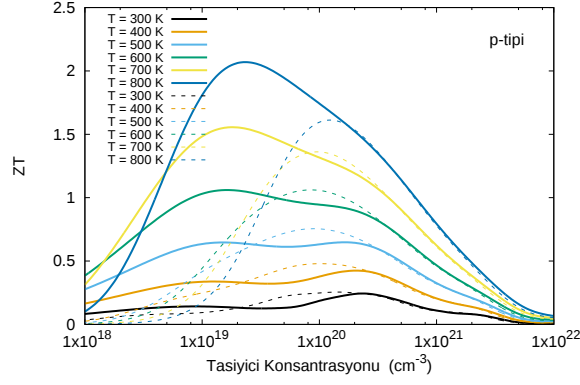


(e) TlSbTe₂

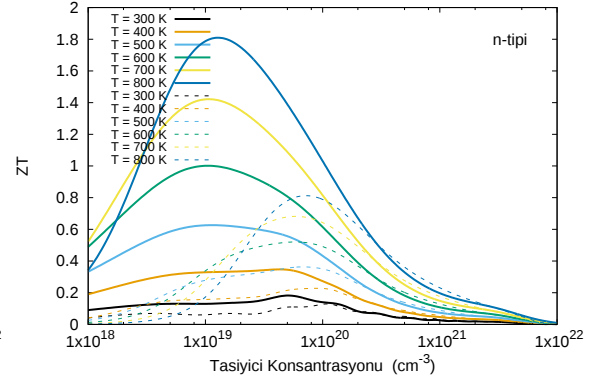


(f) TlSbTe₂

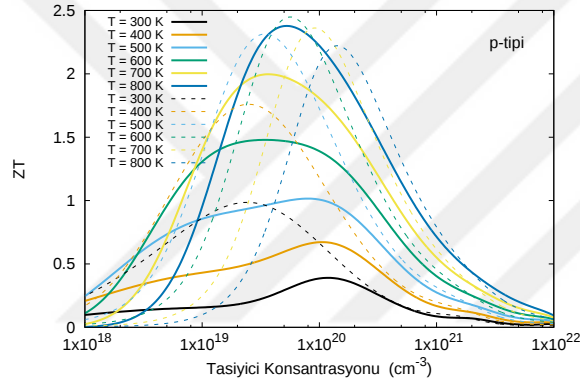
Şekil 6.20 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre ZT değerleri(düzgün çizgiler SOE'siz-kesikli çizgiler SOE'li hesaplar)



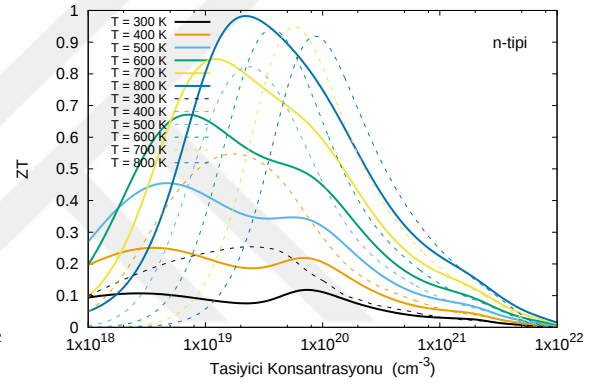
(a) TlBiS₂



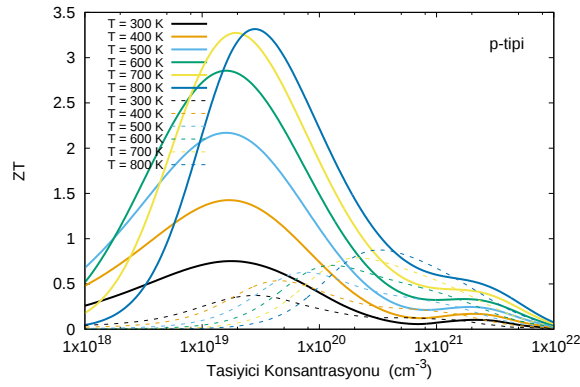
(b) TlBiS₂



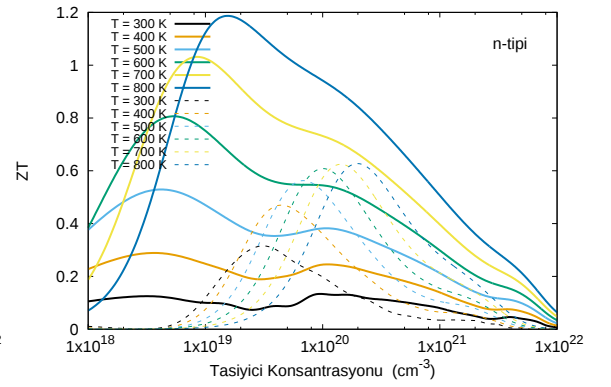
(c) TlBiSe₂



(d) TlBiSe₂



(e) TlBiTe₂



(f) TlBiTe₂

Şekil 6.21 : Çalıştığımız malzemelerin n-tipi ve p-tipi taşıyıcı konsantrasyonlarına göre ZT değerleri(düzgün çizgiler SOE'siz-kesikli çizgiler SOE'li hesaplar)

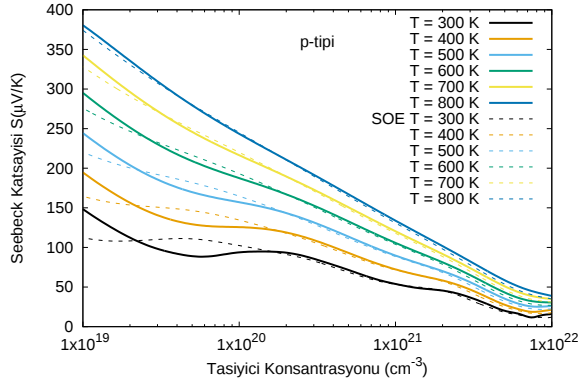
malzemesinde hesapladığımız SOE'li bant aralığı 0,03 eV iken deneysel değer 0,4 eV'dir (Madelung 2004, Sato ve ark. 2011).

Bu bölümdeki amacımız SOE'li bant aralığını makas operatörü ile SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerini eşitleyerek (0,47 eV) bant yapısındaki SOE'nden kaynaklanan bant ayrışmalarının termoelektrik niceliklere etkisini incelemektir. Bu aralık değeri deneysel değere oldukça yakın olduğu için deney ile kuram arasında daha iyi karşılaştırma yapma imkanı sağlamaktadır.

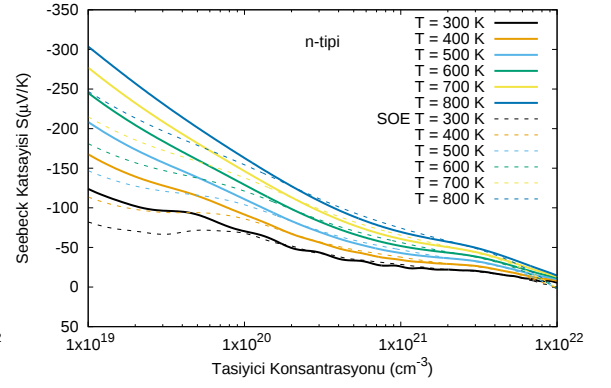
Makas operatörü iletim bantını katı biçimde değerlik bantından uzaklaştırarak bant aralığını ayarlayabilmemizi sağlar. Bu işlem bir çok malzemenin optik ve termoelektrik özellikleri için yapılan hesaplarda kullanılmaktadır (Zhou ve Wang 2016, Zhou ve Li 2015, Lu ve ark. 2015). Makas operatörü bant dağılımını ve grup hızlarını değiştirmez. Bu işlemin etkisi taşıyıcı konsantrasyonlarına bağlı Seebeck katsayısında görülmektedir. Özellikle düşük taşıyıcı konsantrasyonu olduğunda Seebeck katsayısına hem değerlik hem de iletim bantlarından zıt katkı geldiği için Seebeck katsayısında ciddi azalmalar meydana gelmektedir. Bu etkiye çift-kutuplu etki denir ve eğer bant aralığı olması gerekenden az ise çift-kutuplu etki çok daha etkin hale gelmektedir. Bant aralığını olması gereken değere çekerek olası yanlış katkıların önüne geçilmektedir.

TlBiS₂ için SOE'li hesaplarda bant aralığı SOE'siz hesaplara makas operatörü kullanılarak eşitlenmiş ve taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı termoelektrik özellikler p-tipi ve n-tipi katkılama için Şekil 6.22, 6.23, 6.24, 6.25 ve 6.26'da verilmiştir.

Şekil 6.22'yi incelediğimizde Şekil 6.13 a ve b de 1×10^{19} - 1×10^{20} cm⁻³ konsantrasyonda SOE'li hesaplarda bulunan Seebeck katsayısındaki düşüşün ortadan kalktığı görülmüştür. Şekil 6.23'de verilen elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 6.15 a ve b ile karşılaştırıldığında makas operatörünün etki etmediği görülmektedir. Elektronik termal iletkenlikte ise makas operatörünün etkisi düşük konsantrasyonlarda olup, Şekil 6.17 a ve b hesaplarına göre bu aralıkta daha düşük değerde bulunmaktadır (Şekil 6.24). Makas operatörü güç faktörüne yine düşük konsantrasyonlarda ve 600-800 K gibi yüksek sıcaklıklarda etki etmekte olup (Şekil 6.25), değerler hem n-tipi hem de p-tipinde artmaktadır (Şekil 6.19 a ve b). Şekil 6.26'da makas operatörü ile Kısım 6.4.5'te belirtilen gevşeme zamanı ve örgü termal iletkenlik değerleri

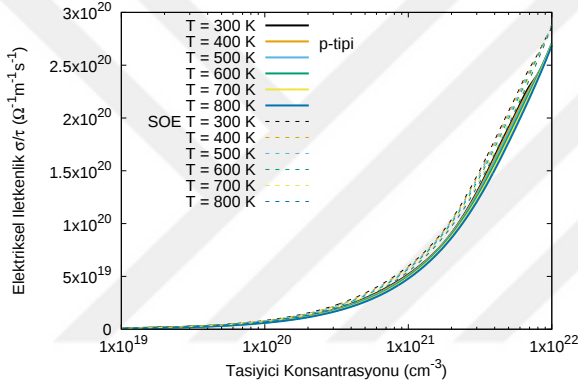


(a) TlBiS₂

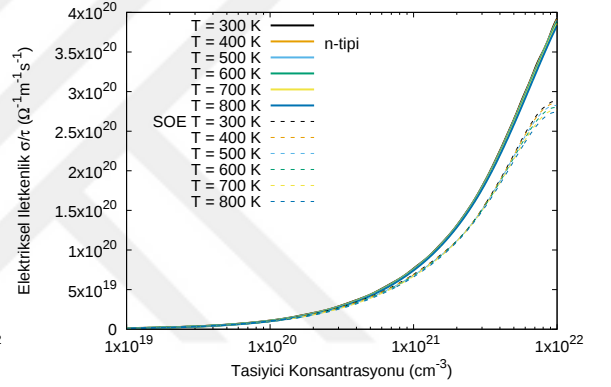


(b) TlBiS₂

Şekil 6.22 : TlBiS₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Seebeck Değerleri. SOE’li hesaplarda bant aralığı değeri SOE’siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.



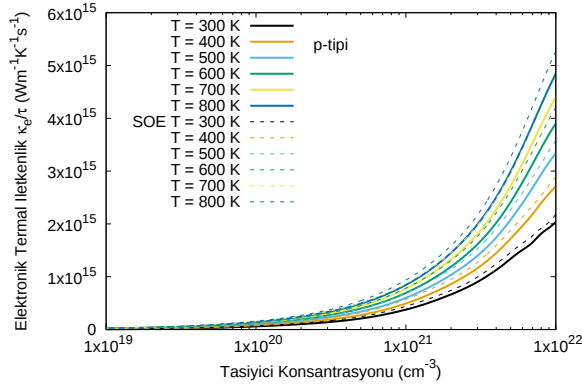
(a) TlBiS₂



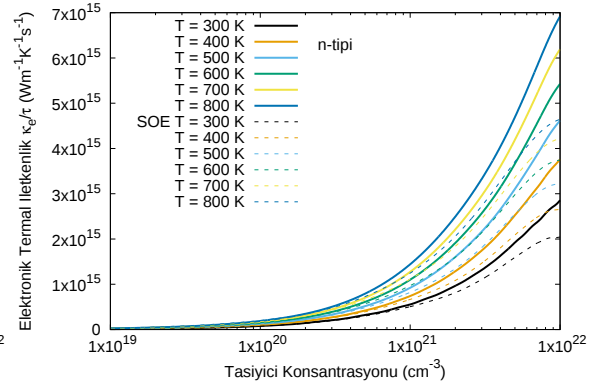
(b) TlBiS₂

Şekil 6.23 : TlBiS₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektriksel İletkenlik Değerleri. SOE’li hesaplarda bant aralığı değeri SOE’siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.

kullanılarak elde edilmiş ZT değerleri verilmiştir. Yukarıda da anlatıldığı gibi makas operatörünün özellikle düşük konsantrasyonlardaki Seebeck katsayısı ve elektronik termal iletkenliklerine etkisi sebebiyle SOE’li ZT değerleri yükselmiş olup genel eğilimleri SOE’siz hesaplara benzer duruma gelmiştir. Çizelge 6.14’da da verildiği üzere makas operatörü maksimum ZT değerine olumlu ya da olumsuz bir katkıda bulunmamış olup bu değere karşılık gelen taşıyıcı konsantrasyonunu daha düşük seviyelere çekmiştir.

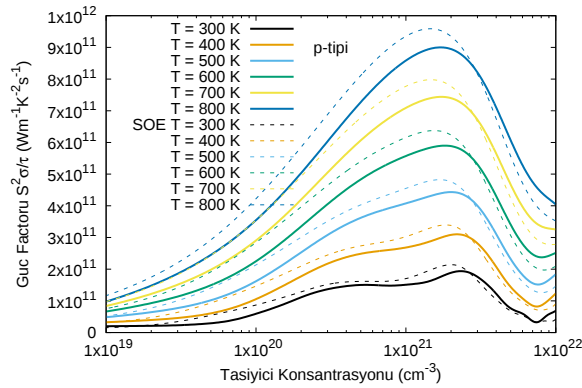


(a) TlBiS₂

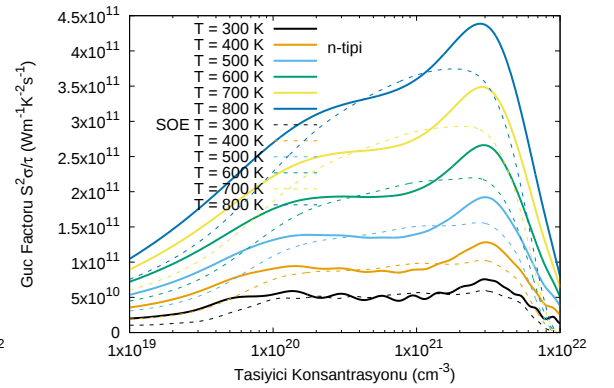


(b) TlBiS₂

Şekil 6.24 : TlBiS₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Elektronik Termal İletkenlik Değerleri. SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.

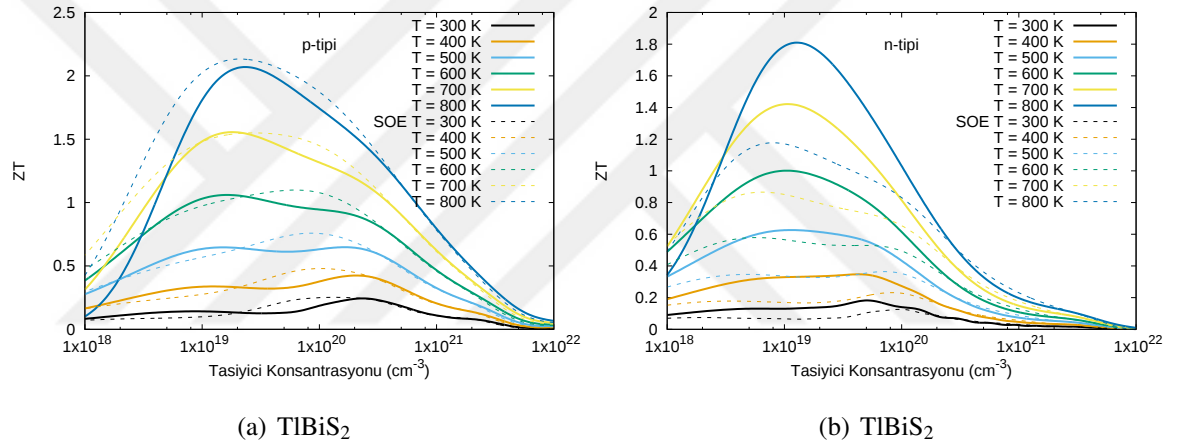


(a) TlBiS₂



(b) TlBiS₂

Şekil 6.25 : TlBiS₂ malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre Güç Faktörü Değerleri SOE'li hesaplarda bant aralığı değeri SOE'siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.



Şekil 6.26 : TlBiS_2 malzemesinin n-tipi ve p-tipi Taşıyıcı Konsantrasyonlarına göre ZT Değerleri. SOE’li hesaplarda bant aralığı değeri SOE’siz hesaplardaki bant aralığı değerine makas operatörü kullanılarak eşitlenmiştir.

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, termoelektrik olarak verimli olabilecek bazı talyum tabanlı $TlXY_2$ ($X=Sb, Bi$ ve $Y=S, Se, Te$) yapısındaki malzemelerin termoelektrik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel kuramı ve yarı-klasik Boltzmann taşıyım kuramı kullanılarak kuramsal hesaplamalar yoluyla incelenmiştir. $TlBiSe_2$ malzemesi için Bazakutsa ve ark. (1979)'nın deneysel olarak ölçmüş oldukları ve Ding ve ark. (2016)'nın hesapladığı son derece düşük örgü termal iletkenlik değerleri, bu malzeme ailesinin termoelektrik özelliklerinin daha detaylı incelenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Yapısal optimizasyon ve elektronik yapı hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel kuramı kapsamında genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarımızda gerekli geometrik optimizasyonlar yapılarak atomlar üzerindeki kuvvetler düşürülmüş olup enerji yakınsama değerleri öz tutarlılık durumu için 10^{-4} eV olarak belirlenmiştir. Düzlem dalga yaklaşımında, iyon çekirdekleri ve değerlik elektronların arasındaki etkileşimler PAW metodu ile tanımlanmıştır. Değiş tokuş korelasyon enerjisi için PBE formundaki genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) kullanılmıştır. Elektriksel taşıyım özellikleri BoltzTraP2 kodu kullanılarak tanımlanmıştır. Ayrıca bant yapı hesaplarında HSE06 hibrit fonksiyoneli kullanılarak yarıiletkenlerin doğası gösterilmiştir. HSE06 kullanılarak deneye yakın bant aralıkları elde edilebilmektedir (Yang ve ark. 2018). Ağır atomların varlığından dolayı spin-orbit etkileşimlerinin etkisi tüm hesaplamalarda önemli olduğu görülmüştür. Bant dağılım eğrileri, toplam durum ve kısmi durum yoğunlukları da altı malzememiz için hesaplanarak sonuçlar tartışılmıştır. Ayrıca malzemelerimizin Seebeck katsayıları, elektriksel iletkenlikleri, elektronik termal iletkenlikleri ve güç faktörleri de hesaplanarak grafiğe dönüştürülmüştür.

Elde edilen sonuçlarda, altı malzemenin spin-orbit olmayan ve olan hesapları karşılaştırıldığında örgü parametrelerinden a_H 'in spin-orbit etkisiyle $TlSbX_2$ malzemelerinde çok değişmediği, $TlBiX_2$ malzemelerinde ise küçük bir artış olduğu görülmüştür. c_H parametrelerinde ise altı malzemede de spin-orbit içeren hesaplarda azalmalar görülmüştür. Bu azalma Bi içeren malzemelerde daha fazla gerçekleşmiştir.

Deneyi olan malzemeler ile hesaplar karşılaştırıldığında, a_H parametreleri arasındaki farklar yaklaşık olarak aynı olmakla beraber diğer malzemelerin c_H parametrelerinin $TiBiTe_2$ malzemesinden daha düşük bir farka sahip olduğu görülmüştür.

Altı malzeme için çizilen bant yapılarında, PBE ile PBE-SOE ve PBE-HSE ile PBE-HSE-SOE hesapları karşılaştırıldığında $TiSbS_2$ ve $TiSbSe_2$ malzemeleri hariç tüm malzemelerin bant aralığının spin-orbit etkileşimi ile azaldığı görülmüştür. PBE hesapları deneysel sonuçlar ile uyumlu olmasına rağmen SOE dikkate değer biçimde etkin olduğu için bu uyumun kazara olduğu açıktır. SOE katılmış hibrit fonksiyonel hesaplarımız ulaşılabilen deneyler ile çok iyi uyum içinde bulunmaktadır.

Altı malzemenin hesaplanan Seebeck katsayıları, artan sıcaklık değeriyle artmakta olup artan konsantrasyonla birlikte düşmektedir. $TiSbSe_2$ malzemesi hariç spin-orbit etkileşimli hesapların Seebeck katsayıları genellikle daha düşüktür. p-tipi ve n-tipi $TiSbSe_2$ malzemesinde ise 1×10^{19} - $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ konsantrasyon aralığında spin-orbit etkileşimli olan hesapların Seebeck katsayılarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Elektriksel iletkenlikleri hesaplanan malzemelerde, artan konsantrasyon değeri ile birlikte elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı fakat n-tipi $TiSbTe_2$, $TiBiS_2$, $TiBiSe_2$, $TiBiTe_2$ malzemelerinde spin-orbit etkileşimli hesaplarda artan konsantrasyonla birlikte elektriksel iletkenlikte bir düşüş olduğu görülmektedir.

Elektronik termal iletkenliği, hesaplanan malzemelerde artan konsantrasyon ve sıcaklık ile elektronik iletkenliğin artmakta olduğu görülmüştür. n-tipi $TiBiX_2$ malzemelerinde ise spin-orbit etkileşimleriyle elektronik termal iletkenlik azalmıştır.

Güç faktörü hesaplanan tüm malzemelerde artan sıcaklık ve konsantrasyon değeriyle birlikte artmakta olup en yüksek değerini 1×10^{21} - $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ aralığında almıştır. Spin-orbit etkileşimleri nedeniyle $TiSbTe_2$ ve $TiBiTe_2$ malzemelerinde güç faktörlerinde düşüşler görülmüştür.

Hesaplanan altı malzeme için ZT değerlerinin, p-tipi taşıyıcılarda n-tipi olanlardan daha yüksek çıktığı görülmüştür. $TiSbSe_2$ malzemesinde spin-orbit etkileşimleri ZT değerini bir miktar arttırmıştır. $TiBiS_2$ ve $TiBiTe_2$ malzemelerinde spin-orbit etkileşimlerinin ZT değerini düşürdüğü görülmüş olup bu düşüşün SOE'li hesaplardaki düşük bant aralığı ve dolayısıyla düşük Seebeck katsayı değerlerinden

kaynaklanmaktadır. Düşük bant aralığı problemi için TlBiS_2 malzemesine SOE'li hesaplar için makas operatörü işlemi uygulanmış olup düşük konsantrasyonlardaki düşük ZT değeri problemi giderilmiştir.

Yaptığımız çalışma ile 500K ve üstü sıcaklıklarda $\text{ZT} > 1,5$ değeri ile p-tipi TlSbTe_2 ve TlBiSe_2 malzemelerinin termoelektrik açıdan umut vaadettiği gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

- Bazakutsa, V. A., Vasil'eva, M. P., Ustimenko, V. N., Mokhir, L. M. (1979). Lattice thermal conductivity and chemical bond in the hypovalent two-cation semiconductors $A^1SbC_2^6$ and $TlB^5C_2^6$. *J. Eng. Phys.*, 37(4):1191–1195.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1372–1377.
- Chang, J., Register, L. F., Banerjee, S. K., Sahu, B. (2011). Density Functional Study of Ternary Topological Insulator Thin Films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 83(23).
- Chen, Y. L., Liu, Z. K., Analytis, J. G., Chu, J. H., Zhang, H. J., Yan, B. H., Mo, S. K., Moore, R. G., Lu, D. H., Fisher, I. R., Zhang, S. C., Hussain, Z., Shen, Z. X. (2010). Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family. *Phys. Rev. Lett.*, 105(26):2–5.
- Deger, D., Ulutaş, K., Yakut, ., Kara, H. (2015). Dielectric properties and ac conductivity of $TlSbTe_2$ thin films. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 38:1–7.
- Dickson, F. W., Radtke, A. S. (1978). Weissbergite, $TlSbS_2$, a new mineral from the Carlin gold deposit, Nevada. *Am. Mineral.*, 63:720–724.
- Ding, G., Carrete, J., Li, W., Gao, G. Y., Yao, K. (2016). Ultralow lattice thermal conductivity in topological insulator $TlBiSe_2$. *Appl. Phys. Lett.*, 108(23):233902.
- Eremeev, S. V., Bihlmayer, G., Vergniory, M., Koroteev, Y. M., Menshchikova, T. V., Henk, J., Ernst, A., Chulkov, E. V. (2011). Ab initio electronic structure of thallium-based topological insulators. *Phys. Rev. B*, 83(20):205129.
- Eremeev, S. V., Koroteev, Y. M., Chulkov, E. V. (2010). Ternary Thallium-Based Semimetal Chalcogenides $Tl-V-VI_2$ as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators. *JETP Lett.*, 91(11):594–598.
- Goldsmid, H. J., Douglas, R. W. (1954). The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *Br. J. Appl. Phys.*, 5(11):386–390.
- Hans Christian Andersen (2008). The ugly duckling (1844). *Configurations*, 15(1):9–16.
- Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, 118(18):8207–8215.
- Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M. (2006). Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)]. *J. Chem. Phys.*, 124(21):219906.

- Hoang, K., Mahanti, S. D. (2008a). Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides: Ab initio calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 77(20).
- Hoang, K., Mahanti, S. D. (2008b). Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides: Ab initio calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 77(20):1–7.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871.
- Ivanov, Y. V., Burkov, A. T., Pshenay-Severin, D. A. (2018). Thermoelectric Properties of Topological Insulators. *Phys. status solidi*, 255(7):1800020.
- Jafarov, Y. I., Babanly, M. B., Shevelkov, n. V., Aliev, Z. S. (2013). Experimental investigation of the 3Tl₂Se+Sb₂Te₃↔3Tl₂Te+Sb₂Se₃ phase diagram. *J. Alloys Compd.*, 555:184–192.
- Joubert, D. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 59(3):1758–1775.
- Kalkan, N., Bas, H. (2015). Electrical and Switching Properties of TlBiSe₂ Chalcogenide Compounds. *J. Electron. Mater.*, 44(11):4387–4391.
- Kanatzidis, M. G. (2010). Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? *Chem. Mater.*, 22(3):648–659.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A).
- Kresse, G., Furthmüller, J. (1996). Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169–11186.
- Kuroda, K., Ye, M., Kimura, A., Ereemeev, S. V., Krasovskii, E. E., Chulkov, E. V., Ueda, Y., Miyamoto, K., Okuda, T., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M. (2010). Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide TlBiSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, 105(14):146801.
- Kurosaki, K., Kosuga, A., Muta, H., Yamanaka, S. (2005). Thermoelectric Properties of Thallium Compounds with Extremely Low Thermal Conductivity. *Mater. Trans.*, 46(7):1502–1505.
- Kurosaki, K., Uneda, H., Muta, H., Yamanaka, S. (2004). Thermoelectric properties of thallium antimony telluride. *J. Alloys Compd.*, 376(1-2):43–48.
- Lawal, A., Shaari, A., Ahmed, R., Jarkoni, N. (2017). First-principles many-body comparative study of Bi₂Se₃ crystal: A promising candidate for broadband photodetector. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, 381(35):2993–2999.
- Lin, H., Markiewicz, R. S., Wray, L. A., Fu, L., Hasan, M. Z., Bansil, A. (2010). Single-Dirac-Cone Topological Surface States in the TlBiSe₂ Class of Topological Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 105(3):036404.

- Lu, C. L., Zhang, L., Zhang, Y. W., Liu, S. Y., Mei, Y. (2015). Electronic, optical properties, surface energies and work functions of Ag_8SnS_6 : First-principles method. *Chinese Phys. B*, 24(1).
- Madelung, O. (2004). Group VI elements. *Semicond. data handbook.*, pages 404–418.
- Madsen, G. K., Carrete, J., Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Comput. Phys. Commun.*, 231:140–145.
- Madsen, G. K., Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.*, 175(1):67–71.
- Menshchikova, T. V., Otrokov, M. M., Tsirkin, S. S., Samorokov, D. A., Bebnova, V. V., Ernst, A., Kuznetsov, V. M., Chulkov, E. V. (2013). Band Structure Engineering in Topological Insulator Based Heterostructures. *Nano Lett.*, 13:6064–6069.
- Mitsas, C. L., Siapkis, D. I., Polychroniadis, E. K., Valassiades, O., Paraskevopoulos, K. M. (1993). Growth, Electrical, and Optical Properties of TiBiSe_2 Single Crystals. *Phys. Status Solidi*, 136(2):483–495.
- Özer, M., Paraskevopoulos, K. M., Anagnostopoulos, A. N., Kokou, S., Polychroniadis, E. K. (1996). Large single-crystal growth and characterization of the narrow-gap semiconductor TiBiS_2 . *Semicond. Sci. Technol.*, 11(10):1405–1410.
- Özkaymak, M., Baş, a., Acar, B., Yavuz, C., Boran, K., Tabak, A. S., Vardıyenlđ, H. b., Asal, Ö. (2014). Atık Baca Gazı Kullanımı ile Termoelektrik Jeneratörlerde Elektrik Üretiminin Faydalı Kullanımının Deneyisel İncelenmesi. *Gazi Üniv. FBE Derg.*, 2(4):289–298.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868.
- Perdew, J. P., Levy, M. (1983). Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, 51(20):1884–1887.
- Perdew, J. P., Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23):13244–13249.
- Perdew, J. P., Yang, W., Burke, K., Yang, Z., Gross, E. K. U., Scheffler, M., Scuseria, G. E., Henderson, T. M., Zhang, I. Y., Ruzsinszky, A., Peng, H., Sun, J., Trushin, E., Görling, A. (2017). Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 114(11):2801–2806.
- Peters, G. P., Marland, G., Le Quéré, C., Boden, T., Canadell, J. G., Raupach, M. R. (2012). Rapid growth in CO_2 emissions after the 2008–2009 global financial crisis. *Nat. Clim. Chang.*, 2(1):2–4.
- Polychroniadis, E. K., Stoemenos, J. (1982). Defects on TiBiTe_2 single crystals. *J. Mater. Sci.*, 17(7):2077–2086.
- Rosenberg, D., Bodaly, R., Usher, P. (1995). Environmental and social impacts of large scale hydroelectric development: who is listening? *Glob. Environ. Chang.*, 5(2):127–148.

- Sato, T., Segawa, K., Guo, H., Sugawara, K., Souma, S., Takahashi, T., Ando, Y. (2010). Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide TlBiSe_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 105(13):136802.
- Sato, T., Segawa, K., Kosaka, K., Souma, S., Nakayama, K., Eto, K., Minami, T., Ando, Y., Takahashi, T. (2011). Unexpected mass acquisition of Dirac fermions at the quantum phase transition of a topological insulator. *Nat. Phys.*, 7(11):840–844.
- Segawa, K. (2015). Synthesis and characterization of 3D topological insulators: a case $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 16(1):014405.
- Sholl, D. S., Steckel, J. A., Çev: Korozlu, N., Aydın, S. (2012). *Yogunluk Fonksiyonel Teorisi*. Nobel Akademik Yayıncılık.
- Singh, B., Sharma, A., Lin, H., Hasan, M. Z., Prasad, R., Bansil, A. (2012). Topological electronic structure and Weyl semimetal in the TlBiSe_2 class of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 86(11):115208.
- Sun, B.-Z., Ma, Z., He, C., Wu, K. (2015). Anisotropic thermoelectric properties of layered compounds in SnX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$): A promising thermoelectric material. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(44):29844–29853.
- Toubektsis, S., Polychroniadis, E. (1987). Growth and structural considerations on single TlBiSe_2 crystals. *J. Cryst. Growth*, 84:316.
- Toubektsis, S. N., Kalomiro, J. A., Giobliakis, L. V., Pabaskevo-poulos, K. M., Anagnostopotjlos, A. N., Polychroniadis, E. K. (1987). On the Growth and Characterization of the System $\text{TlBiSe}_2\text{--TlBiTe}_2$. *Phys. Status Solidi*, 101(2):355–360.
- Vedernikov, M., Iordanishvili, E. (1998). A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. In *Seventeenth Int. Conf. Thermoelectr. Proc. ICT98 (Cat. No.98TH8365)*, volume 1, pages 37–42. IEEE.
- Wacker, K., Buck, P. (1980). X-Ray Investigations of Thallium-Antimony Selenide TlSbSe_2 . *Mater. Res. Bull.*, 15(8):1105–1111.
- Yan, B., Liu, C.-X., Zhang, H.-J., Yam, C.-Y., Qi, X.-L., Frauenheim, T., Zhang, S.-C. (2010). Theoretical Prediction of Topological Insulators in Thallium-based III-V-VI₂ Ternary Chalcogenides. *EPL (Europhysics Lett.)*, 90(3):37002.
- Yang, J., Fan, Q., Ding, Y., Cheng, X. (2018). Predicting thermoelectric performance of eco-friendly intermetallic compound p-type CaMgSi from first-principles investigation. *J. Alloys Compd.*, 752:85–92.
- Zhang, Q., Cheng, Y., Schwingenschlögl, U. (2015). Emergence of topological and topological crystalline phases in TlBiS_2 and TlSbS_2 . *Sci. Rep.*, 5(c):8379.
- Zhao, L. D., Tan, G., Hao, S., He, J., Pei, Y., Chi, H., Wang, H., Gong, S., Xu, H., Dravid, V. P., Uher, C., Snyder, G. J., Wolverton, C., Kanatzidis, M. G. (2016). Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe . *Science* (80-.), 351(6269):141–144.
- Zheng, J.-C. (2011). Recent advances on thermoelectric materials. *Front. Phys. China*, 3(3):12.

- Zhou, C., Li, L. (2015). Electronic structures and thermoelectric properties of La or Ce-doped Bi_2Te_3 alloys from first principles calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, 85:239–244.
- Zhou, G., Wang, D. (2016). High thermoelectric performance from optimization of hole-doped CuInTe_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(8):5925–5931.
- Zhu, H., Sun, W., Armiento, R., Lazic, P., Ceder, G. (2014). Band structure engineering through orbital interaction for enhanced thermoelectric power factor. *Appl. Phys. Lett.*, 104(8).



ÖZGEÇMİŞ

17 Temmuz 1990 yılında, İzmir'in Menemen ilçesinde doğdu. İlkokulu İzmir Hasbi Şengül İlkokulu'nda, ortaokulu İzmir Yenışakran İlköğretim okulu'nda tamamladı. Lise eğitimini 2004-2008 yılları arasında İzmir Alp Oğuz Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2008-2012 yılları arasında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fen ve Teknoloji Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. Yüksek Lisans eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim dalında tamamladı.

