

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR VE AZOT KATKILI KATMANLI GRAFEN  
TABAKALARININ TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Cem KATMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Fizik Anabilim Dalı  
Fizik Programı

Danışman  
Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Eş-Danışman  
Prof. Dr. Savaş BERBER

Temmuz, 2022

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR VE AZOT KATKILI KATMANLI GRAFEN TABAKALARININ  
TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Cem KATMA tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

Prof. Dr. Savaş BERBER  
Gebze Teknik Üniversitesi  
Eş-Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof.Dr. ZEYNEL YALÇIN, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof.Dr. MİR HASAN SEYİTSOY, Üye  
Gebze Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Bor ve Azot Katkılı Katmanlı Grafen Tabakalarının Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cem KATMA

İmza



## TEŞEKKÜR

---

Danışmanım Prof.Dr. Kemal ÖZDOĞAN’a desteği ve sabrı için, eski danışmanım Prof.Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR’e rehberliği ve anlayışı için ve eş-danışmanım Prof. Dr. Savaş BERBER’e ilgisi ve her problemime çözüm bulma aşamasındaki katkılarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi’nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans öğrenciliğimin bir kısmı boyunca 2210-A Genel yurt içi yüksek lisans burs programı ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Son olarak, bugün olduğum ve yarın olacağım kişi olmama katkıları için ebeveynlerime teşekkür ederim.

Cem KATMA

# İÇİNDEKİLER

---

|                                                                |          |
|----------------------------------------------------------------|----------|
| SİMGE LİSTESİ                                                  | vii      |
| KISALTMA LİSTESİ                                               | ix       |
| ŞEKİL LİSTESİ                                                  | xi       |
| TABLO LİSTESİ                                                  | xv       |
| ÖZET                                                           | xvi      |
| ABSTRACT                                                       | xvii     |
| <b>1 GİRİŞ</b>                                                 | <b>1</b> |
| 1.1 Literatür Özeti . . . . .                                  | 1        |
| 1.2 Tezin Amacı . . . . .                                      | 2        |
| 1.3 Hipotez . . . . .                                          | 3        |
| <b>2 TEORİK BİLGİ</b>                                          | <b>5</b> |
| 2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi . . . . .                     | 5        |
| 2.1.1 Thomas-Fermi Yaklaşımı . . . . .                         | 5        |
| 2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı . . . . .                     | 5        |
| 2.1.3 Hartree-Fock Yaklaşımı . . . . .                         | 6        |
| 2.1.4 Hohenberg-Kohn Teoremleri . . . . .                      | 6        |
| 2.1.5 Kohn-Sham Yöntemi . . . . .                              | 9        |
| 2.1.6 Düzlem Dalga Seti ve Pseudo Potansiyel Yöntemi . . . . . | 10       |
| 2.1.7 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri . . . . .         | 10       |
| 2.2 Boltzmann Taşıma Teorisi . . . . .                         | 12       |
| 2.3 Elektriksel İletkenlik . . . . .                           | 15       |
| 2.4 Termal İletkenlik . . . . .                                | 16       |
| 2.5 Termoelektrik . . . . .                                    | 17       |
| 2.5.1 Seebeck Etkisi . . . . .                                 | 17       |
| 2.5.2 Peltier Etkisi . . . . .                                 | 18       |
| 2.5.3 Thomson Etkisi . . . . .                                 | 18       |
| 2.5.4 Termoelektrik Verim $zT$ . . . . .                       | 19       |

|          |                                       |           |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| 2.6      | Bant Yapısı . . . . .                 | 19        |
| 2.6.1    | İletkenler . . . . .                  | 20        |
| 2.6.2    | Yalıtkanlar . . . . .                 | 20        |
| 2.6.3    | Yarı İletkenler . . . . .             | 20        |
| 2.7      | Durum Yoğunluğu . . . . .             | 22        |
| 2.7.1    | Bir Boyutta Durum Yoğunluğu . . . . . | 24        |
| 2.7.2    | İki Boyutta Durum Yoğunluğu . . . . . | 25        |
| 2.7.3    | Üç Boyutta Durum Yoğunluğu . . . . .  | 26        |
| <b>3</b> | <b>YÖNTEM</b>                         | <b>28</b> |
| 3.1      | Yapının Oluşturulması . . . . .       | 28        |
| 3.2      | Bant Yapısı Hesabı . . . . .          | 31        |
| 3.3      | Termoelektrik Hesapları . . . . .     | 31        |
| <b>4</b> | <b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>              | <b>33</b> |
|          | <b>KAYNAKÇA</b>                       | <b>51</b> |
|          | <b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>      | <b>54</b> |

## SİMGE LİSTESİ

---

|                    |                                |
|--------------------|--------------------------------|
| $I$                | Akım                           |
| $\text{\AA}$       | Angstrom                       |
| $k_B$              | Boltzman sabiti                |
| $\phi$             | Dalga fonksiyonu               |
| $\psi$             | Dalga fonksiyonu               |
| $^{\circ}\text{C}$ | Derece Selsiyus                |
| $\mu_p$            | Deşiklerin mobilitesi          |
| $\rho$             | Durum yoğunluğu                |
| $E$                | Elektrik alan                  |
| $\sigma$           | Elektriksel iletkenlik         |
| $v_k$              | Elektron hızı                  |
| $\kappa_e$         | Elektronik termal iletkenlik   |
| $j$                | Elektronik akım yoğunluğu      |
| $\mu_n$            | Elektronların mobilitesi       |
| $\varepsilon$      | Enerji öz-değeri               |
| $m^*$              | Etkin kütle                    |
| $\varepsilon_f$    | Fermi enerjisi                 |
| $f_k$              | Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu |
| $v_p$              | Fonon hızı                     |
| $\kappa_p$         | Fonon termal iletkenliği       |
| $H$                | Hamiltonyen - enerji operatörü |
| $Q$                | Isı enerjisi                   |
| $q$                | Isı akısı                      |

|               |                                   |
|---------------|-----------------------------------|
| $C_v$         | Isı kapasitesi                    |
| $\tau$        | İki çarpışma arası geçen zaman    |
| K             | Kelvin                            |
| $\mu$         | Kimyasal potansiyel               |
| T             | Kinetik enerji                    |
| $\mathbf{r}$  | Konum vektörü                     |
| $\mathbf{H}$  | Manyetik alan                     |
| $\Omega$      | Ohm                               |
| $l$           | Ortalama serbest yol              |
| $\Pi$         | Peltier katsayısı                 |
| $h$           | Plank sabiti                      |
| $\hbar$       | Plank sabitinin $2\pi$ ile bölümü |
| S             | Seebeck katsayısı                 |
| $n$           | Taşıyıcı konsantrasyonu           |
| $\kappa$      | Termal iletkenlik                 |
| $zT$          | Termoelektrik verim katsayısı     |
| $\mathcal{T}$ | Thomson katsayısı                 |
| $\nabla$      | Türev operatörü                   |
| V             | Volt                              |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|     |                                    |
|-----|------------------------------------|
| 2D  | İki boyutlu                        |
| Ag  | Gümüş                              |
| Al  | Alüminyum                          |
| As  | Arsenik                            |
| B   | Bor                                |
| Ba  | Baryum                             |
| Bi  | Bizmut                             |
| BTT | Boltzman taşıma teorisi            |
| C   | Karbon                             |
| CNT | Karbon nano tüp                    |
| Co  | Kobalt                             |
| CVD | Kimyasal biriktirme yöntemi        |
| DFT | Yoğunluk fonksiyonel teorisi       |
| DOS | Elektronik durum yoğunluğu         |
| e   | Elektronun yükü                    |
| E   | Enerji                             |
| Er  | Erbiyum                            |
| Eu  | Evropiyum                          |
| eV  | Elektron-volt                      |
| F   | Fonksiyonel                        |
| Fe  | Demir                              |
| Ga  | Galyum                             |
| GGA | Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı |

|    |                |
|----|----------------|
| Hf | Hafniyum       |
| HK | Hohenberg-Kohn |
| In | İndiyum        |
| KS | Kohn-Sham      |
| L  | Lorenz sayısı  |
| La | Lantan         |
| N  | Azot           |
| Na | Sodyum         |
| Ni | Nikel          |
| O  | Oksijen        |
| Pb | Kurşun         |
| Ry | Rydberg        |
| S  | Kükürt         |
| Sb | Antimon        |
| Si | Silisyum       |
| Sn | Kalay          |
| Sr | Stronsiyum     |
| Te | Tellür         |
| Ti | Titanyum       |
| Tl | Talyum         |
| Yb | İterbiyum      |
| Zr | Zirkonyum      |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1</b> | N-katkılı bir yarı iletken üzerindeki elektronik bantların şematik çizimi. Grafiğin sağ tarafında çizgilerin temsil ettikleri enerji seviyeleri belirtilmiştir. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 15 |
| <b>Şekil 2.2</b> | Sırası ile iletken, yalıtkan ve yarı iletken bant yapısı örneği grafiği .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| <b>Şekil 2.3</b> | Geçiş örneği grafiği. Solda doğrudan, sağda dolaylı geçiş verilmiştir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 22 |
| <b>Şekil 3.1</b> | Grafen katmanlarının numaralandırılmış konumlu gösterimi . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 29 |
| <b>Şekil 3.2</b> | Bir bileşiğin farklı yapılarının toplam enerjilerinin hartree biriminde küçükten büyüğe sıralanması . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| <b>Şekil 3.3</b> | Sol tarafta katkısız $C_{16}$ , sağ tarafta bileşiklerimiz arasında en fazla katkıya sahip $B_3C_{10}N_3$ birim hücrelerin üç boyutlu model gösterimi .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 31 |
| <b>Şekil 4.1</b> | $C_{16}$ için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durum yoğunluğu Fermi seviyesinde sıfıra gitmesi sebebiyle bu malzemenin yarı-metalik olduğu kanısına varılmıştır. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. . . . . | 34 |
| <b>Şekil 4.2</b> | $B_1C_{15}$ için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.                                                              | 35 |
| <b>Şekil 4.3</b> | $B_2C_{14}$ için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.                                                              | 35 |

- Şekil 4.4**  $B_3C_{13}$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 36
- Şekil 4.5**  $C_{15}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 36
- Şekil 4.6**  $C_{14}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 37
- Şekil 4.7**  $C_{13}N_3$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 37
- Şekil 4.8**  $B_1C_{12}N_3$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 38
- Şekil 4.9**  $B_1C_{13}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 39

- Şekil 4.10**  $B_2C_{11}N_3$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 39
- Şekil 4.11**  $B_2C_{13}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 40
- Şekil 4.12**  $B_3C_{12}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 40
- Şekil 4.13**  $B_3C_{11}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. 41
- Şekil 4.14**  $B_1C_{14}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri.  $E_g = 0.27$  eV. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. . . . . 42
- Şekil 4.15**  $B_2C_{12}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri.  $E_g = 0.54$  eV. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. . . . . 42

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.16</b> $B_3C_{10}N_3$ için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. $E_g = 0.72$ eV. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir. . . . . | 43 |
| <b>Şekil 4.17</b> Sıcaklıkla gevşeme süresi başına elektriksel iletkenlik grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir. . . . .                                                                                                                        | 44 |
| <b>Şekil 4.18</b> Oda sıcaklığında enerjiyle gevşeme süresi başına elektriksel iletkenlik grafiği . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 45 |
| <b>Şekil 4.19</b> Sıcaklıkla gevşeme süresi başına elektronik termal iletkenlik grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir. . . . .                                                                                                                  | 46 |
| <b>Şekil 4.20</b> Oda sıcaklığında enerjiyle gevşeme süresi başına elektronik termal iletkenlik grafiği . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 46 |
| <b>Şekil 4.21</b> Sıcaklık Seebeck katsayısı grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir. . . . .                                                                                                                                                     | 47 |
| <b>Şekil 4.22</b> Oda sıcaklığında enerjiyle Seebeck grafiği . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 47 |
| <b>Şekil 4.23</b> Sıcaklık gevşeme süresi başına güç faktörü grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir. . . . .                                                                                                                                     | 48 |
| <b>Şekil 4.24</b> 300 K'de enerji güç faktörü grafiği. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                | 49 |
| <b>Şekil 4.25</b> Sıcaklık $zT$ grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir. . . . .                                                                                                                                                                  | 49 |
| <b>Şekil 4.26</b> 300 K'de enerji $zT$ grafiği . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 50 |

## TABLO LİSTESİ

---

|                  |                                                                   |    |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.1</b> | Farklı malzemeler için bazı ölçülen $zT$ değerleri [12] . . . . . | 4  |
| <b>Tablo 3.1</b> | Katkı konum tablosu . . . . .                                     | 30 |
| <b>Tablo 4.1</b> | Bulgu tablosu . . . . .                                           | 44 |

## Bor ve Azot Katkılı Katmanlı Grafen Tabakalarının Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Cem KATMA

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Savaş BERBER

Grafen keşfinden itibaren sergilediği özellikler sebebiyle birçok alandan büyük ilgi gördü. Grafen son derece yüksek taşıyıcı mobilitesi nedeniyle elektronik için umut verici bir malzemedir. Grafen, doğasında bant aralığı olmayan bir yarı metaldir. Bu çalışmanın amacı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Yarı-klasik Boltzmann Taşıma Teorisi yardımıyla grafene kademeli olarak B ve N katkılayarak çok katmanlı  $B_xC_{16-x-y}N_y$  bileşikler modellendi. Bu bileşiklerin yapısal, elektronik ve termoelektrik özelliklerini incelemektir. Bu katkılama sırasında görüldü ki, B ve N atomu sayılarının eşit olduğu  $B_xC_{16-2x}N_x$  stokiyometrisindeki bileşikler yarı iletken karakter gösterirken diğerleri elektron veya deşik fazlalığından dolayı metalik özellik gösterdi. Daha sonra, yarı iletken özellik gösteren bu bileşiklerin elektriksel iletkenlikleri ( $\sigma$ ), elektronik termal iletkenlikleri ( $\kappa_e$ ), Seebeck katsayıları (S), güç faktörü ve termoelektrik verim katsayısı ( $zT$ ) hesaplandı. Grafenin B ve N ile eşit oranlı katılanması iletim ve termoelektrik özellikleri modifiye etmek için etkili bir araç olabileceği görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, katmanlı yapı, termoelektrik, yoğunluk fonksiyonel teorisi

## ABSTRACT

---

# Investigation of Thermoelectric Properties of Boron and Nitrogen Doped Layered Graphene Sheets

Cem KATMA

Department of Physics  
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Co-supervisor: Prof. Dr. Savaş BERBER

After the discovery of graphene, it attracted great attention from many fields due to the properties it exhibited. Graphene is a promising material for electronics due to its extremely high carrier mobility. Graphene is a non-bandgap semi-metal in its nature. The aim of this study is to simulate multi-layered  $B_xC_{16-x-y}N_y$  compounds by gradually doping graphene with B and N through of Density Functional Theory and Semi-classical Boltzmann Transport Theory and to examine their structural, electronic and thermoelectric properties. During this doping procedure, it was seen that the compounds in the stoichiometry  $B_xC_{16-2x}N_x$  form, in which the numbers of B and N atoms are equal, showed semiconductor character, while the others showed metallic character due to the excess electrons or holes. Then, the electrical conductivity ( $\sigma$ ), electrical thermal conductivity ( $\kappa_e$ ), Seebeck coefficients (S), power factor and merit figures ( $zT$ ) of these semiconductor compounds were calculated. It has been seen that the doping of graphene with B and N in equal proportion can be an effective tool to modify the conduction and thermoelectric properties.

**Keywords:** Graphene, layered structure, thermoelectric, density functional theory

---

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

### 1.1 Literatür Özeti

Gün geçtikçe artan küresel enerji ihtiyacı, enerji dönüşüm teknolojilerinin bilim ve mühendislik alanından büyük ilgi görmesine sebep olmaktadır. Atık ısı enerjisini, herhangi bir emisyonu sebep olmadan, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen, termoelektrik malzemeler, bu teknolojiler arasında yer almaktadır. Her geçen gün yeni malzemeler ortaya çıkmakta ve üretim yöntemleri giderek daha rafine hale gelmektedir. 20. yüzyılın ortalarında başlayan, dar yasak enerji aralıklı yarı iletkenler, örneğin, PbTe ve Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, yeterince iyi performanslı ( $zT < 1$ ) faydalı cihazlara önayak olmuştur [1]. Günümüzde termoelektrik verim katsayıları (Figure of merit,  $zT$ ) birden büyük olan malzemeler elde edilmiş, bu malzemelerin sayısını arttırmak ve yüksek katsayılı yeni malzemeler bulmak için çalışmalar devam etmektedir (Tablo 1.1).

Yapılan çalışmalara bakıldığında iyi termoelektrik özellik sergileyen malzemeler arasında iki boyutlu (2D) yarı iletkenlerin de olduğu görülmüştür. Belki de en ünlü iki boyutlu malzeme olan grafen, karbon atomlarının dört değerlik elektronundan üçünü düzlemde diğer karbon atomları ile güçlü kovalent bağlar yaparak oluşan düzenli iki boyutlu petek düzende bir yapıdır. Grafenin yasak enerji aralığına sahip olmayan bir yarı metal olduğu bilinmektedir. Grafen tabakaları üst üste hizalandığında grafit elde edilir. Grafit doğada yaygın olarak bulunur. Grafen pullarının farklı yapılarda farklı termal iletkenlik sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca altıgen yapısının bir kenarı 1.42 Å olarak ölçülmüştür ve bu değer oluşturduğumuz birim hücre boyutlarını belirlemek için kullanılmıştır [2]. Yüksek oranda katkılı grafen yapıların elektronik termal iletkenliklerinin baskın olabileceği öne sürülmüştür [3]. Deneysel çalışmalar, grafenin  $\sim 50$  ila  $100 \mu\text{VK}^{-1}$  arası Seebeck değerine sahip olduğunu göstermiştir [4]. Sözü geçen çalışmaya göre grafen, bilinen bazı yarı iletkenlerinkinden daha yüksek bir Seebeck değerine sahiptir. Grafen için verilen bu değerler çalışmamızda başlangıç yapımız olan C<sub>16</sub> ile uyushmaktadır.

Bu iki boyutlu yapıdan karbon çıkarılır ve elektron sayısı karbondan bir az olan

bor veya elektron sayısı karbondan bir fazla olan azot yerleştirilirse Fermi enerjisi seviyesinde değişim beklenir. Her iki element ile farklı oranlarda katkılama yapılarak grafenin yasak enerji aralığının büyüklüğü ve Fermi seviyesinin enerji band diagramındaki yeri değiştirilebilir. Bu katkılama yalnızca enerji seviyesini değil, malzemenin elektronik ve termal iletkenlik özelliklerini de etkilemesi beklenir. Katkılama, malzemelerin elektronik özelliklerini ayarlamak için yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem karbonun sadece iki boyutlu haline değil, oluşturduğu diğer nano yapılara da uygulanmıştır. Örneğin, boyut ve kabuk yapısı karbona benzer olan N veya B atomları ile katkılama yapıldığında, karbon nanotüpler (CNT) n-tipi veya p-tipi yarı iletken özellik gösterdiği gözlenmiştir [5]. Tek tabaka ve 16 atomlu yapıda birim hücre ile otuz iki çeşit  $B_3C_{10}N_3$  inşa edilip incelenmiş, bunların beşi iletken, kalanı ise 0,02 ile 0,86 eV arasında dar aralıklı yarı iletkenler olduğu saptanmıştır [6]. Yüksek yoğunluklu B-C-N bileşiklerinin yeni süper sert malzemeler için aday olduğu tahmin edildiğinden, teorik ve deneysel sentezleri üzerine çalışmalar yapılmıştır [7, 8]. Elmas benzeri  $B_3C_{10}N_3$  yaklaşık 1.65 eV yasak enerji aralığı ile yarı iletken olduğu görülmüştür [7].

Grafen sentezi için çokça yöntem ve çalışma vardır. Bu yöntemleri kabaca küçükten büyüğe ve büyüktan küçüğe şeklinde iki kategoriye ayırabiliriz. Büyüktan küçüğe yönteminde grafen doğrudan grafitten elde edilmeye çalışılır. Ark ile katman salıverme, solüsyon bazlı pul dökme, elektrokimyasal pul dökme, mikromekanik bölünme, lazer buharlaştırma ve karbon nanotüpleri açmak bu yöntemlerden bazılarıdır. Küçükten büyüğe yönteminde ise küçük organik moleküller, katalitik işlemler yoluyla grafen katmanları oluşturmak için kullanılır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), SiC üzerinde epitaksiyel büyüme ve yüksek sıcaklıkta SiC bozunması yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir [5, 9]. Yüksek yüzey alanlı aktif edilmiş kömür ile üre ve borik asit tepkimeye sokularak iki boyutlu birkaç katmanlı yapıya sahip  $B_xC_yN_z$  bileşimlerini sentezlemenin mümkün olduğu görülmüştür [10, 11]. Unutmamak gerekir ki henüz grafen ve benzeri iki boyutlu B-C-N bileşiklerini ticari çapta üretmenin bir yolu bulunamamıştır. Bu alanda çalışmalar devam etmektedir.

## 1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışması, enerji ihtiyacımızın bir kısmını karşılamak için, yeni sayılabilecek, termoelektrik malzemelere iyi bir aday olması beklenen, katmanlı bir malzeme olan grafit kademeli olarak, boyut ve kabuk yapısı karbona benzer bor ve azot katkılanarak  $B_xC_{16-x-y}N_y$  ( $x = 0,1,2,3$  ;  $y = 0,1,2,3$ ) bileşikleri modelleyerek bunların yapısal ve elektronik özelliklerini sentez yapmaksızın, hesaplamalı fizik konusu dahilinde olan yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve Boltzman taşıma

teorisi (Boltzmann Transport Theory, BTT) yardımıyla simüle ederek incelenmesini hedeflemektedir.

### **1.3 Hipotez**

Yarı iletken malzemelerin yüksek Seebeck katsayı değerleri gösterdiği bilinmektedir. Dolayısıyla yüksek  $zT$  değerleri göstermesini bekleyebiliriz. Eğer öyle olursa yarı iletkenler verimi yüksek ( $zT$  değeri 1 ve üzeri) termoelektrik malzemelere iyi adaydırlar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki katkılama bir malzemenin bant yapısında değişiklik yapmak için iyi bir araçtır. Bu durumda yarı-metal olan grafenin bant yapısı, dolayısıyla termoelektrik özellikleri katkılama yolu ile geliştirilebilir.

**Tablo 1.1** Farklı malzemeler için bazı ölçülen  $zT$  değerleri [12]

| Malzeme                                                                                         | En büyük $zT$           | Sıcaklık(°C) | 300 K'de $zT$ | Yıl  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------|---------------|------|
| PbEuTe/PbTe İnce film                                                                           | 1,23                    | 27           | 1,23          | 1996 |
| Yb <sub>0,19</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>                                             | 1                       | 327          | 0,3           | 2000 |
| Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> İnce film nanoyapı                                              | 2,4                     | 27           | 2,4           | 2001 |
| PbSeTe kuantum noktaları                                                                        | 1,6                     | 27           | 1,6           | 2002 |
| PbTe/PbSe <sub>0,20</sub> Te <sub>0,80</sub> İnce film                                          | 1,2                     | 327          | 0,5           | 2002 |
| Tek katmanlı karbon nanotüp demeti (çap 10 nm)                                                  | 0,002                   | 27           | 0,002         | 2003 |
| PbSe <sub>0,98</sub> Te <sub>0,02</sub> /PbTe kuantum noktaları                                 | 3,5                     | 302          | 1,4           | 2005 |
| PbTe yığın                                                                                      | 0,7                     | 151          | 0,4           | 2005 |
| PbTe/PbTeSe Tek katman nanoyapı                                                                 | 1,75                    | 151          | 1,75          | 2005 |
| Ag <sub>0,5</sub> Pb <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> Sb <sub>0,2</sub> Te <sub>10</sub>            | 1,45                    | 357          | 0,1           | 2006 |
| Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> İnce film                      | 2,5                     | 27           | 2,5           | 2006 |
| In <sub>0,53</sub> Ga <sub>0,47</sub> As/ErAs Nano parçacık katkılı ince film                   | 2                       | 27           | 2             | 2006 |
| Na <sub>0,95</sub> Pb <sub>20</sub> SbTe <sub>22</sub>                                          | 1,7                     | 427          | 0,28          | 2006 |
| PbSe <sub>0,98</sub> Te <sub>0,02</sub> /PbTe İnce film kuantum noktaları                       | 3,6                     | 306          | 1,6           | 2006 |
| (Pb <sub>0,95</sub> Sn <sub>0,05</sub> Te) <sub>0,92</sub> (PbS) <sub>0,08</sub>                | 1,5                     | 369          | 0,4           | 2007 |
| Si 20 nm çaplı nanotel                                                                          | 1                       | -73          | 0,1           | 2008 |
| Si 50 nm çaplı nanotel                                                                          | 0,6                     | 27           | 0,6           | 2008 |
| Si <sub>80</sub> Ge <sub>20</sub>                                                               | 1,3                     | 900          | 0,1           | 2008 |
| Tl <sub>0,02</sub> Pb <sub>0,98</sub> Te                                                        | 1,5                     | 500          | 0,1           | 2008 |
| Yb <sub>0,2</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12,3</sub>                                            | 1,3                     | 527          | 0,35          | 2008 |
| (BiSb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>                                                             | 1,47                    | 167          | 0,6           | 2008 |
| Ba <sub>0,14</sub> In <sub>0,23</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>11,84</sub>                       | 1,34                    | 577          | 0,35          | 2009 |
| Na <sub>0,48</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>                                             | 1,25                    | 577          | 0,2           | 2009 |
| Bi <sub>0,48</sub> Sb <sub>1,52</sub> Te <sub>3</sub>                                           | 1,5                     | 117          | 1,4           | 2010 |
| Sr <sub>0,12</sub> Ba <sub>0,18</sub> DD <sub>0,39</sub> Fe <sub>3</sub> CoSb <sub>12</sub>     | 1,3                     | 527          | 0,3           | 2010 |
| Ba <sub>0,08</sub> La <sub>0,05</sub> Yb <sub>0,04</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>       | 1,7                     | 577          | 0,4           | 2011 |
| Na/PbTe-PbS                                                                                     | 1,8                     | 527          | 0,1           | 2011 |
| Al <sub>0,01</sub> /PbSe                                                                        | 1,3                     | 577          | 0,2           | 2012 |
| Hf <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,25</sub> NiSn <sub>0,99</sub> Sb <sub>0,01</sub> | 1                       | 500          | 0,1           | 2012 |
| Hf <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> CoSb <sub>0,8</sub> Sn <sub>0,2</sub>                       | 1                       | 800          | 0,1           | 2012 |
| Na/PbTe-SrTe                                                                                    | 2,2                     | 642          | 0,05          | 2012 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Bi <sub>0,5</sub> Sb <sub>1,5</sub> Te <sub>3</sub>             | 1,5                     | 50           | 1,3           | 2013 |
| In/SnTe                                                                                         | 1,1                     | 602          | 0,1           | 2013 |
| Na/PbTe                                                                                         | 2                       | 500          | 0,2           | 2014 |
| Pb <sub>0,92</sub> Sr <sub>0,08</sub> Se                                                        | 1,5                     | 657          | 0,01          | 2014 |
| Bi <sub>0,5</sub> Sb <sub>1,5</sub> Te <sub>3</sub> trombositler                                | bağlı 1,8               | 57           | 1,6           | 2015 |
| PbTe'e batırılmış nanotel                                                                       | Ag <sub>2</sub> Te 0,66 | 97           | 0,05          | 2015 |

### 2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesapsal kuantum mekanik modelleme metodudur. Bu zahmetine ve yanılma payına rağmen günümüzde, numerik hesaplamalarda kullanılan işlem gücünün artmasıyla birlikte, yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin amacı çok parçacıklı sistemlerde değişken sayısını azaltarak sistem hakkında tatminkar tahminlerde bulunmaktır. Bunu yapabilmek için sistem hakkında bazı varsayımlarda bulunmak gerekir. Elde edilen sonuçlarda bu varsayımların doğruluğu kadar doğrudur. Önümüzdeki alt başlıklarla yapılan bu varsayımları ve DFT'nin oluşumunu kronolojik olarak anlatmaya çalışacağım.

#### 2.1.1 Thomas-Fermi Yaklaşımı

Serüven, 1926'da Llewellyn Hilleth Thomas ve Enrico Fermi'nin atomların elektronik yapısını, tek elektronlu taban durum yoğunluğu  $\rho_0(\mathbf{r})$  kullanarak inceleyen yaklaşımı oluşturması ile başlar [13]. Ancak tek elektron molekülleri bağlamak için yeterli değildir. Parçacık sayısı artırılmalıdır, artan parçacık sayısı sorunları da yanında getirmektedir. Bu problem, Thomas ve Fermi ile aynı dönemlerde, Born ve Oppenheimer tarafından incelemeye alınmıştır.

#### 2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Özellikle büyük sistemlerde, çok parçacıklı Hamiltoniyen için kesin çözümler elde etmek oldukça zor, pratik olarak imkansızdır. Sistemin karışmış orbital yapısı, dalga fonksiyonunun tek parçacık bileşenlerine ayrılmasını engeller. Bu nedenle, birkaç yaklaşıma ihtiyaç vardır. Bunlardan ilki, dalgayı elektronik ve nükleer bileşenlere ayrılma işlevi sağlayan 1927 yılında ortaya atılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [14]. Bu yaklaşımın arkasındaki fikir, elektron ve çekirdek arasındaki devasa kütle farkıdır. Çekirdeklerin hareketi elektronların hareketine kıyasla çok daha yavaş olacaktır. Yaklaşım ise çekirdekleri hareketsiz kabul ederek bunların kinetik

enerjilerini ihmal etmektedir. Çok parçacık probleminin karmaşıklığı biraz azaltılmış olsa da, bu basitleştirilmiş Hamiltonyeni çözmek hâlâ yorucu bir iştir. Nispeten daha basit bir çözüm elde etmek için aşağıda verilen başka yaklaşımlara ihtiyaç vardır [15].

### 2.1.3 Hartree-Fock Yaklaşımı

Çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu için bir diğer yaklaşım, bireysel tek parçacık dalga fonksiyonlarından genel bir dalga fonksiyonunu oluşturan Hartree çarpımıdır.

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \phi_3(\mathbf{r}_3) \phi_4(\mathbf{r}_4) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (2.1)$$

Bir fermiyonik sistem için, dalga fonksiyonu Hartree çarpımının bire normalize edilmiş lineer kombinasyonu olarak yazılabilir. 1930'da Fock, Slater tarafından önerilen kavramı dahil ederek dalga fonksiyonunu değiştirdi. Fock toplam dalga fonksiyonu, Slater determinantı olarak temsil ederken dalga fonksiyonunun anti-simetrik doğasını da içerir.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_3(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \phi_3(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3) & \phi_2(\mathbf{r}_3) & \phi_3(\mathbf{r}_3) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \phi_3(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Denklem 2.2 ile verilen matrisin iki sütunun yer değiştirmesi determinant değerini değiştirmezken anti-simetriyi sağlamış olur. Bu determinant ayrıca iki satır ya da iki sütunun aynı olması durumunda determinant değerini sıfır yaparak bize Pauli dışlama ilkesine uyduğunu gösterir [16].

### 2.1.4 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Daha sonra Hohenberg-Kohn (HK) teoremi, atomların elektronik yapısını açıklamak için prensipte  $\rho(\mathbf{r})$  yoğunluğa bağlı bir yöntemin var olabileceğini gösterdi. Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Bu teorem, taban durum dalga fonksiyonu ve taban durum elektron yoğunluğu arasında bire bir eşleme olduğunu belirtir [17]. Böylece Hohenberg ve Kohn taban durum enerjisi  $E$ 'nin  $E[\rho(\mathbf{r})]$  olarak ifade edilebileceğini söyleyebiliriz. Burada  $\rho(\mathbf{r})$  elektron yoğunluğudur. Teorinin adı da buradan

gelmektedir. Bu teori, N elektronlu bir sistemin Schrödinger denklemini çözmek için  $3N$  değişken içeren bir dalga fonksiyonunu kullanmak yerine, sadece üç tane uzaysal değişken içeren elektron yoğunluk fonksiyonu kullanmayı önerir. Böylece problemin çözümü nispeten basitleşmiş olacaktır. Fakat bu teori bize elektron durum yoğunluğunun nasıl oluşturulacağına dair kesin bir bilgi vermemektedir. Fakat Schrödinger denkleminde elde edilebilecek enerjiyi en aza indiren elektron yoğunluğu, genel fonksiyonelin tam çözümüne karşılık gelen gerçek elektron yoğunluğu olarak alınabilir. Teorinin temeli olan teoremler aşağıda verilmiştir.

#### 2.1.4.1 Teorem 1

**Teorem 2.1.** Dış potansiyel  $V_{dış}(\mathbf{r})$ 'nin elektron yoğunluğunun  $\rho(\mathbf{r})$  tek bir fonksiyoneli olduğunu belirtir ve dolayısıyla toplam taban durum enerjisi de elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli.

Aynı taban durum  $\rho_0(\mathbf{r})$  yoğunluğunu veren birbirinden farklı iki  $V_{dış_1}$  ve  $V_{dış_2}$  dış potansiyelimiz olduğunu varsayalım. Bu iki potansiyel yine iki ayrı  $H_{dış_1}$  ve  $H_{dış_2}$  Hamiltonyenlerine ve iki ayrı  $\psi_{dış_1}$  ve  $\psi_{dış_2}$  dalga fonksiyonuna sahiptir.

Varyasyon ilkesine göre hiçbir dalga fonksiyonu  $H_{dış_1}$  Hamiltonyeni için  $\psi_{dış_1}$ 'nin enerjisinden küçük değer alamaz.

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (2.3)$$

Taban durumun dejenere olmadığı varsayıldığında, eşitsizlik kesinlikle geçerlidir. İki Hamiltoniyen için de aynı taban durum yoğunluklarına sahip olduğumuz için, Denklem 2.3'deki beklenen değerini yeniden yazabiliriz:

$$\langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \int [V_{dış_2}(\mathbf{r}) - V_{dış_1}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

Daha sonra indisleri değiştirerek,

$$\langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \int [V_{dış_1}(\mathbf{r}) - V_{dış_2}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. Denklem 2.4 ve 2.5 taraf tarafa eklenir ve Denklem 2.3 kullanılırsa,

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (2.6)$$

elde edilir. Bu açıkça bir çelişkidir. Dolayısıyla bir başka teoreme daha ihtiyaç vardır.

#### 2.1.4.2 Teorem 2

**Teorem 2.2.** *Herhangi bir dış potansiyel  $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$  için, enerji,  $\rho(\mathbf{r})$ 'nin evrensel bir fonksiyoneli olarak tanımlanabilir ve bu fonksiyoneli minimum yapan değer sistemin tam taban durum enerjisidir.*

Dış potansiyel, yoğunluk tarafından tek bir şekilde belirlendiğinden ve dalga fonksiyonunda tek bir şekilde bu dış potansiyel tarafından belirlendiğinden, sistemin diğer tüm gözlemlenebilirleri de belirlenmiş olur. O zaman enerji, yoğunluğun bir fonksiyonu olarak yazılabilir:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{iç}}[\rho] + \int V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}} \equiv F[\rho] + \int V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}} \quad (2.7)$$

Burada E toplam enerjiyi, T kinetik enerjiyi,  $E_{\text{iç}}$  iç enerjiyi, üçüncü terim dış potansiyelden kaynaklı enerjiyi,  $E_{\text{xc}}$  ise değiş tokuş korelasyon enerjisini temsil etmektedir.  $F[\rho]$  evrensel bir fonksiyoneldir çünkü kinetik ve iç potansiyel enerjilerin işlemi tüm sistemler için aynıdır. Taban durum için enerji, tek  $\rho_1(\mathbf{r})$  taban durum yoğunluğu ile tanımlanır:

$$E_1 = E[\rho_1] = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle \quad (2.8)$$

Varyasyon prensibinden ayrı bir  $\rho_2(\mathbf{r})$  durum yoğunluğu  $\rho_1(\mathbf{r})$ 'nin verdiğiinden daha büyük enerji vermelidir.

$$E_1 = E[\rho_1] = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 \quad (2.9)$$

Buradan,  $\rho(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak yazılan sistemin toplam enerjisi  $\rho(\mathbf{r})$ 'ye göre en aza indirildiğinde taban durumun toplam enerjisi bulunur. Enerjiyi en aza indiren durum yoğunluğu, taban durum yoğunluğudur [17].

### 2.1.5 Kohn-Sham Yöntemi

Günümüzde kullanılan modern versiyon, Kohn-Sham (KS) DFT, taban durum çok elektron problemini çözmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bir dizi yörünge için çözülmesi gereken öz-uyumlu denklemleri tanımlayan tam  $\rho(\mathbf{r})$  yoğunluğu, gerçek sistemin yoğunluğu olarak ele alınır. Kohn-Sham denklemi (Denklem 2.10), etkileşmeyen parçacıklardan oluşan temsili bir sistemin Schrödinger denklemi, herhangi bir etkileşimli parçacık sistemi ile aynı yoğunluğu üretir. Böylece,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etkin}(\mathbf{r})\right)\phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

yazılabilir. Kohn-Sham teorisine göre etkin potansiyel, tek parçacık yoğunluğunu  $\rho(\mathbf{r})$ 'yi sistemin tam yoğunluğu yapan bir potansiyel olarak tanımlanır. HK teoremine göre, taban durum enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E = T + V_{çek} + U + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

Burada T, KS orbitallerinin kinetik enerjisidir,  $V_{çek}$  çekirdeğin oluşturduğu potansiyel,  $U$  Hartree terimidir (yada Coulomb),  $E_{xc}[\rho]$  ise diğer her şeyi temsil eder. Daha sonra KS denklemleri tarafından verilen enerjiyi en aza indiren dalga fonksiyonları bulunur. Buradaki potansiyel terimleri etkin potansiyel adı altında yazılabilir.

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_{çek}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

Denklem 2.12'deki ilk terim  $V_{çek}$ , atom çekirdeği ile elektron topluluğu arasındaki etkileşimi tanımlar. İkinci terim, Hartree potansiyeli, yani elektronlar arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Kohn-Sham denklemlerinden  $\rho$ , problemdeki tüm elektronlar dikkate alınarak tanımlanır. Bu denklemlerde, enerjiye küçük ama oldukça önemli katkı, değiş-tokuş korelasyon (XC) enerjisi,  $\rho(\mathbf{r})$  terimleri ile verilmelidir. Prensipite küçük sistemler için bu fonksiyonel tam olarak bulunabilir ama bu yöntemin, Schrödinger denkleminin doğrudan çözümünden daha zahmetli olduğu görülmüştür. Pratik hesaplamalarda, XC katkısı tam değildir ve sonuçlar sadece kullanılan yaklaşıklık kadar iyidir.

### 2.1.6 Düzlem Dalga Seti ve Pseudo Potansiyel Yöntemi

Kohn-Sham denklemlerinin yinelemeli hesaplanmasını, kesin ve verimli bir şekilde sağlamak için etkileşime girmeyen elektronların durumu uygun bir temel fonksiyon seti cinsinden tanımlanmalıdır. Bu durum düzlem dalgalarla (Plane Wave, PW) verilebilir. Düzlem dalga baz seti genellikle önceden belirlenmiş bir kesme enerjisinden daha küçük olması kriteri kullanılarak kesilir. Hesaplamanın doğruluğu kesme enerjisi ( $E_{kes}$ ) sistematik bir şekilde değiştirilerek ayarlanabilir. Bir sistemdeki tüm elektronlar hesaba katıldığında, çekirdek bölgesinin yakınındaki salınım davranışını çözmek için çok büyük bir PW seti gerekir. Bu problemin üstesinden gelmek için sanki (pseudo) potansiyel yaklaşımı kullanılır.

Bir atomun elektronları, bulundukları kabuklara göre çekirdek ve değerlik elektronları olarak sınıflandırılabilir. Çekirdek elektronları, kapalı kabuk orbitalleri ile çekirdeklerin etrafına yerleşmiştir. Çekirdeğe nispeten uzak olanlar ise etkileşimleri ve kimyasal bağ oluşumunu içerenler değerlik elektronlarıdır. Atom küresel olarak kabul edilirse belirli bir yarıçaptan sonra, değerlik elektronları birkaç düzlem dalga tarafından uygun şekilde tanımlanabilme eğilimindedir. Bu durum göz önüne alınarak, malzemelerin hemen hemen tüm kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değerlik elektronlarının davranışına bağlı olması nedeniyle, salınımlı çekirdek kısmı daha yumuşak sanki potansiyellerle değiştirilir ve sonuç olarak DFT hesaplamalarında sadece değerlik elektronlarının yoğunluğu dikkate alınır.

### 2.1.7 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Çok parçacık için sorun şudur: DFT'deki anahtar parametre olan değiş-tokuş korelasyon fonksiyonel  $E_{xc}$ 'nin açık biçimi hâlen bilinmemektedir. Buradaki zorluk, hem değiş-tokuşun hem de korelasyon birleşimi olan değiş-tokuş korelasyon fonksiyonunun tam şekilde yazabilmektir. Bu probleme çözüm önerisi olarak, aşağıda bahsi geçen LDA olarak bilinen yerel yoğunluk yaklaşımı ve genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) gibi çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir.

#### 2.1.7.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)

En basit XC yaklaşımı, yine W. Kohn ve L. J. Sham çalışması olan yerel yoğunluk yaklaşımıdır (Denklemler 2.13) [18]. Metot 1970'lerde ve 1980'lerde katı yapılarla ilgili hesaplamalarda standart haline almıştır ve halen kullanılmaktadır. LDA, elektron yoğunluğunun konumla değişiminin çok az olduğunu varsayar ve yerel yoğunluğu tekdüze bir elektron gazı olarak ele alır. Bu yaklaşıma dayanarak, bir sistemdeki elektron yoğunluğu, uzaysal koordinatlarına göre çok yavaş değişir, bu da yerel olarak

tekdüze bir elektron yoğunluğu sağlar. Buna göre:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) [E_x(\rho(\mathbf{r})) + E_c(\rho(\mathbf{r}))] d^3r \quad (2.13)$$

yazılır. Burada,  $E_x(\rho)$  ve  $E_c(\rho)$  sırasıyla elektron başına değiş-tokuş ve etkileşim enerjilerini ifade eder. Ancak LDA'daki moleküller genel olarak yaklaşık baş başına 1 eV'den daha büyük bağ enerjisine sahiptir. Bu durum LDA'nın kullanım alanını kısıtlar ve başka yaklaşımlara ihtiyaç vardır.

#### 2.1.7.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)

LDA'da yapılan varsayım elektron yoğunluğunu açıklamak için yetersizdir. Yerel olarak tekdüze elektron yoğunluğu kavramı, elektron yoğunluğunun uzaysal koordinatların bir fonksiyonu olarak değişmesinin beklendiği, birbiriyle yüksek düzeyde ilişkili sistemler için uygun değildir. Elektron yoğunluğu uzaysal koordinatlarla değişebilir ve karşılık gelen değişim korelasyon enerjisi elektron yoğunluğunun gradyanı olarak ifade edilebilir. Bu nedenle yöntem genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı olarak bilinir. 1980'lerin sonlarında, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı hesaplamalı fizik alanında daha doğru sonuçlar elde etmeyi mümkün kılmıştır (Denklem 2.14) [19]. Bu yaklaşıma göre XC enerjisi,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) d^3r \quad (2.14)$$

biçimindedir. Daha sonra genişletilmiş sistemlere yönelik uygulamalarda GGA'nın bir uzantısı olan GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) baskın hale gelmiştir [20].

#### 2.1.7.3 Hibrit Fonksiyoneller

1990'ların başında, hibrit yaklaşımlar başta Becke olmak üzere, GGA'nın değiş-tokuş kısmını Hartree-Fock (HF) değiş-tokuşu ile değiştirerek bugün kimya alanında oldukça popüler olan B3LYP (Becke-3–Lee-Yang-Parr) yaklaşımını ortaya çıkardı [21]. Günümüzde, DFT hesabında kullanılan 300'den fazla yaklaşım vardır. Son on yıl içinde her yıl bu listeye ondan fazla yeni yaklaşım dahil olmuştur [22].

Daha önce de değindiğimiz gibi DFT hesapları, kullanılan yaklaşımın doğruluğu kadar doğrudur. Bu yaklaşımların artıları ve eksileri göz önüne alınarak, elde edilmek

istenilen sonuca en yatkın, yani hesaplanan değerin eğer var ise deneysel değerlerle uyumlu sonuç üreten, yaklaşım seçilmelidir.

## 2.2 Boltzmann Taşıma Teorisi

Boltzmann taşıma teorisi (Boltzmann Transport Theory, BTT), termoelektrik özellikleri hesaplamının ana aracıdır. Boltzmann taşıma denkleminin (Boltzmann transport equation, BTE) türetilmesindeki temel varsayım,  $t$  zamanında  $\mathbf{r}$  yarıçapı içerisinde yer alan elektronların sayısını veren bir  $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  dağılım fonksiyonudur. Termal dengede elektronlar Fermi-Dirac,  $f_{\mathbf{k}}^0$ , istatistiğine göre dağılırlar.

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (2.15)$$

Dağılım fonksiyonunun zamanla değişimi, üç terimin toplamı olarak düşünülebilir. Bir difüzyon terimi, bir elektrik alan terimi ve bir saçılma terimi. Dağılım fonksiyonunun toplam değişim hızı, numuneden geçen ısı akışının sabit olduğu durumda sıfır olmalıdır. Böylece en genel Boltzmann taşıma denkleminin formu şu şekilde verilir:

$$\frac{df_{\mathbf{k}}}{dt} = \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{\text{difüzyon}} + \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{\mathbf{E}} + \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{\text{saçılma}} = 0 \quad (2.16)$$

Daha sonra, Denklem 2.16 zincir türev uygulanıp, saçılma terimi sağ tarafta kalacak şekilde tekrar düzenlenirse,

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H} \right) \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = - \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{\text{saçılma}} \quad (2.17)$$

olarak elde edilir. Denklem 2.17'deki ilk iki terim difüzyon ve elektrik alan terimleridir. Sırasıyla zamana bağımlılık  $\mathbf{r}$  ve  $\mathbf{k}$ 'ye aktarmıştır. Elektronların hızı  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  ile verilirken,  $\mathbf{E}$  ve  $\mathbf{H}$  sırasıyla elektrik ve manyetik alanı gösterir. Elektronun yükü  $e$ , ışık hızı  $c$  ile verilir ve  $\hbar$  Planck sabitidir. Görüldüğü gibi ilk iki terim çok fazla bilinmeyen içermez ve çözülebilir. Öte yandan, sağ taraftaki saçılma terimi olduğu gibi bırakılır.  $\mathbf{k}$  durumundan  $\mathbf{k}'$  durumuna ileri geri hareket eden elektronların olasılıkları ( $P$ ) üzerinde bazı analizler yapmak ve geçişi tanımlamak mümkündür.

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' &= f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) Q_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' \\ P_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} d\mathbf{k}' &= f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) Q_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} d\mathbf{k}' \end{aligned} \quad (2.18)$$

$Q_k^k = Q_k^{k'}$  Fermi'nin altın kuralı ile hesaplanabilen içsel geçiş oranıdır. Saçılma terimi, Denklem 2.18'de verilen olasılıklar arasındaki fark olarak yazılabilir. Parantezler genişletildiğinde daha yüksek dereceli terimler sadeleşir ve elimizde birinci derece terimler kalır. Sonraki adım, saçılma terimindeki ilgili pertürbe dağılımları  $\mathbf{k}$  ve  $\mathbf{k}'$  durumları için denge dağılımlarının çıkarılmasını içerir. Bunun mümkün olması denge dağılımının zamana göre durağan olmasındandır. Bu sistemimizdeki ilginç durum sadece dengeden sapmadan kaynaklanmaktadır. Ayrıca dengeden sapmanın çok küçük olduğunu varsayarsanız, bu durum Denklem 2.17'nin sol tarafında  $f_k$ 'yi  $f_k^0$  ile değiştirmemize izin verir. Sonuç olarak, doğrusallaştırılmış BTE aşağıdaki forma dönüşür.

$$-\mathbf{v}_k \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - \mathbf{v}_k e \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon} \mathbf{E} = \int [(f_k - f_k^0) - (f_{k'} - f_{k'}^0)] Q_k^{k'} d\mathbf{k}' \quad (2.19)$$

Burada  $\varepsilon$  elektronların özenerjisini temsil eder. Daha önce de belirtildiği gibi, Denklem 2.19'un sağ tarafı, Fermi'nin altın kuralı yardımıyla çözülebilir. Ancak pratikte bu çok karmaşıktır ve uzun hesaplamalar gerektirir. Bu nedenle, sistemin taşıma özelliklerinin nedeni olarak yalnızca sapmanın olduğunu varsaymak çok önemlidir. Ayrıca dengeden ne sıklıkta uzaklaştığımızı gösteren bir sabit tanımlamamız gerekiyor. Bu sabite elektronların gevşeme süresi ( $\tau$ ) denir. Gevşeme süresi yaklaşımı ile Boltzmann taşıma denklemi,

$$-\mathbf{v}_k \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - \mathbf{v}_k e \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon} \mathbf{E} = \frac{f_k - f_k^0}{\tau} \quad (2.20)$$

biçimine dönüşür. Şimdi Denklem 2.20'nin  $f_k$  için düzenlemek önemli hale geliyor. Ayrıca dağıtım fonksiyonunun  $\tau$  ile orantılı olduğunu ve nihai sonuçların büyük ölçüde hangi gevşeme zamanı değerini kullanmayı seçtiğimize bağlı olacağını belirginleşir.

Belirli bir sistemin termoelektrik özellikleri, elektrik ve ısı akımı yoğunluk denklemlerinden elde edilebilir:

$$j = \int e \mathbf{v}_k f_k \frac{d^3 \mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (2.21)$$

$$q = \int (\varepsilon - \mu) \mathbf{v}_k f_k \frac{d^3 \mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (2.22)$$

Burada  $j$  elektrik akımı yoğunluğu,  $q$  ısı akısı,  $\varepsilon$  elektronun enerjisi ve  $\mu$  kimyasal

potansiyeldir.  $f_{\mathbf{k}}$ , Denklem 2.20'yi kullanarak Denklem 2.21 ve Denklem 2.22'de yer değiştirdiğinde aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\begin{bmatrix} K_0 & \frac{1}{eT}K_1 \\ \frac{1}{e}K_1 & \frac{1}{e^2T}K_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j \\ q \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

Denklem 2.23 için  $K_n$ ,

$$K_n = e^2 \int \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^n d\varepsilon \quad (2.24)$$

olarak verilir.

$$\sigma(\varepsilon) = \tau \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \frac{d^3 \mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (2.25)$$

Denklem 2.23 ile verilen elektrik alanı ve sıcaklık gradyanına etki eden matris, sistemin termoelektrik özellikleri hakkında bilgi verir. Matrisin köşegeninden elektriksel ve termal iletkenlik elde edilebilirken, diğer terimler, Seebeck katsayısının tanımı olan sıcaklık ve elektrik alanı arasındaki ilişkiyi gösterir:

$$\sigma = K_0 = \int \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (2.26)$$

$$\kappa_e = \frac{K_2}{eT} = \int \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 d\varepsilon \quad (2.27)$$

$$S = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} = \frac{1}{eT} \frac{\int \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) d\varepsilon}{\int \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (2.28)$$

Denklem 2.26'daki  $\sigma$ , Denklem 2.23'de sıcaklık gradyanı sıfıra götürülerek oluşan basit  $j = K_0 \mathbf{E}$  ile elde edilir. Denklem 2.27'de  $\kappa_e$  elektriksel termal iletkenliği,  $j \neq 0$  olarak ele alındığında elde edilir. Fakat elektriksel termal iletkenlik her zaman  $j = 0$  iken ölçülür. Denklem 2.28, Seebeck katsayısı  $j = 0$  iken  $\mathbf{E}$  ile  $\nabla T$  arasındaki ilişkiden elde edilir. Denklem 2.24'de termoelektrik özelliklerin hesaplanmasında gevşeme süresinin çok önemli bir rol oynadığını açıkça görülmektedir. Her ne kadar  $S$ ,  $\tau$ 'dan bağımsız olsa bile sistemde başka bileşenler değişir, bu da gevşeme süresinin uygun

bir tahminini elde etmenin ne kadar önemli olduğunu vurgular [23].

### 2.3 Elektriksel İletkenlik

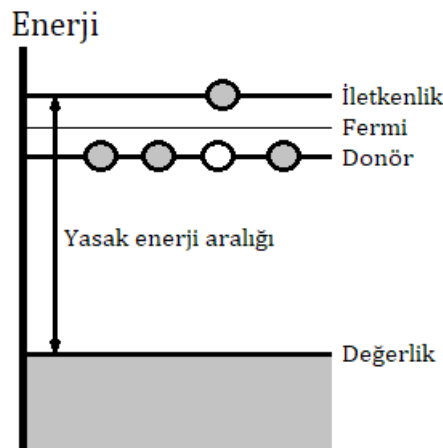
Metallerde elektriksel iletkenlik, Drude modeline göre taşıyıcı konsantrasyonu ile doğru orantılı ve etkin kütle ile ters orantılıdır.

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (2.29)$$

Denklem 2.29'da  $n$  Bölüm 2.6'da tekrar değinilecek olan taşıyıcı konsantrasyonu,  $\tau$  gevşeme süresi (iki çarpışma arası geçen süre) ve  $m^*$  etkin kütleği temsil etmektedir [15]. Fermi dağılımı nedeniyle, yük taşıyıcı yoğunluğu sıcaklıktan neredeyse bağımsızdır. Sıcaklık bağımlılığı sadece gevşeme süresi  $\tau$  içerisinde yer alır. Daha yüksek elektriksel iletkenlik elde etmek için etkin kütlesi daha az olmalıdır.

Yarı iletkenlerde ise aynı mekanizma farklı bir durum ile çalışır. Metallerin aksine, taşıyıcı konsantrasyonları sıcaklığa bağlıdır. Yarı iletkenlerde elektronlar ve deşikler taşıyıcı olarak elektriksel iletme katkıda bulunur.  $\sigma$ 'nın sıcaklığa bağımlılığı, sırasıyla elektronların ve deşiklerin  $\mu_n$  ve  $\mu_p$  mobilitelerinin ve elektronlar için  $n$  ve deşikler için  $p$  yük taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir.

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (2.30)$$



**Şekil 2.1** N-katkılı bir yarı iletken üzerindeki elektronik bantların şematik çizimi. Grafiğin sağ tarafında çizgilerin temsil ettikleri enerji seviyeleri belirtilmiştir.

Örnek olarak n-tipi bir yarı iletken için taşıyıcı konsantrasyonu üç durum için incelenebilir. Birincisi termal enerjinin tüm donörleri iyonize etmek için yetersiz

kaldığı ama bazılarının iyonize olduğu durum ( $E_d \gg k_B T$ ). Yani elektronların donör bölgeden iletim bölgesine uyarıldığı durum.

$$n \propto e^{-\frac{E_d}{2k_B T}} \quad (2.31)$$

İkincisi, tüm donörler iyonizedir ancak termal enerji elektronları enerji aralığı boyunca uyarmak için yeterli değildir ( $E_d \ll k_B T \ll E_g$ ).

$$n = \text{sabit} \quad (2.32)$$

Son durum ise termal enerji, bant aralığı boyunca elektronları uyarmak ve bu bölgede yük taşıyıcıları üretmek için yeterlidir ( $E_g \ll k_B T$ ).

$$n \propto e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.33)$$

Mobilitenin sıcaklığa bağlılığı,

$$\mu(T) = \frac{e\tau}{m} \quad (2.34)$$

ile verilir. Taşıyıcı konsantrasyonu düşük sıcaklıklarda,

$$\mu \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (2.35)$$

ile, büyük sıcaklıklarda

$$\mu \propto T^{-\frac{3}{2}} \quad (2.36)$$

ile orantılıdır.

## 2.4 Termal İletkenlik

Isı iletimi, elektronların ve fononların hareketi ile mümkündür ve net ısıl iletkenlik, elektronlardan kaynaklanan ısıl iletkenlik ile fononlardan kaynaklanan ısıl iletkenliğin toplamı olarak tanımlanabilir. Termal iletkenliğin elektronik kısmı, Wiedemann-Franz

yasasına göre elektrik iletkenliği ile ilgilidir.

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2.37)$$

Burada,  $\kappa_e$  termal iletkenliğin elektronik kısmıdır, L Lorenz sayısıdır ve  $\sigma$  elektriksel iletkenliktir.  $\sigma$ 'nın artırılması da  $\kappa_e$ 'yi artıracaktır.

$$\kappa_p = \frac{1}{3}v_p l C_v \quad (2.38)$$

$\kappa_p$  termal iletimin fonon katkısını temsil eder.  $v_p$ ,  $l$  ve  $C_v$  sırasıyla fonon hızını, ortalama serbest yolu ve ısı kapasitesini temsil eder. Bu ilişki, fonon ısı iletkenliğinin daha düşük değerini elde etmek için düşük fonon hızı ve düşük ortalama serbest yol ihtiyacını gerektirir. Netice olarak

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (2.39)$$

yazılabilir. Düşük sıcaklıkta, toplam ısı iletkenliğe fonondan gelen katkı elektronik katkıya kıyasla daha büyüktür [24].

## 2.5 Termoelektrik

### 2.5.1 Seebeck Etkisi

Termoelektrikle ilgili çalışmalar 1821 yılında Eston-Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck'in manyetik özellikleri incelemek isterken, bakır ve bizmut telleri uç uca ekleyerek oluşturduğu kapalı döngü düzeneği ile tesadüfen termoçifti keşfiyle birlikte başlamıştır. Seebeck, uçları birbirine temas eden iki farklı cins metalin birleşim noktası ısıtıldığında bir potansiyel fark oluşabildiğini göstermiştir [25]. Termoelektrik etki, keşfine ithafen Seebeck etkisi olarak bilinir. Seebeck etkisi ile sıcaklık farkı, doğrudan elektrik potansiyele dönüştürülebilir (Denklem 2.40).

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.40)$$

### 2.5.2 Peltier Etkisi

1834'te, Seebeck'ten on üç yıl sonra, Fransız saatçi ve fizikçi olan Jean Charles Athanase Peltier, bizmut ve antimon ile oluşturduğu düzenekte sıcaklık anomalilerini gözlemlendi. Bir elektrik akımının termoelektirik düzeneği boyunca aktığında iki farklı malzemenin birleşim noktalarında ısıya serbest bırakıldığını veya emildiğini keşfetti. Bu olay da Peltier etkisi olarak anılır [25]. Ancak, 13 yıl önce Seebeck gibi, Peltier de durumun doğasını anlayamadı. Rus fizikçi Heinrich Friedrich Emil Lenz 1838'de elektrik akımı akış yönüne ve iletkenlerin karakterlerine göre ısıya birleşim noktaları arasında taşındığını açıkladı. Seebeck etkisine benzer şekilde Peltier etkisi için de Peltier katsayısı  $\Pi$  ile ifade edilir. Devreye bir elektrik akımı uygulandığında, kavşaklardan birinde bir ısı emilimi diğerinde ısı serbest bırakılması gözlenir (Denklem 2.41) [26].

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad (2.41)$$

Burada,  $Q$  birleşim noktaları arası ısı miktarını,  $I$  devreye uygulanan akım miktarını temsil etmektedir.

### 2.5.3 Thomson Etkisi

Termoelektrik denilince akla gelen üçüncü bir etki ise Thomson etkisidir. Thomson etkisi, bir elektrik devresinde, aynı anda hem bir sıcaklık gradyanı hem de bir elektrik akımı olması durumuna denir. Devrenin her bir bireysel bölgesinde ısı emilimi veya serbest bırakılması vardır. Thomson, termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarını tersinir bir duruma uygulayarak, Seebeck ve Peltier arasındaki ilişkiyi gösterdi (Denklem 2.42) [27].

$$\Pi = ST = \frac{Q}{I} \quad (2.42)$$

$$\frac{dQ}{dx} = \mathcal{T} I \frac{dT}{dx} \quad (2.43)$$

Genellikle  $\tau$  ile ifade edilen Thomson katsayısı önceki kısımda bahsi geçen gevşeme zamanı ile karıştırılmaması için burada  $\mathcal{T}$  ile gösterilmiştir. Denklem 2.43'nin sağ kısmı birim uzunluk ile ısı değişimi,  $\mathcal{T}$  Thomson katsayısını,  $I$  akım miktarını, sondaki türev ise sıcaklığın mesafe ile değişimini ifade eder.

#### 2.5.4 Termoelektrik Verim $zT$

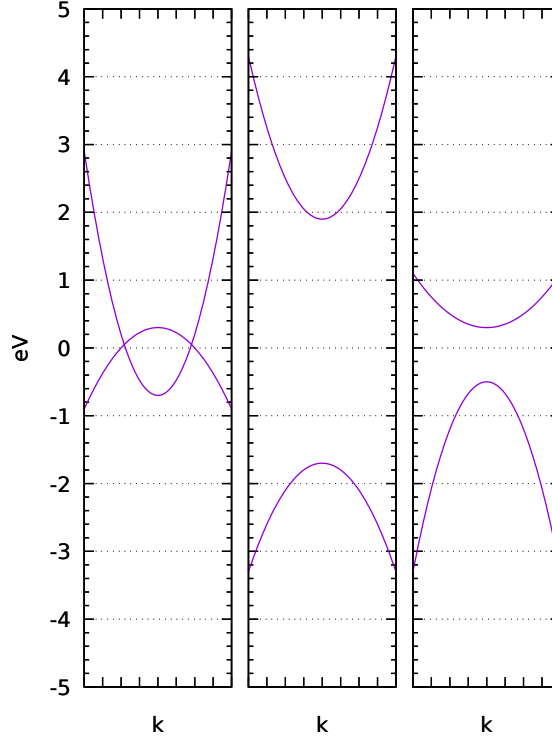
Yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip termoelektrik cihazlar, katı hal güç jeneratörleri ya da ısı pompası (ısıtıcı/soğutucu) olarak ifade edilebilir. Bir malzemenin enerji dönüşüm verimliliği, Denklem 2.44'de tanımlanan birimsiz  $zT$  katsayısı ile ölçülür.

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2.44)$$

Burada  $S$  Seebeck katsayısı,  $\sigma$  elektriksel iletkenlik,  $T$  sıcaklık ve Denklem 2.39'de bileşenleri verilen  $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$  toplam termal iletkenliktir. Denklem 2.44 gösteriyor ki, iyi bir termoelektrik malzemenin yüksek bir Seebeck katsayısı, bu genellikle yarı iletken malzemelerde görülmektedir, metaller gibi yüksek elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), camsı malzemelerde olduğu gibi zayıf termal iletkenliğe ( $\kappa$ ) sahip olması gerekir [28].  $zT$  malzemenin termoelektrik verimini ifade ederken, kesrin üstte kalan kısmı,  $S^2 \sigma$  güç faktörü (power factor, PF) olarak adlandırılır ve bu terimin büyük olması daha fazla iş yapabilme kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

#### 2.6 Bant Yapısı

Kuantum mekaniği çerçevesinde, iletken ve yalıtkan ayrımı ilk olarak Bloch ve Wilson tarafından 20. yüzyılın başlarında yapıldı [29]. Bölüm 2.1.5'te verilen Kohn-Sham denklemin etkileşmeyen parçacıklar için çözümü gerçek sistemin elektron enerji seviyeleri hakkında bilgi verir. Öz-enerji olarak da adlandırılan bu enerji seviyeleri, Brillouin bölgesindeki konumları temsil eden bir dizi  $\mathbf{k}$  noktası için elde edilir. Belirli bir  $\mathbf{k}$ -noktası yolu boyunca öz-enerji varyasyonları, üst üste binerek bant olarak adlandırılan bölgeyi oluşturur. Enerji seviyelerinin tamamı malzemenin bant yapısını oluşturur. Bant yapısı, üç boyutlu Brillouin bölgesinden geçen çizgilerin basit bir grafiği olmasına rağmen, bant aralığı, elektron hareketliliği ve durum yoğunluğu kavramını açıklamaya yardımcı olan güçlü bir görsel araç olarak hizmet edebilir. En üst dolu değerlik ve en alt boş iletim durumları arasındaki boşluk, izin verilen enerji seviyelerinin olmadığı bir bölge oluşturduğunda bir yasak enerji aralığı mevcuttur.



Şekil 2.2 Sırası ile iletken, yalıtkan ve yarı iletken bant yapısı örneği grafiği

### 2.6.1 İletkenler

Enerji bandı doluyorsa, en yüksek dolu ve en düşük boş enerji düzeyi, Fermi enerjisi ( $E_f$ ) olarak adlandırılan enerjiyle aynıdır. Bant yapısında öz-enerji değerlerinin Fermi enerji seviyesini kestiği görülür. Bu nedenle elektronları bir banttan bir diğerine taşımak için uyarma enerjisi gerektirmezler. Bu tür malzemelere metalik ya da iletken malzemeler denir [26]. Bu tip malzemelerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklıkla ters orantılıdır.

### 2.6.2 Yalıtkanlar

Bir yalıtkan, değerlik bantları tamamen dolu ve iletim bantları tamamen boş olan bir malzemedir. Fermi enerji seviyesinde durumları yoktur. Hiç bir malzeme tam olarak yalıtkan değildir fakat yalıtkanların sahip oldukları büyük enerji aralığı değerlik elektronlarını iletim bandına taşımak için büyük enerji gerektirir. Bu malzemeler pratik olarak yalıtkandır.

### 2.6.3 Yarı İletkenler

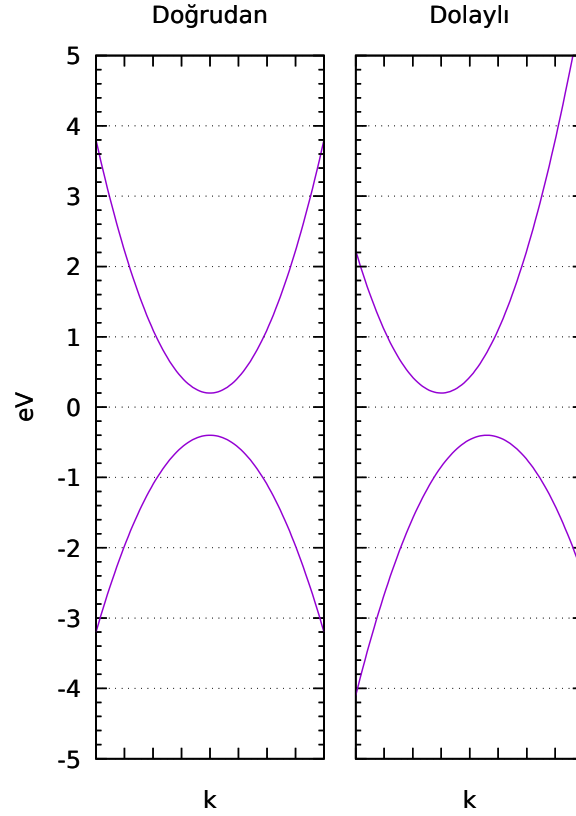
Değerlik bandının üstü ile iletim bandının altı arasındaki enerji boşluğuna bant aralığı,  $E_g$  denir. N parçacıklı sistem için bu şu şekilde tanımlanabilir.

$$\begin{aligned}
E_g &= [E(N+1) - E(N)] + [E(N-1) - E(N)] \\
&= E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)
\end{aligned}
\tag{2.45}$$

Burada  $E(N)$ ,  $E(N+1)$  ve  $E(N-1)$  sırasıyla  $N$ ,  $(N+1)$  ve  $(N-1)$  parçacıklara sahip sisteme karşılık gelen enerjilerdir.  $E_g$  ise elektron afinitesi ( $E(N+1) - E(N)$ ) ve bir elektronun iyonlaşma enerjisinin ( $E(N-1) - E(N)$ ) toplamıdır. Böylece  $E_g$  bir elektronu arasında geçiş olmayan iki bandın birinden diğerine taşımak için gerekli minimum enerji olarak ifade etmiş oluruz [16].

Yarı iletkenler birkaç elektronvolta kadar yasak enerji aralığına sahiptir. Değerlik bandı maksimumunun ve iletim bandı minimumunun momentum uzayı konumuna bağlı olarak iki bant aralığı türü vardır. Eğer bu konumlar aynı  $k$  noktası üzerinde ise doğrudan geçiş, değil ise dolaylı geçiş vardır. Doğrudan bir bant aralığında bir elektron, bant aralığının enerjisine sahip bir fotonu soğurarak değerlik bandından iletim bandına yükseltilebilir. Ters durumda da aralık enerjisi kadar enerjiye sahip bir foton saçılır. Dolaylı geçişte ise fotona ek olarak momentumlar arası fark kadar momentuma sahip fonon saçılması olur. Böylece hem enerji hem de momentum korunur [23]. Yarı iletken malzemeler taşıyıcı tiplerine göre iki kategoriye ayrılırlar. N-tipi, taşıyıcı olarak Fermi seviyesi üzerindeki elektronları kullanır, p-tipi ise elektronun olmadığı yer anlamındaki deşikleri kullanır. İletkenlerin aksine yarı-iletkenlerin iletkenliği sıcaklık ile artar. Bunun sebebi ise yarı iletkenlerde fermi seviyesinin altında kalan elektronlar iletim bandına geçmek için dışarıdan sahip oldukları enerji aralığı büyüklüğünde bir enerjiye ihtiyaç duymalarıdır. Bu enerji elektrik alan, manyetik alan ya da ısı kaynaklı olabilir. Bu durumda dışarıdan verilen ısı mobilitiyi arttırarak iletkenliği arttırmış olur.

$I$  iyonlaşma potansiyeli ve  $A$  elektron afinitesi olarak tanımlarsak temel yasak enerji aralığı  $I-A$  'dır. Fakat tam bir XC fonksiyoneli ile bile KS enerji aralığı, yani HOMO (en yüksek dolu moleküler yörünge) ve LUMO (en düşük boş moleküler yörünge) enerjileri arasındaki fark, bu değere eşit değildir. Yarı iletken katılar için hesaplamalar, KS enerji aralığının genel olarak temel yasak enerji aralığından önemli ölçüde daha küçük olduğunu (yaklaşık olarak % 50) göstermiştir. Prensip, büyük bir malzeme kümesine elektron ekleyip çıkartarak  $I - A$  bulunabilir. Ne yazık ki, LDA veya GGA'da, toplam enerji farkları ile bulunan bu enerji aralığı yanlışır çünkü bu yaklaşımlar elektronların yalıtkan katılar üzerinde yer değiştirmesine izin verir [30].



**Şekil 2.3** Geçiş örneği grafiği. Solda doğrudan, sağda dolaylı geçiş verilmiştir.

## 2.7 Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluğu, bir sistemde mevcut olan durumların sayısını tanımlar ve bir yarı iletken içindeki taşıyıcı konsantrasyonlarını ve taşıyıcıların enerji dağılımlarını belirlemek için gereklidir [31].

Basit bir örnek ile bir yarı iletkeni, kenarları  $L$  uzunluğunda olan sonsuz iki boyutlu (2D) bir kuantum kuyusu olarak modelleyebiliriz.  $m^*$  kütleli elektronlar kuyuda hapsedildiğini varsayalım. Kuyu içerisinde potansiyel enerji 0 alınarak Schrödinger denklemi çözüldüğünde:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi = E\psi \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + k^2\psi = 0 \quad (2.47)$$

Burada  $k$ , Denklem 2.48 ile verilir.

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.48)$$

Dalga fonksiyonu Denklem 2.49 ile gösterildiği gibi bileşenlerine ayrılabilir.

$$\psi(x, y) = \psi_x(x) \psi_y(y) \quad (2.49)$$

Denklem 2.49, Denklem 2.47'de yerine yazılırsa:

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + k^2 = 0 \quad (2.50)$$

Burada k sabittir. Bu durumda Denklem 2.50 iki parça halinde yazılabilir.

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k_x^2 \quad (2.51)$$

$$\frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -k_y^2 \quad (2.52)$$

Burada  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$  bileşenlerine ayrılmış oldu. Denklemin çözümü ise  $V=0$  için:

$$\psi = A \sin(k_x x) + B \cos(k_y y) \quad (2.53)$$

Dalga denkleminin kuyu sınırlarında sıfır olmasından dolayı sadece sinüs bileşeni fiziksel bir çözüm olabilir.

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{n_x \pi}{L} & n_x &= \pm 1, 2, 3 \dots \\ k_y &= \frac{n_y \pi}{L} & n_y &= \pm 1, 2, 3 \dots \end{aligned} \quad (2.54)$$

Ayrıca bu çözümünden enerjinin dalga sayısı olarak ifade edilen momentuma bağlı gösterimini de çıkarabiliriz. Bu yöntem ile Schrödinger denklemi bir ve üç boyut içinde çözülebilir.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.55)$$

### 2.7.1 Bir Boyutta Durum Yoğunluğu

Bir boyutta durum yoğunluğu, birim uzunluk ve birim enerji aralığı başına elektronik veya kuantum durumlarının sayısı olarak tanımlanır ve genellikle Denklem 2.56 şeklinde gösterilir.

$$D(E)_{1D} = \frac{1}{l} \frac{dN}{dE} \quad (2.56)$$

$dN$ ,  $E$  ve  $E+dE$  arasındaki enerji aralığında bulunan kuantum durumlarının sayısıdır.

$$N = \frac{2kl}{\pi} \quad (2.57)$$

Burada 2 spin yukarı spin aşağı durumları sebebiyle gelir. Denklem 2.56 tekrar Denklem 2.58 şeklinde yazılabilir.

$$D(E)_{1D} = \frac{1}{l} \frac{dN}{dk} \times \frac{dk}{dE} \quad (2.58)$$

Denklem 2.57 ise türev cinsinden 2.59 olarak düzenlenebilir.

$$\frac{dN}{dk} = \frac{2l}{\pi} \quad (2.59)$$

Momentuma bağlı enerji Denklem 2.60 ile verilir.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.60)$$

Denklem 2.60 türev formunda düzenlenerek Denklem 2.61 ve 2.62 elde edilir.

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (2.61)$$

$$\frac{dk}{dE} = \frac{m}{\hbar^2 k} \quad (2.62)$$

Düzenlenen tüm denklemler bir araya toparlandığında:

$$D(E)_{1D} = \frac{1}{l} \times \frac{2l}{\pi} \times \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} \quad (2.63)$$

$$D(E)_{1D} = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (2.64)$$

olarak elde edilir. Son olarak Denklem 2.65'de görülür ki durum yoğunluğu enerjinin bir bölü karekökü ile orantılıdır.

$$D(E)_{1D} \propto E^{-\frac{1}{2}} \quad (2.65)$$

### 2.7.2 İki Boyutta Durum Yoğunluğu

İki boyutta durum yoğunluğu, birim alan ve enerji aralığı başına elektronik veya kuantum durumlarının sayısı olarak tanımlanır ve genellikle şu şekilde tanımlanır.

$$D(E)_{2D} = \frac{1}{A} \frac{dN}{dE} \quad (2.66)$$

Burada A alanı ifade eder.

$$A = \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \quad (2.67)$$

Bu durumda bir dairenin dörtte birinin alanı:

$$= \frac{\pi k^2}{4} \quad (2.68)$$

$$N = 2 \times \frac{\pi k^2}{4} \left(\frac{l}{\pi}\right)^2 \quad (2.69)$$

Bir boyutta da olduğu gibi 2 katsayısı spin kaynaklıdır.

$$D(E)_{2D} = \frac{1}{A} \frac{dN}{dk} \times \frac{dk}{dE} \quad (2.70)$$

Denklem 2.69'den

$$\frac{dN}{dk} = \frac{l^2}{\pi} \quad (2.71)$$

Enerji yazılır ve tekrar düzenlenirse:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.72)$$

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (2.73)$$

Buradan iki boyut için durum yoğunluğu denklemi:

$$D(E)_{2D} = \frac{1}{l^2} \times \frac{l^2 k}{\pi} \times \frac{m}{\hbar^2 k} \quad (2.74)$$

$$D(E)_{2D} = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (2.75)$$

$$D(E)_{1D} = \frac{4\pi m}{h^2} \left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (2.76)$$

$$D(E)_{2D} \propto E^0 \quad (2.77)$$

İki boyutta durum yoğunluğu enerjiden bağımsızdır.

### 2.7.3 Üç Boyutta Durum Yoğunluğu

Önceki kısımlardaki adımlar takip edilerek üç boyut için durum yoğunluğu için genel bir denklem hesaplanabilir.

$$D(E)_{3D} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} \quad (2.78)$$

Burada V hacmi ifade eder.

$$V = \left(\frac{\pi}{l}\right)^3 \quad (2.79)$$

$$= \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi k^3 \quad (2.80)$$

$$N = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi k^3 \left(\frac{l}{\pi}\right)^3 \quad (2.81)$$

$$D(E)_{3D} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dk} \times \frac{dk}{dE} \quad (2.82)$$

$$\frac{dN}{dk} = \pi k^2 \left(\frac{l}{\pi}\right)^3 \quad (2.83)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.84)$$

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (2.85)$$

$$D(E)_{3D} = \frac{1}{l^3} \times \pi k^2 \left(\frac{l}{\pi}\right)^3 \times \frac{m}{\hbar^2 k} \quad (2.86)$$

$$D(E)_{3D} = \frac{mk}{\pi^2 \hbar^2} \quad (2.87)$$

$$D(E)_{3D} = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.88)$$

$$D(E)_{3D} \propto E^{\frac{1}{2}} \quad (2.89)$$

Denklem 2.89 ile durum yoğunluğunun üç boyutta enerjinin kare kökü ile orantılı olduğunu görmüş olduk [32].

# 3

## YÖNTEM

---

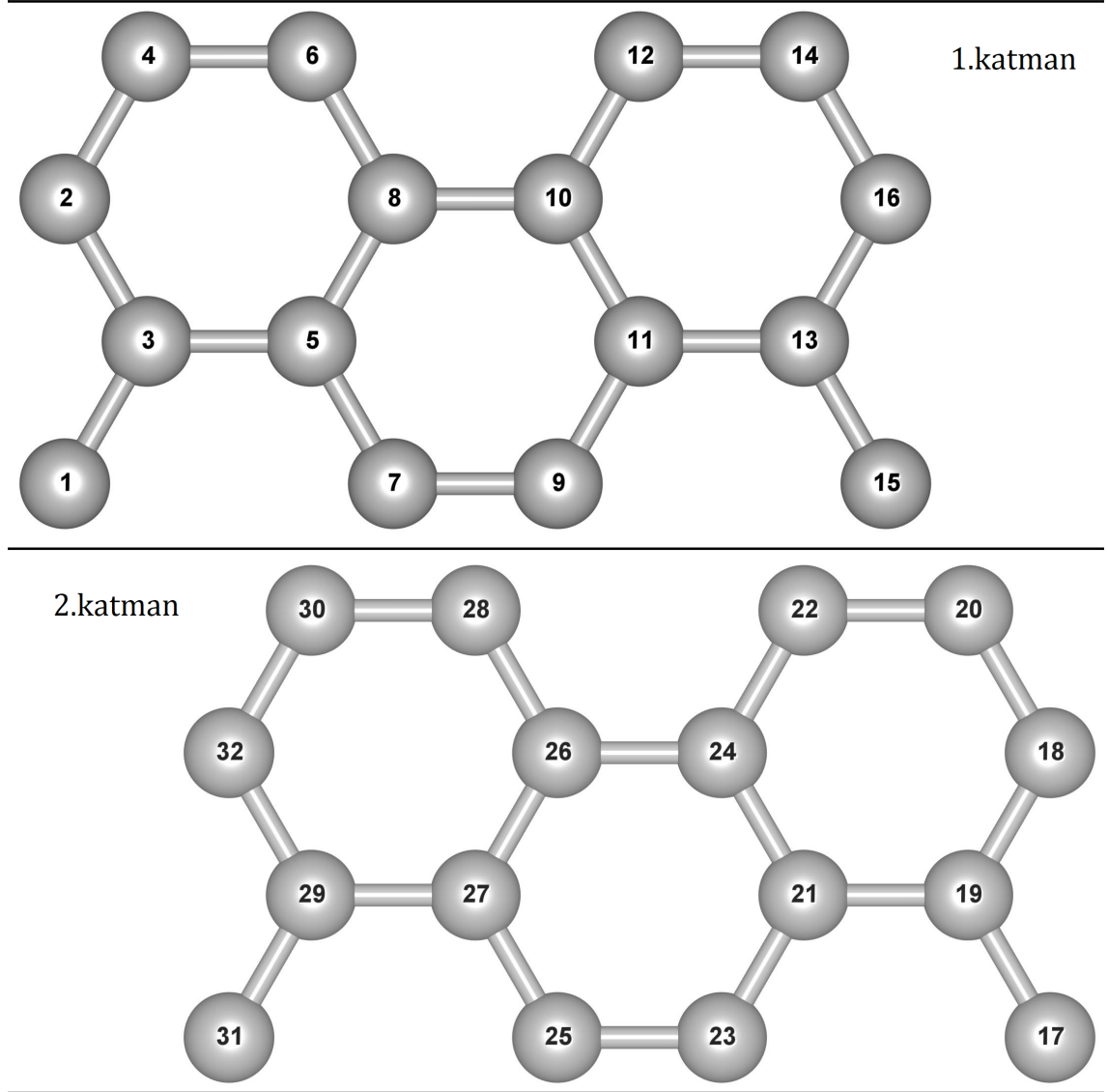
Bu bölümde, çalışma boyunca izlenen yola değinildi. Hesaplamalar yapılırken iki farklı paket yazılımdan faydalanıldı. İlki açık kaynak kodlu OpenMX (Open source package for Material eXplorer) yazılımının 3.9'uncu versiyonudur [33–36]. OpenMX, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı nano ölçekli malzeme simülasyonları için kullanılan bir yazılımdır. Yapı optimizasyonu, bant yapısı, durum yoğunluğu verileri bu yazılım ile elde edildi. Diğerisi ise OpenMX ile arayüze sahip BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties) yazılımıdır [37]. Bu yazılım ise, OpenMX çıktıları kullanılarak malzemenin termoelektrik özelliklerin incelenmesi için gerekli olan verilerin hesaplanmasında kullanıldı. BoltzTraP programı, bant enerjilerinin düzgün Fourier interpolasyonlarına dayanır. Grup hızları, enerjilerin türevleri olarak hesaplanır. Bu nedenle, bant enerjileri yüksek çözünürlükte çözülmelidir. Buna, durum yoğunluğu hesaplamalarında çok yoğun bir momentum vektör kafesi kullanılarak ulaşılmaya çalışıldı. Ortaya çıkan verilerin son hesaplamalarında ve düzenlenmesinde tarafımızca yazılan ufak kodlar da kullanıldı.

Genel olarak, çok parçacıklı bir sistemin gerçek dalga fonksiyonu doğrudan bulunamayacak kadar karmaşıktır, ancak daha basit bir dalga fonksiyonu ile tahmin edilebilir. Bu daha sonra elektronik Kohn-Sham denkleminin sayısal olarak çözülmesini sağlar. Öz uyumlu alan (Self-Consistent Field, SCF) yöntemi, yaklaşık bir Hamiltoniyen seçimi ile başlayarak, daha doğru bir yörünge seti elde etmek için Kohn-Sham denklemini çözmeyi ve ardından sonuçlar istenilen kriter değerine yakınsayana kadar Kohn-Sham denklemini tekrar bir önceki sonuçları baz alarak çözmeyi içeren bir döngü yöntemidir.

### 3.1 Yapının Oluşturulması

Daha önce bahsi geçen D. Li çalışması temel alınarak 32 adet C atomu simetrik iki katmanlı altıgen petek yapısını oluşturacak şekilde ortorombik birim hücre içerisinde konumlandırıldı [6]. Katmanlar arası mesafe 4 Å, birim hücre kenar uzunlukları

yaklaşık olarak  $a = 5 \text{ \AA}$ ,  $b = 8 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7 \text{ \AA}$  olarak belirlendi. Bu hücre oluşturulurken atom koordinatları simetriyi bozmadan kolayca katkılayabilmek için belirli bir düzende numaralandırıldı (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1** Grafen katmanlarının numaralandırılmış konumlu gösterimi

Katkılama işlemi  $n$  ve  $n + 16$  numaralı karbonları bor veya azot ile değiştirilerek  $C_{16}$ 'dan başlayarak  $B_3C_{10}N_3$  elde edilinceye kadar kademeli olarak yapıldı. Örneğin Şekil 3.2'de  $B_2C_{11}N_3$  elde edilmeye çalışılırken  $B_2C_{12}N_2$  veya  $B_1C_{12}N_3$  yapıları üzerine bir azot veya bir bor eklenerek yapının önce geometrik optimizasyonu OpenMX yazılımı içerisindeki seçeneklerden biri olan dik azalma (steepest descent) yöntemi ile atomlar arası kuvvet  $3 \times 10^{-4}$  hartree/bohr'dan az oluncaya kadar  $3 \times 2 \times 2$ 'lik kafes içerisinde bir döngü ile yapıldı. Şekil 3.2'deki dosya isimleri önce bileşik adı sonra "v" ile katkının Şekil 3.1'deki konumunu belirten numara kullanıldı. Toplam enerjiye göre en düşükten, en yükseğe doğru sıralanarak bor için 1,2 ve azot için 3,4,16 konumlu versiyon  $B_2C_{11}N_3$  yapısı olarak seçildi.  $B_3C_{10}N_3$  elde etmek için  $B_2C_{11}N_3$

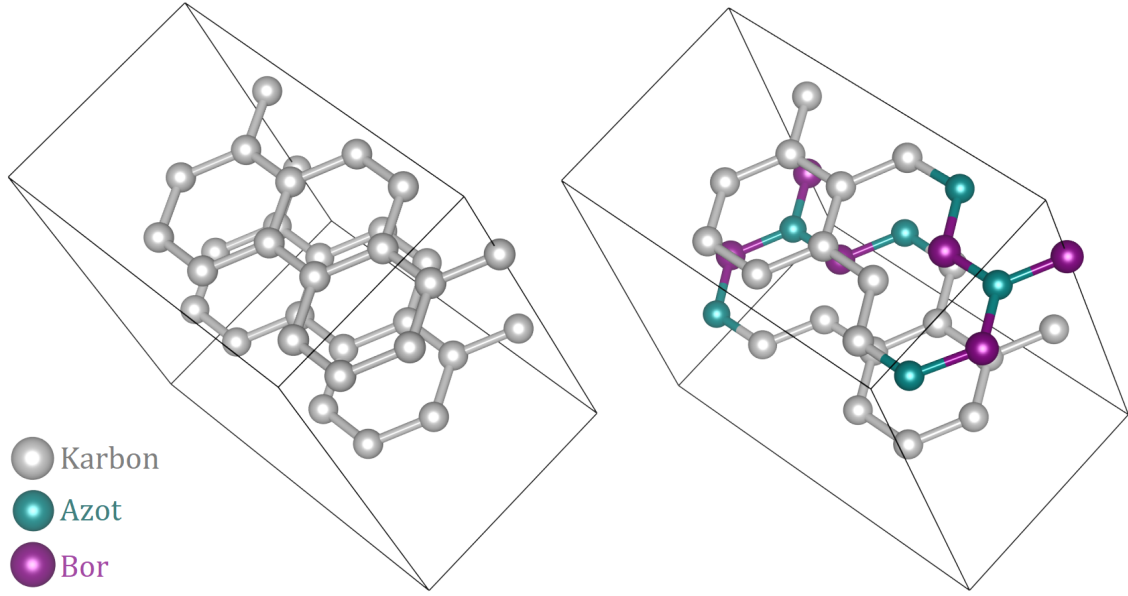
ve  $B_3C_{11}N_2$  kullanılarak her bir karbon atomu bor veya azot atomu ile değiştirilerek işlem tekrarlandı. Elde edilen tüm bileşiklerin katkılarının konumları Şekil 3.1 baz alınarak Tablo 3.1’de verilmiştir.

|                          |        |                   |
|--------------------------|--------|-------------------|
| B2C11N3v2v1v3v4v16.log:  | Utot = | -201.338476490831 |
| B2C11N3v5v2v3v7v16.log:  | Utot = | -201.275211687003 |
| B2C11N3v5v2v3v7v4.log:   | Utot = | -201.267458795467 |
| B2C11N3v5v2v3v7v8.log:   | Utot = | -201.255840644436 |
| B2C11N3v2v13v3v4v16.log: | Utot = | -201.252342765499 |
| B2C11N3v2v14v3v4v16.log: | Utot = | -201.252319389003 |
| B2C11N3v2v6v3v4v16.log:  | Utot = | -201.240760306452 |
| B2C11N3v2v5v3v4v16.log:  | Utot = | -201.240758129932 |
| B2C11N3v5v2v3v7v14.log:  | Utot = | -201.205789530851 |
| B2C11N3v5v2v3v7v15.log:  | Utot = | -201.205659298386 |

**Şekil 3.2** Bir bileşiğin farklı yapılarının toplam enerjilerinin hartree biriminde küçükten büyüğe sıralanması

**Tablo 3.1** Katkı konum tablosu

| Bileşik        | B konumları | N konumları |
|----------------|-------------|-------------|
| $C_{16}$       | -           | -           |
| $B_1C_{14}N_1$ | 2           | 3           |
| $B_2C_{12}N_2$ | 2, 5        | 3, 7        |
| $B_3C_{10}N_3$ | 1, 2, 5     | 3, 4, 7     |
| $B_1C_{15}$    | 7           | -           |
| $B_2C_{14}$    | 4, 5        | -           |
| $B_3C_{13}$    | 4, 5, 11    | -           |
| $C_{15}N_1$    | -           | 5           |
| $C_{14}N_2$    | -           | 12, 13      |
| $C_{13}N_3$    | -           | 6, 12, 13   |
| $B_1C_{13}N_2$ | 2           | 3, 16       |
| $B_1C_{12}N_3$ | 3           | 3, 4, 16    |
| $B_2C_{13}N_1$ | 2, 5        | 3           |
| $B_2C_{11}N_3$ | 1, 2        | 3, 4, 16    |
| $B_3C_{12}N_1$ | 1, 2, 5     | 3           |
| $B_3C_{11}N_2$ | 1, 2, 5     | 3, 4        |



**Şekil 3.3** Sol tarafta katkısız  $C_{16}$ , sağ tarafta bileşiklerimiz arasında en fazla katkıya sahip  $B_3C_{10}N_3$  birim hücrelerin üç boyutlu model gösterimi

### 3.2 Bant Yapısı Hesabı

$B_xC_{16-x-y}N_y$  ( $x = 0,1,2,3$  ;  $y = 0,1,2,3$ ) biçimindeki sistemlerin bant yapıları hesaplanırken, başlangıç noktamız olan grafenin altıgen geometrik yapısından dolayı momentum uzayındaki yüksek simetri noktaları gereği önerilen Brillouin bölgesi yerine, katkı ile simetrinin bozulması sebebi ve bileşiklerimizi daha rahat kıyaslamak adına, kasıtlı olarak ortorombik bir yapının Brillouin bölgesi, yüksek simetri noktaları ve bu simetri noktaları arası momentum vektör yolu seçilmiştir. Tüm bileşiklerin bant yapıları bu yol üzerinden çizilmiştir. Bileşiklerin durum yoğunlukları  $-25.0, 20.0$  eV enerji aralığında, momentum uzayını  $18 \times 12 \times 12$ 'lik parçalara bölecek şekilde bir kafes ile Tetrahedron yapı esas alınarak hesaplanmıştır.

### 3.3 Termoelektrik Hesapları

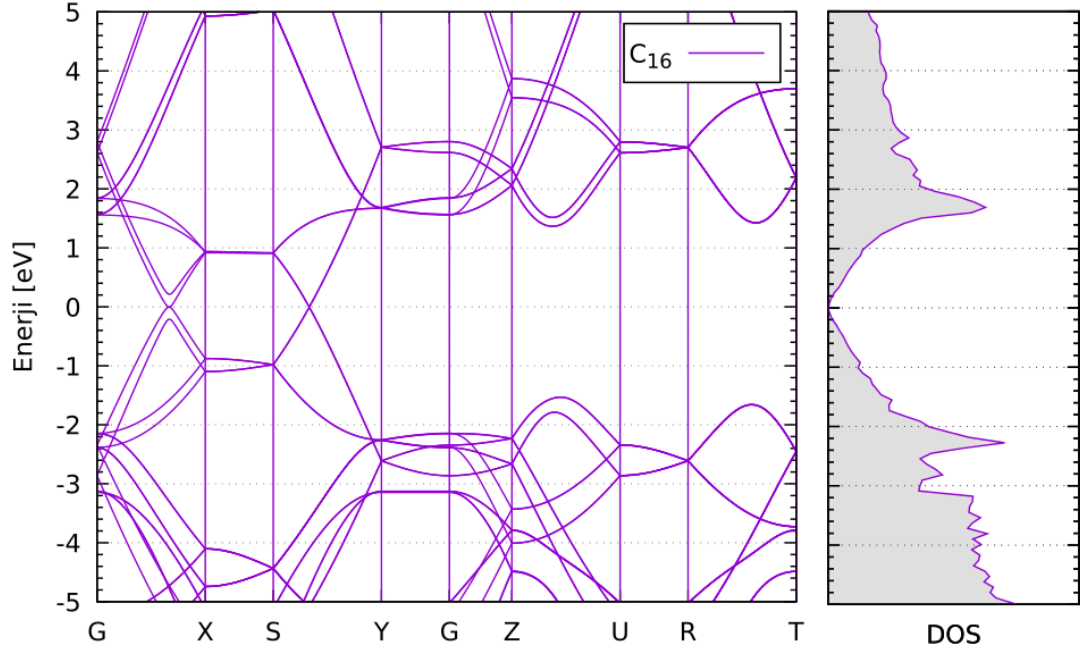
4. kısımda verilen bant yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri (Şekil 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9 4.10 4.11 4.14 4.15 4.16 ) incelendikten sonra bileşiklerden, yarı iletken özellik sergileyenlerin elektronik özelliklerinin hesaplamaları Fermi enerjisi etrafında 5 eV aralıkla ve 0'dan 800 K'e kadar 10 K aralıklarla BoltzTraP ile yapıldı. BoltzTraP bize  $zT$  değerlerini vermemektedir, fakat  $zT$ 'leri hesaplamak için gerekli olan Seebeck,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  katsayılarını sabit gevşeme süresi yaklaşımı ile Boltzmann taşıma denklemini çözülerek sıcaklığın fonksiyonu olarak vermektedir. Burada belirtilmesi gereken bir konu da tüm hesaplar,  $\kappa$  dahil olmak üzere, elektronik yapı üzerinden yapılmıştır. Termal iletkenliğin fonon ( $\kappa_p$ ) katkısı hesaba dahil edilmemiştir. Son

olarak, veriler bize faydalı olacak şekilde ufak kodlar ile düzene sokulup, incelemek için gnuplot ile grafiğe dökülmüştür. Elde edilen veriler, grafikler ve tablolar, yorumları ile son kısımda sunulmuştur.

## 4 SONUÇ VE ÖNERİLER

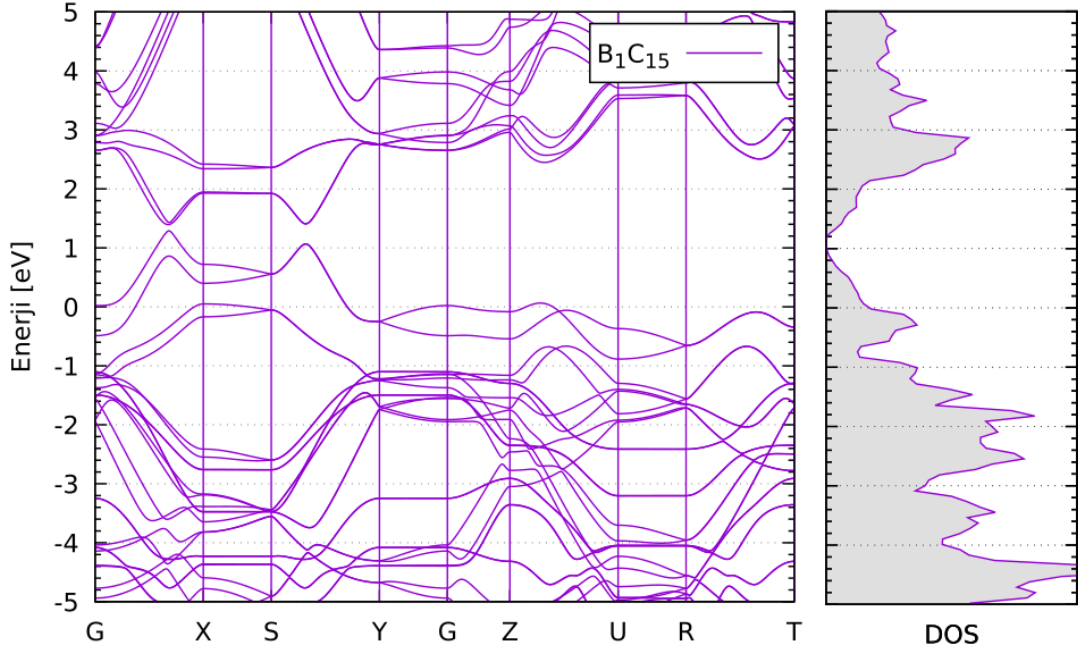
---

Bu tezde ters simetrik iki katmandan oluşan  $C_{16}$ 'dan başlayarak  $B_3C_{10}N_3$  elde edinceye kadar kademeli olarak bor ve azot katkılanarak farklı yapılar elde edilmiş, oluşturulan yapılarda geometrik optimizasyondan sonra bağ uzunlukları incelendiğinde C-C'a göre C-B bağ uzunluklarında uzama, C-N bağ uzunluklarında kısalma görülmüştür fakat düzlemde herhangi bir bozulmaya rastlanmamıştır. Bu boy değişimine katkılanan elementlerin kabuk çapı gösterilebilir. Tablo 3.1'de listelenen bileşiklerin elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Bileşiklerin her biri için hesaplamaların grafikleri aşağıda sunulmuştur. Bant yapısı grafiklerinde 0 eV, Fermi seviyesini temsil etmektedir.

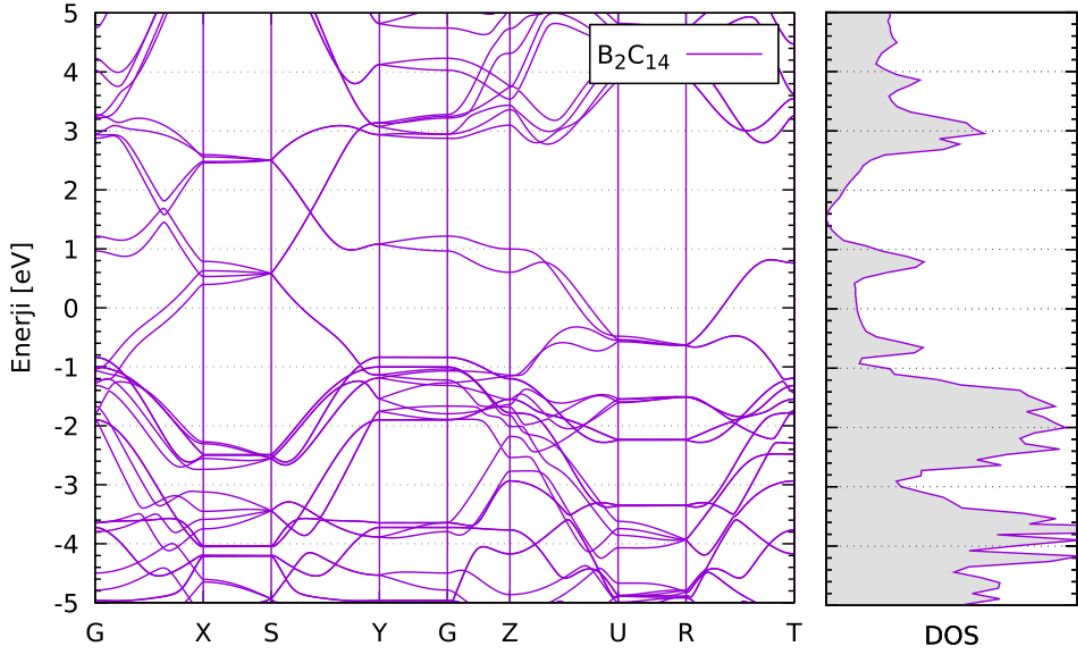


**Şekil 4.1**  $C_{16}$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durum yoğunluğu Fermi seviyesinde sıfıra gitmesi sebebiyle bu malzemenin yarı-metalik olduğu kanısına varılmıştır. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

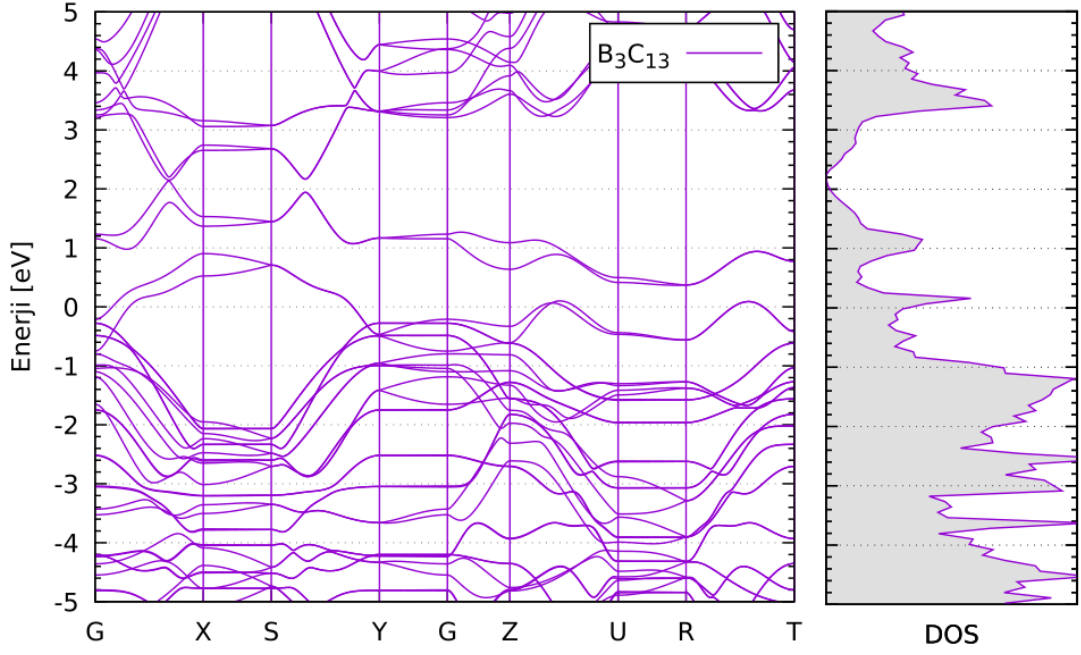
Şekil 4.1 gösteriyor ki  $C_{16}$  yasak enerji aralığı olmayan ve durum yoğunluğu Fermi enerjisinde sıfıra gitmesinden dolayı bir yarı metaldir.



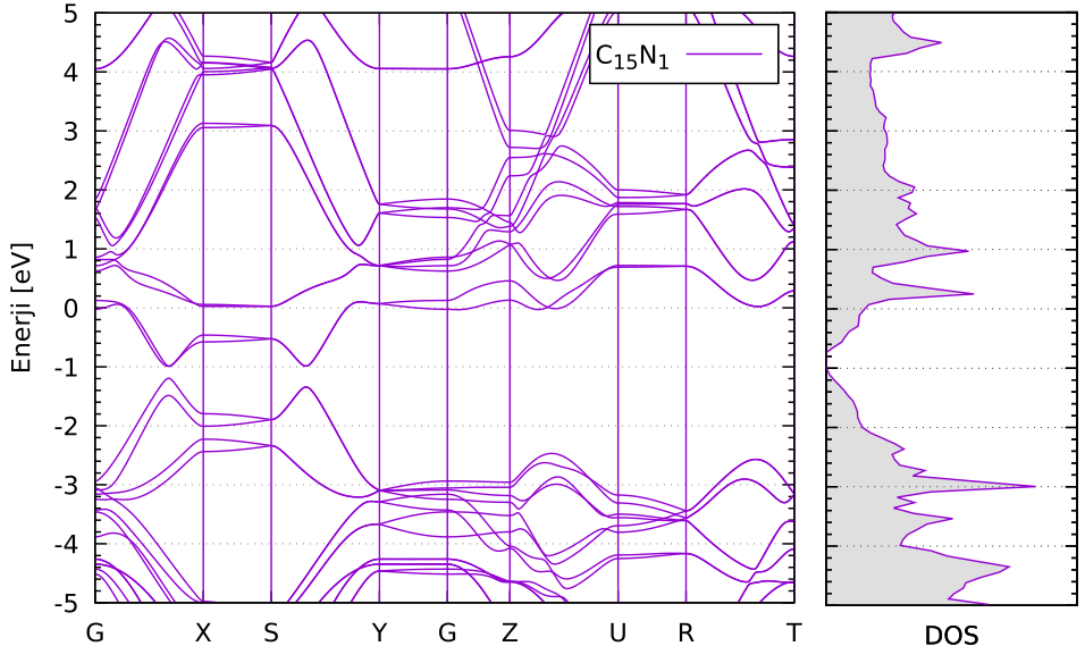
**Şekil 4.2**  $B_1C_{15}$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



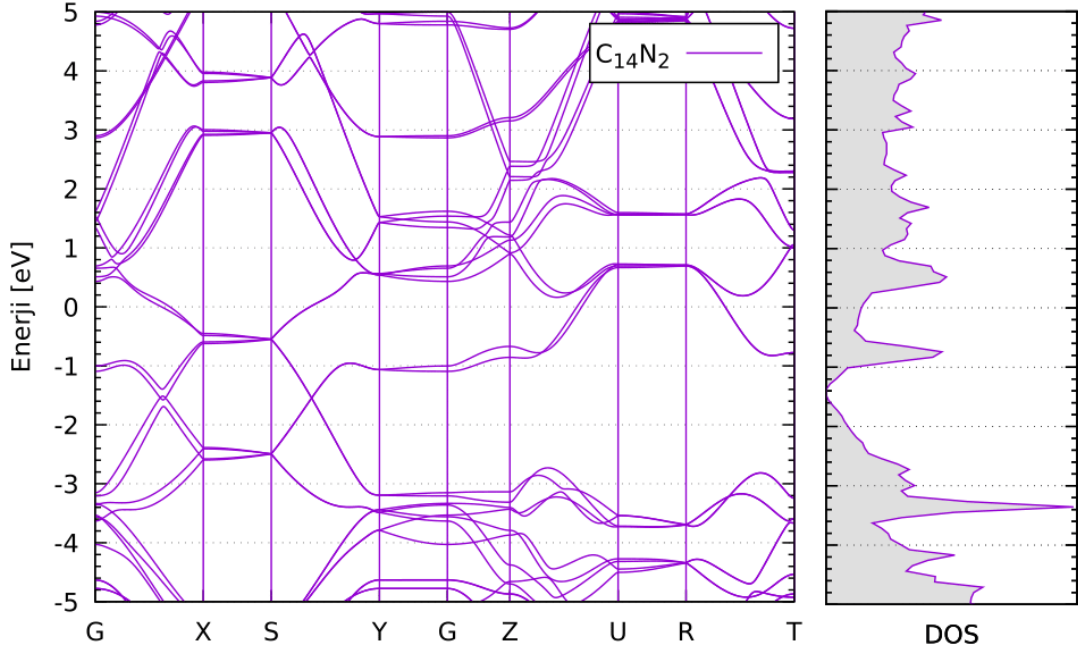
**Şekil 4.3**  $B_2C_{14}$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



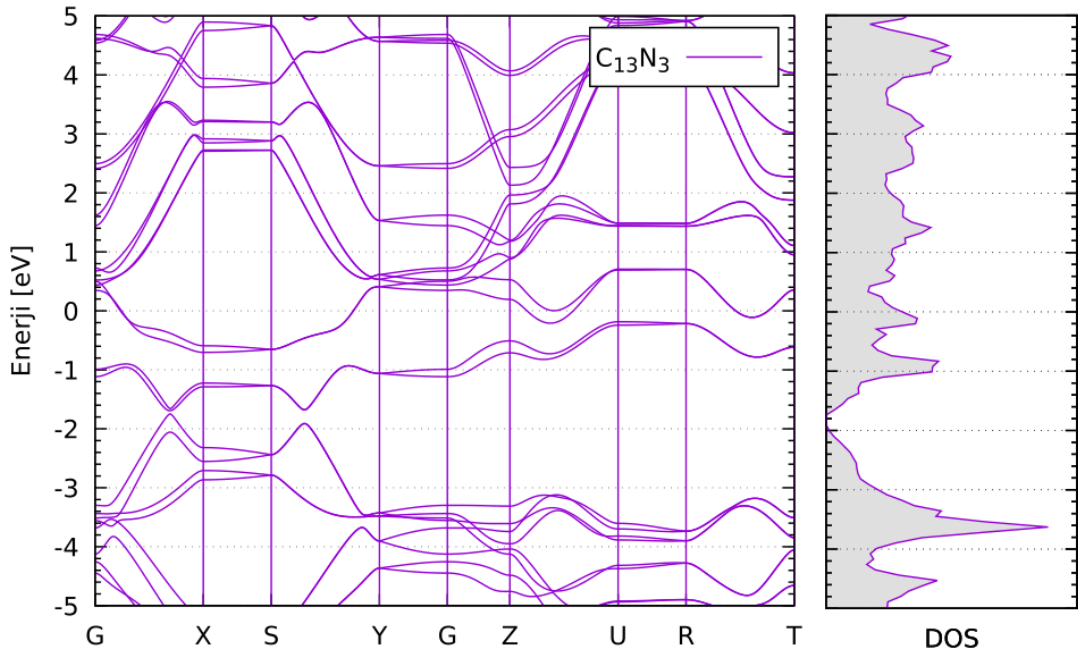
**Şekil 4.4**  $B_3C_{13}$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



**Şekil 4.5**  $C_{15}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

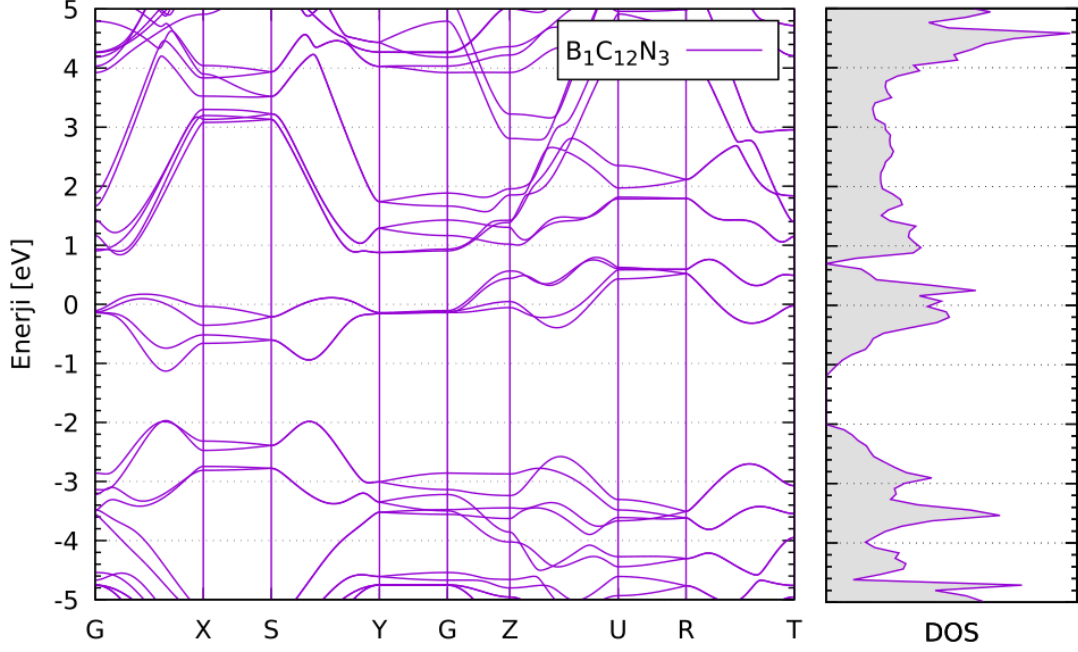


**Şekil 4.6**  $C_{14}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

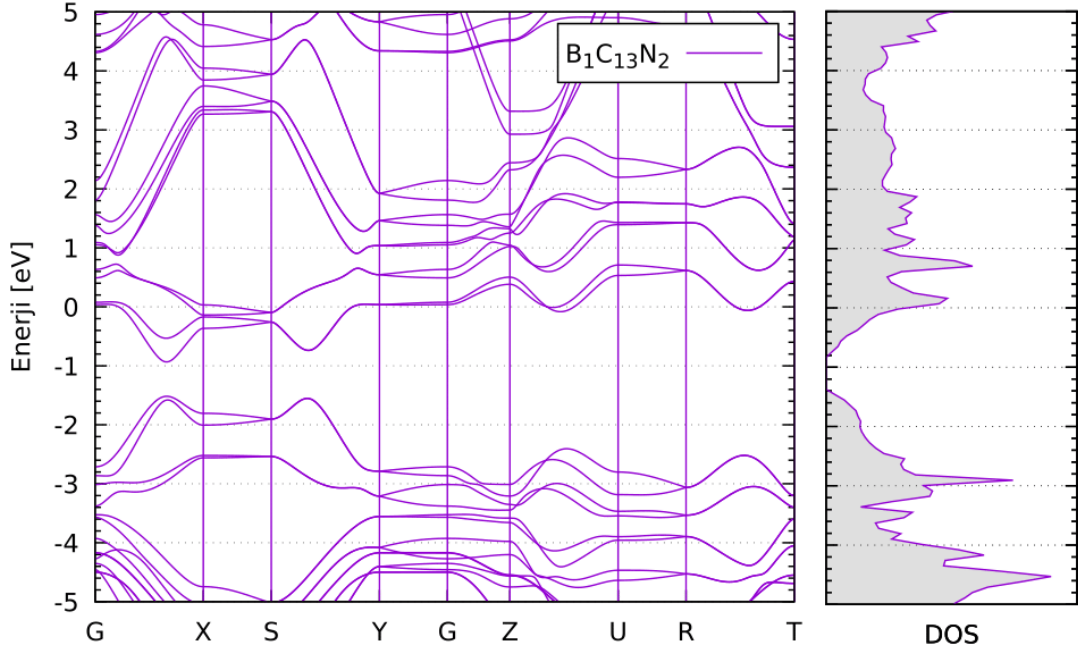


**Şekil 4.7**  $C_{13}N_3$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

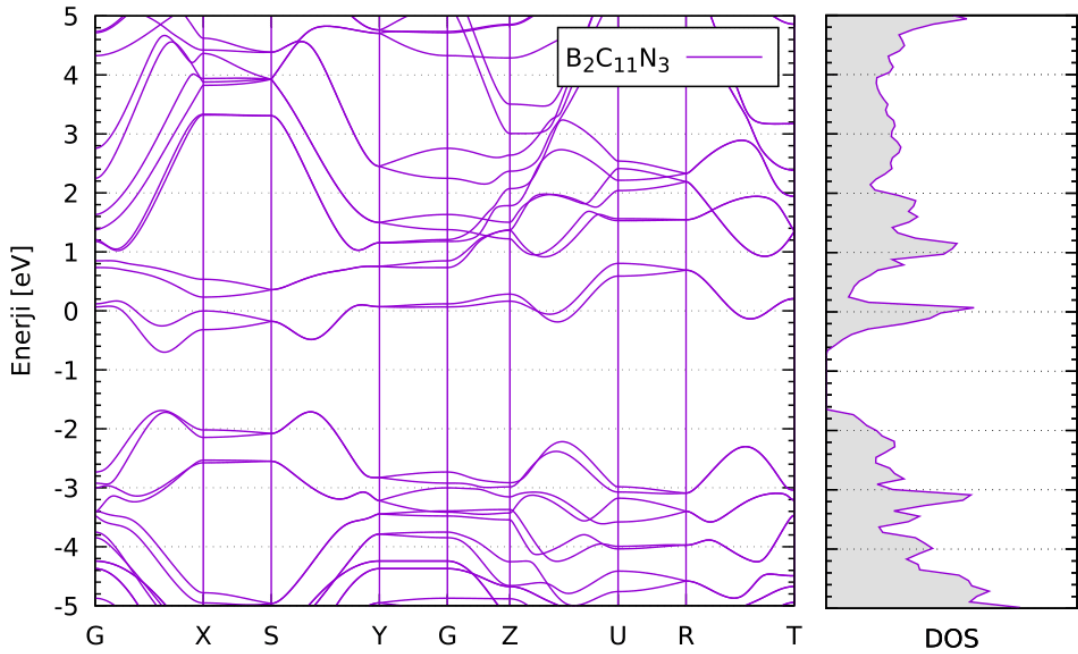
4.2 4.3 4.4 numaralı şekiller incelendiğinde  $B_xC_{16-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) yapılarının elektron eksikliği sebebi ile bantların Fermi seviyesine göre yukarı kaydığı gözlenmiştir. 4.5 4.6 4.7 numaralı şekiller incelendiğinde  $C_{16-x}N_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) yapılarının elektron fazlalığı sebebi ile bantların Fermi seviyesine göre yukarı kaydığı gözlenmiştir. Yukarıda sıralanan tüm yapıların metalik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.



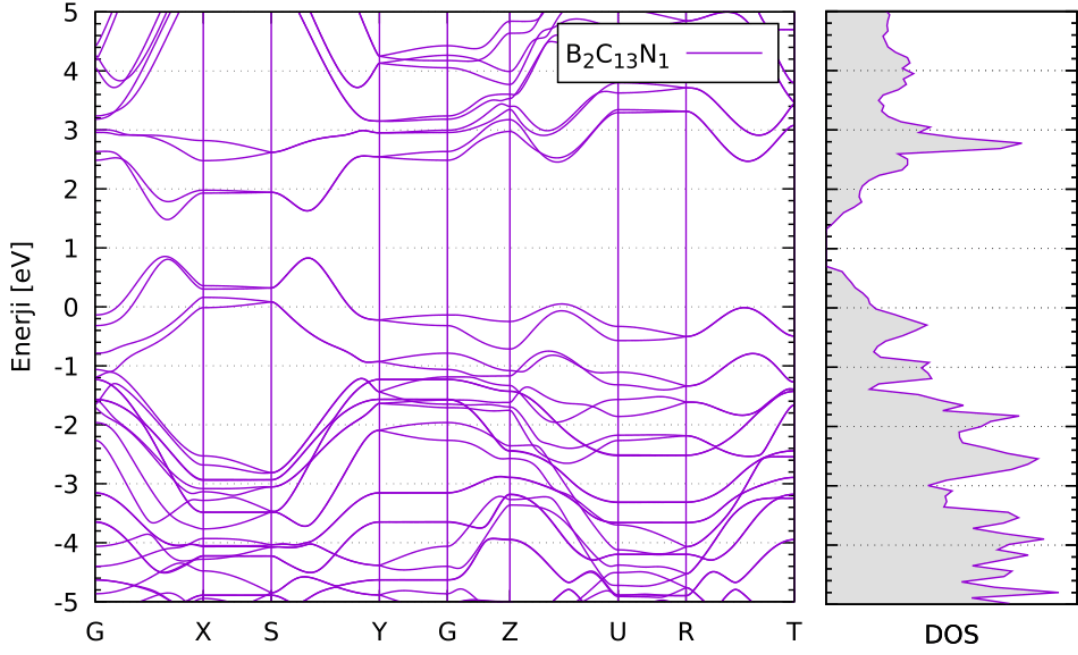
**Şekil 4.8**  $B_1C_{12}N_3$  için hesaplanmış, eş düzey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



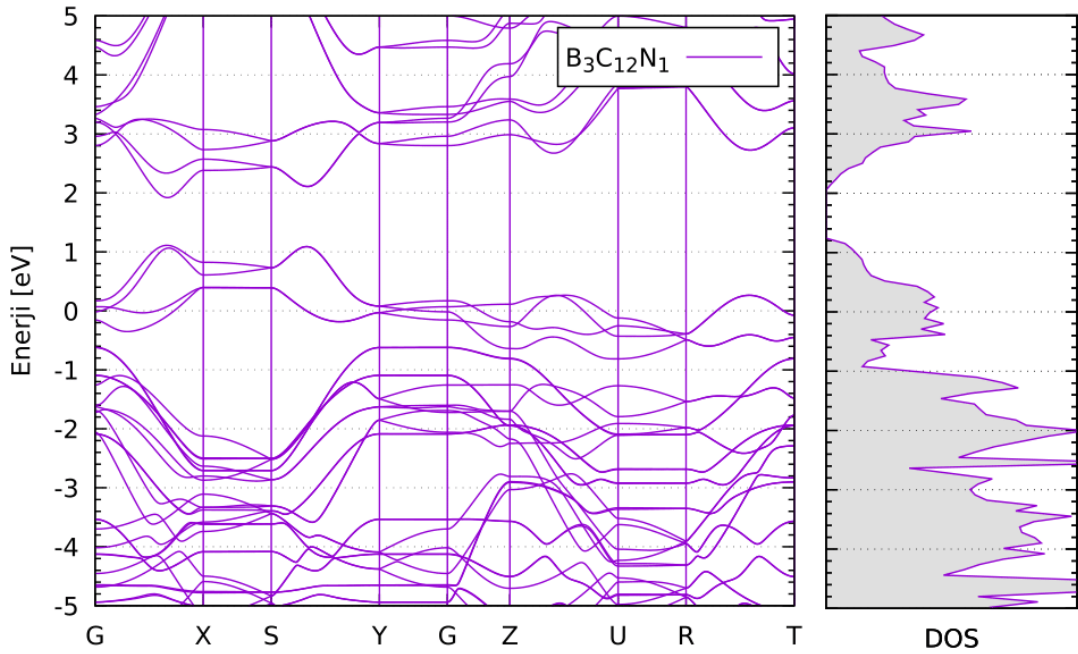
**Şekil 4.9**  $B_1C_{13}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



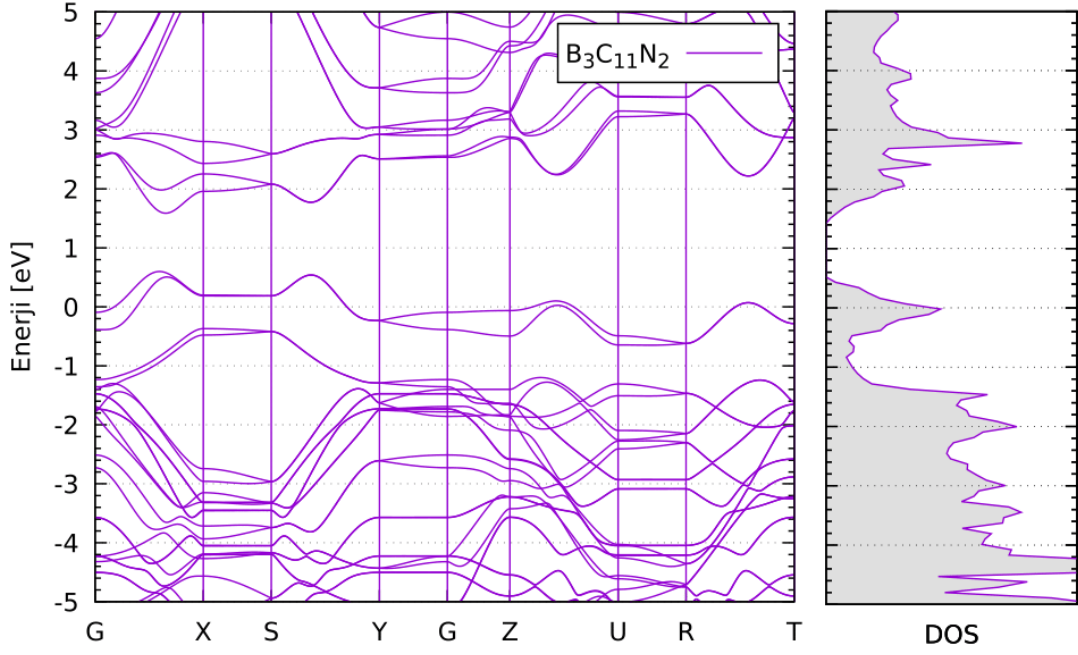
**Şekil 4.10**  $B_2C_{11}N_3$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



**Şekil 4.11**  $B_2C_{13}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

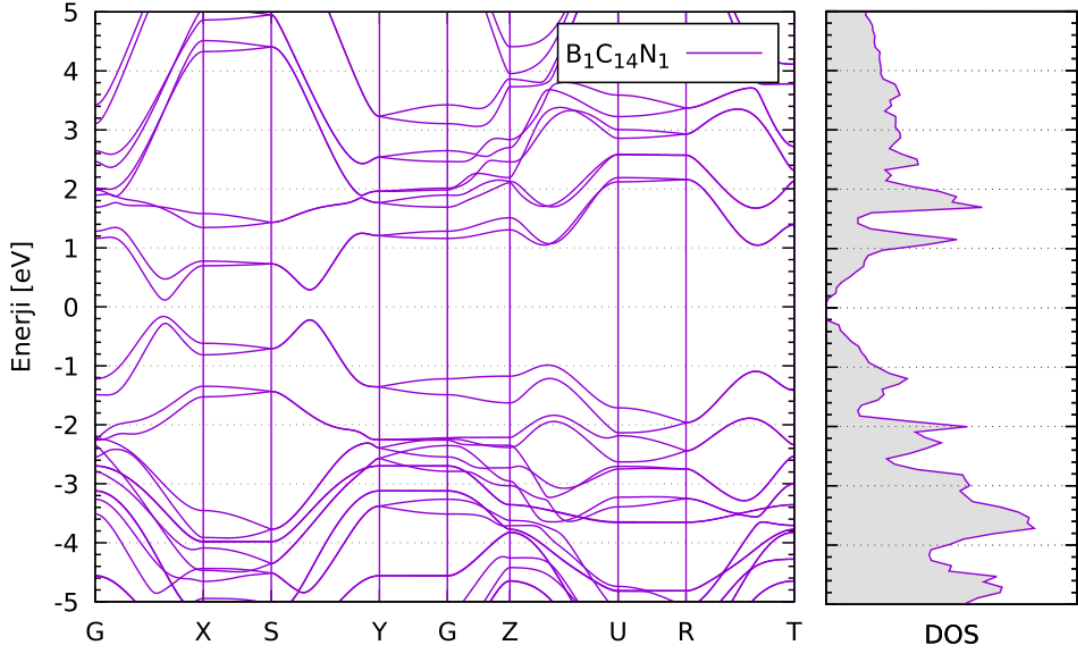


**Şekil 4.12**  $B_3C_{12}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

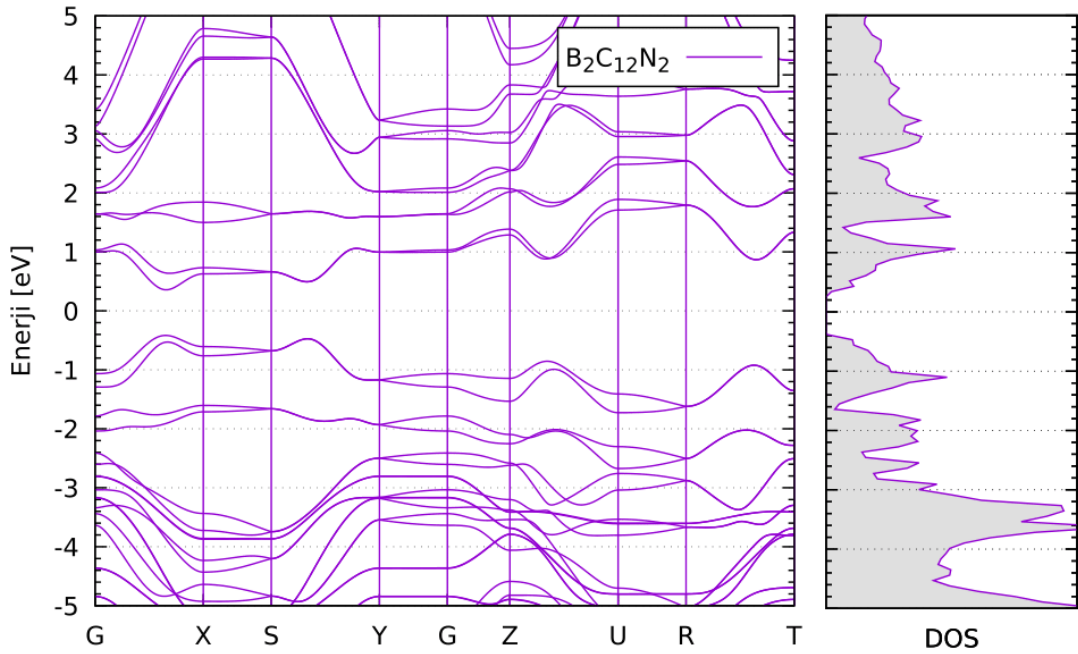


**Şekil 4.13**  $B_3C_{11}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri. Durumların Fermi seviyesini kesmesinden dolayı metaliktir. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

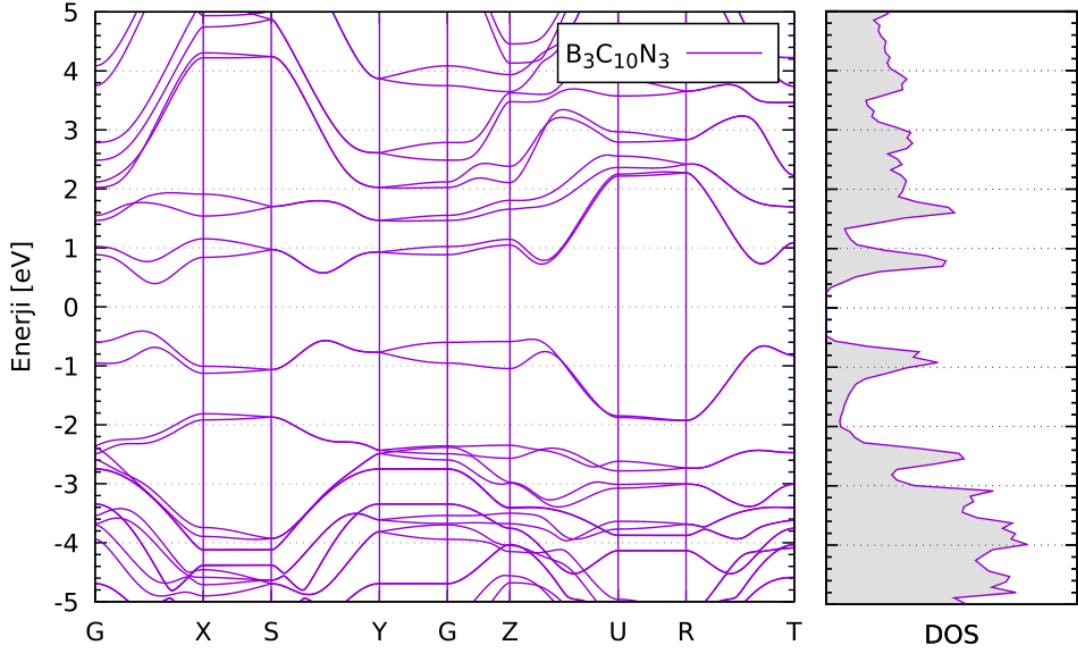
Şekil 4.8 4.9 4.10 4.11 4.12 4.13, yani  $B_xC_{16-x-y}N_y$  ( $x \neq y$ ) yapıları yasak enerji aralığına sahiptir fakat durumların Fermi seviyesini kestiği görülmektedir. Bu sebepten metalik deriz.



**Şekil 4.14**  $B_1C_{14}N_1$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri.  $E_g = 0.27$  eV. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.



**Şekil 4.15**  $B_2C_{12}N_2$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri.  $E_g = 0.54$  eV. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

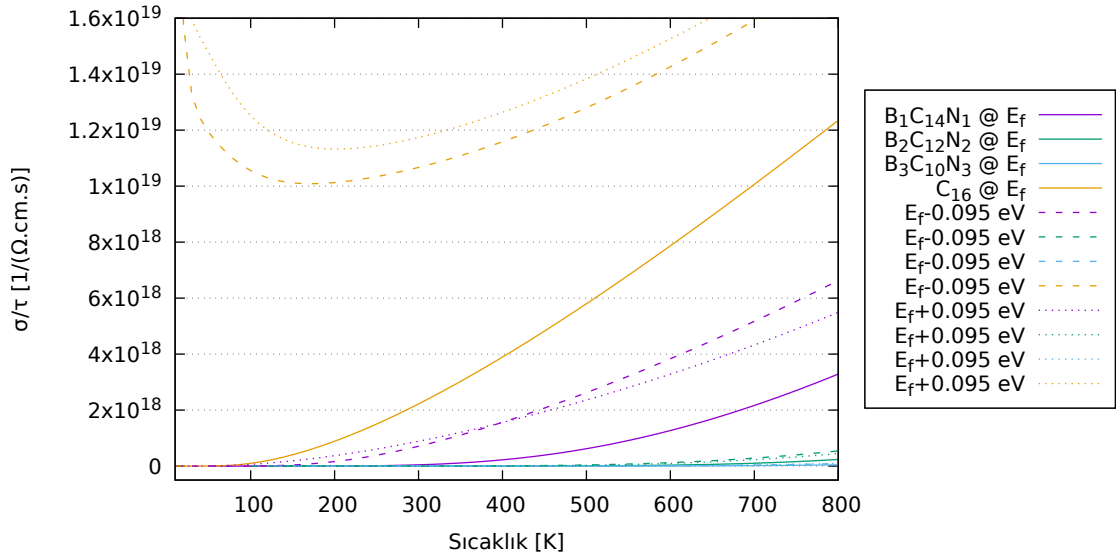


**Şekil 4.16**  $B_3C_{10}N_3$  için hesaplanmış, eş düşey enerji eksenli sol tarafta bant yapısı ve sağ tarafta durum yoğunluğu grafikleri.  $E_g = 0.72$  eV. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir. Soldaki grafiğin yatay eksenindeki karakterler ve takip eden dikey kılavuz çizgileri momentum uzayındaki yüksek simetri noktalarını temsil etmektedir.

İncelenen, grafit dahil, 16 grafit benzeri  $B_xC_{16-x-y}N_y$  ( $x = 0, 1, 2, 3; y = 0, 1, 2, 3$ ) yapılarının, grafit ve  $B_xC_{16-x-y}N_y$  ( $x \neq y$ ) bileşiklerinin hepsi metalik özellik gösterirken, eşit oranlı katkıya sahip  $B_1C_{14}N_1$ ,  $B_2C_{12}N_2$ ,  $B_3C_{10}N_3$  bileşiklerinin sırası ile 0.27 eV, 0.54 eV, 0.72 eV yasak enerji aralığına sahip yarı iletkenler oldukları görülmüştür (Şekil 4.14 4.15 4.16).  $B_3C_{10}N_3$  için 0.72 eV bulunan yasak enerji aralığının daha önceki çalışmalarla tutarlı olduğu görülmüştür [6]. Aynı grafiklerin bant yapılarında, G-X yüksek simetri noktaları arasında  $B_1C_{14}N_1$ ,  $B_2C_{12}N_2$  için direk ve  $B_3C_{10}N_3$  için indirek geçişler olduğu görüldü. Daha sonra bu bileşiklerden yarı iletken olanların termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar Tablo 4.1'e eklenmiştir.

**Tablo 4.1** Bulgu tablosu

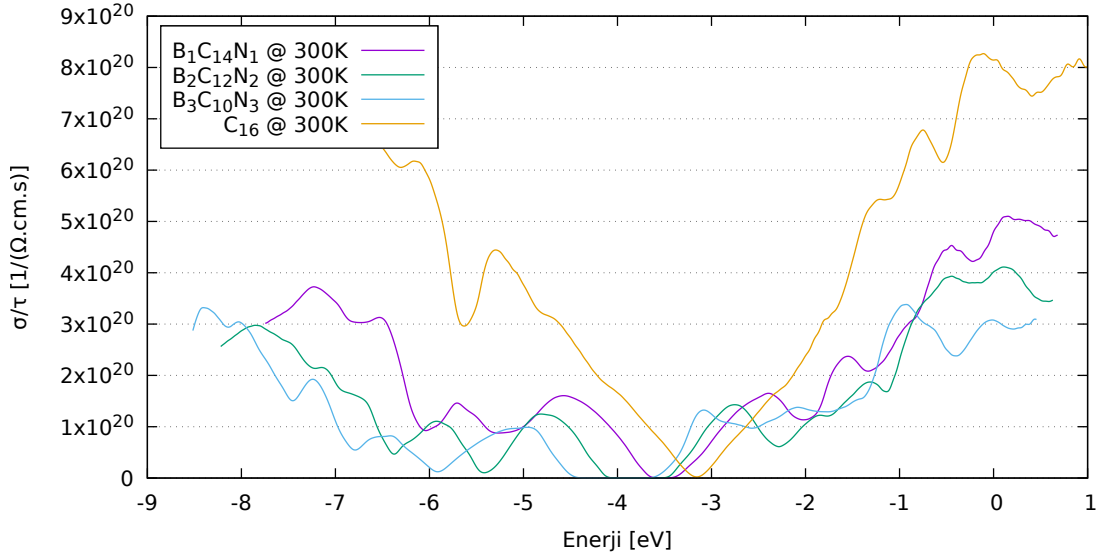
| Bileşik        | $E_f$ [eV] | $E_{gap}$ [eV] | En büyük $zT$ | 300 K'de $zT$ |
|----------------|------------|----------------|---------------|---------------|
| $C_{16}$       | -3,15453   | -              | -             | -             |
| $B_1C_{14}N_1$ | -3,51693   | 0,27           | 1,842 @ 10 K  | 0,836         |
| $B_2C_{12}N_2$ | -3,78866   | 0,54           | 1,015 @ 360 K | 1,015         |
| $B_3C_{10}N_3$ | -4,02150   | 0,72           | 1,016 @ 20 K  | 0,984         |
| $B_1C_{15}$    | -4,40658   | -              | -             | -             |
| $B_2C_{14}$    | -4,72083   | -              | -             | -             |
| $B_3C_{13}$    | -5,13302   | -              | -             | -             |
| $C_{15}N_1$    | -2,33277   | -              | -             | -             |
| $C_{14}N_2$    | -2,28259   | -              | -             | -             |
| $C_{13}N_3$    | -2,35371   | -              | -             | -             |
| $B_1C_{13}N_2$ | -2,61210   | -              | -             | -             |
| $B_1C_{12}N_3$ | -2,60153   | -              | -             | -             |
| $B_2C_{13}N_1$ | -4,73021   | -              | -             | -             |
| $B_2C_{11}N_3$ | -2,98320   | -              | -             | -             |
| $B_3C_{12}N_1$ | -5,09519   | -              | -             | -             |
| $B_3C_{11}N_2$ | -4,89005   | -              | -             | -             |



**Şekil 4.17** Sıcaklıkla gevşeme süresi başına elektriksel iletkenlik grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir.

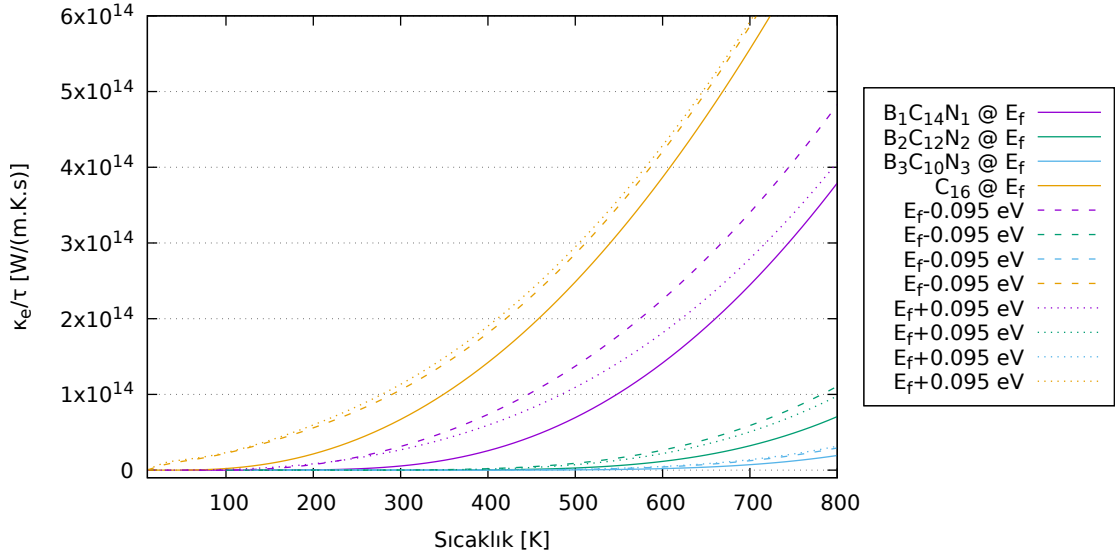
Fermi seviyesinde,  $\sigma/\tau$ ,  $\kappa_e/\tau$ , bunlara bağlı güç faktörü ve  $zT$  değerleri durum yoğunluğunun sıfıra gitmesinden dolayı sıfıra yakınsar. Bu sebepten daha anlamlı yorumlar yapabilmek adına sabit enerjilerde sıcaklığa bağlı grafikler Şekil 4.22 enerji Seebeck ve Şekil 4.26 enerji  $zT$  grafiklerindeki yaklaşık olarak tepe noktalarına denk gelen, Fermi enerjisine ek olarak,  $E_f - 0.095$  eV ve  $E_f + 0.095$  eV enerji kaymasıyla çizilmiştir. Şekil 4.17'de verilen sıcaklıkla gevşeme süresi başına elektriksel

iletkenlik grafiği incelendiğinde açıkça görülüyor ki gevşeme süresi başına elektriksel iletkenlik  $C_{16}$ 'ya kıyasla katkı miktarına orantılı olarak azalmaktadır. Buna sebep olarak bileşiklerin bant yapılarında da gözlenen enerjilerin türevleri gösterilebilir. Bant yapısının yataylığından kaynaklanan etkin kütlenin yüksek olması, iletkenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Etkin kütlenin fazla olması mobilitiyi düşürmektedir.



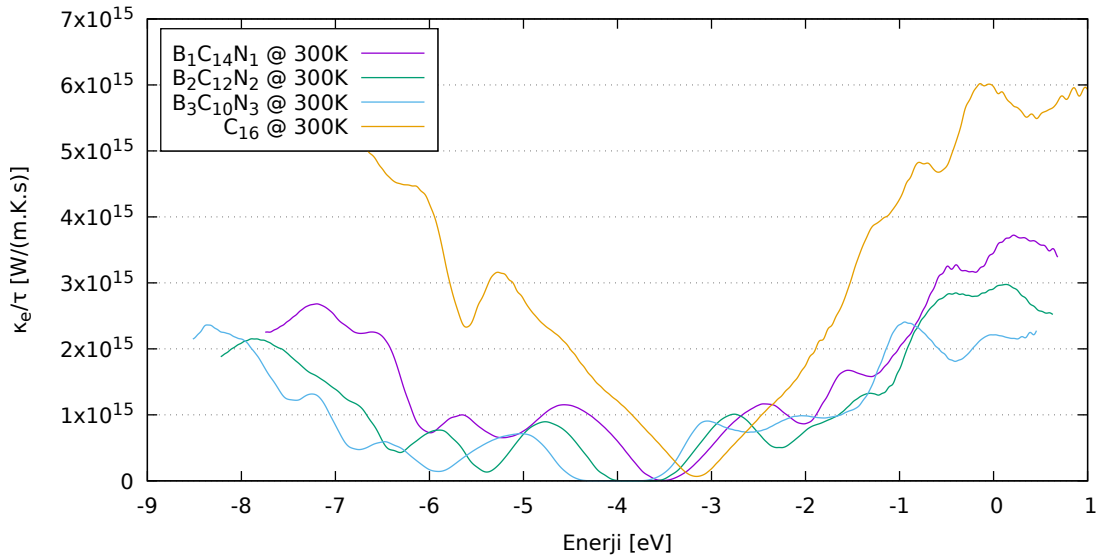
**Şekil 4.18** Oda sıcaklığında enerjiyle gevşeme süresi başına elektriksel iletkenlik grafiği

Bileşiklerin yarı iletken olması ve katkı ile  $E_g$  değerinin artması durum yoğunluğu grafiklerinde de gözlenen  $E_f$  enerjisi etrafında taşıyıcı sayısının az olması da ayrı bir sebep olarak gösterilebilir. Bu durum ekil 4.18 sabit sıcaklıkta iletkenliğin enerjiye göre grafiğinde daha rahat görülmektedir. Termoelektrik malzemeler için iletkenliğin az olması istenilen bir şey değildir.



**Şekil 4.19** Sıcaklıkla gevşeme süresi başına elektronik termal iletkenlik grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir.

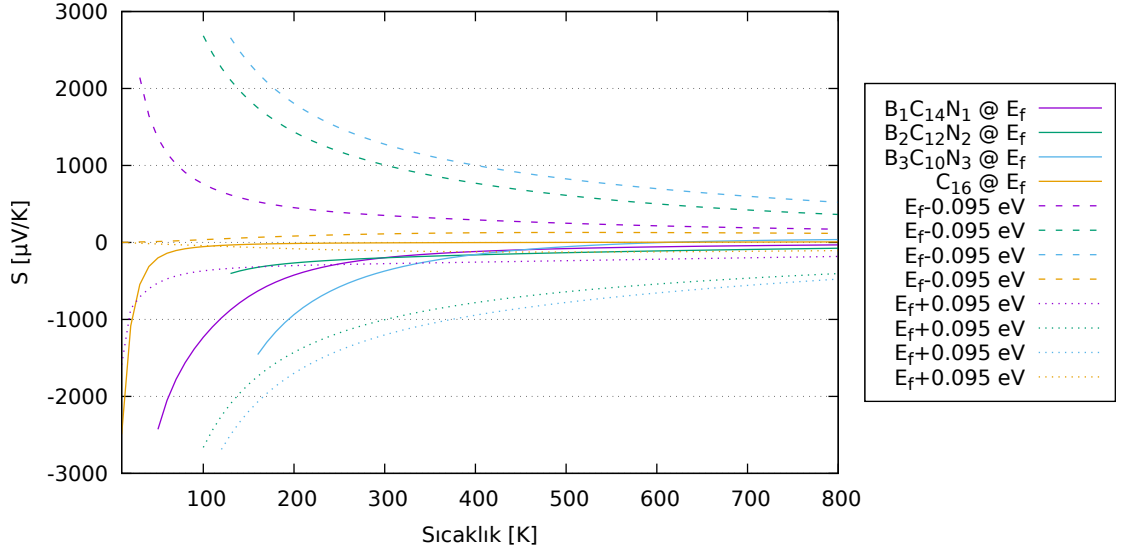
Şekil 4.19’de katkılamanın gevşeme süresi başına elektronik termal iletkenliği azalttığı görülmektedir. Bunun sebebi  $\kappa_e$ ’nin elektriksel iletkenlik ile orantılı olmasıdır. Denklem 2.37 ile verilen Wiedemann-Franz yasasına göre  $\kappa_e$  sıcaklık ve elektriksel iletkenlikle doğru orantılıdır. Denklem 2.44’de görüldüğü gibi termal iletkenliğin zayıf olması yüksek  $zT$  değerleri elde edilebileceği anlamına gelmektedir. Fakat termal iletkenliğin sıfır olduğu bölge  $zT$ ’yi tanımsız yapmaktadır. Bu da bize malzememizin çalışma aralığı hakkında bilgi vermektedir.



**Şekil 4.20** Oda sıcaklığında enerjiyle gevşeme süresi başına elektronik termal iletkenlik grafiği

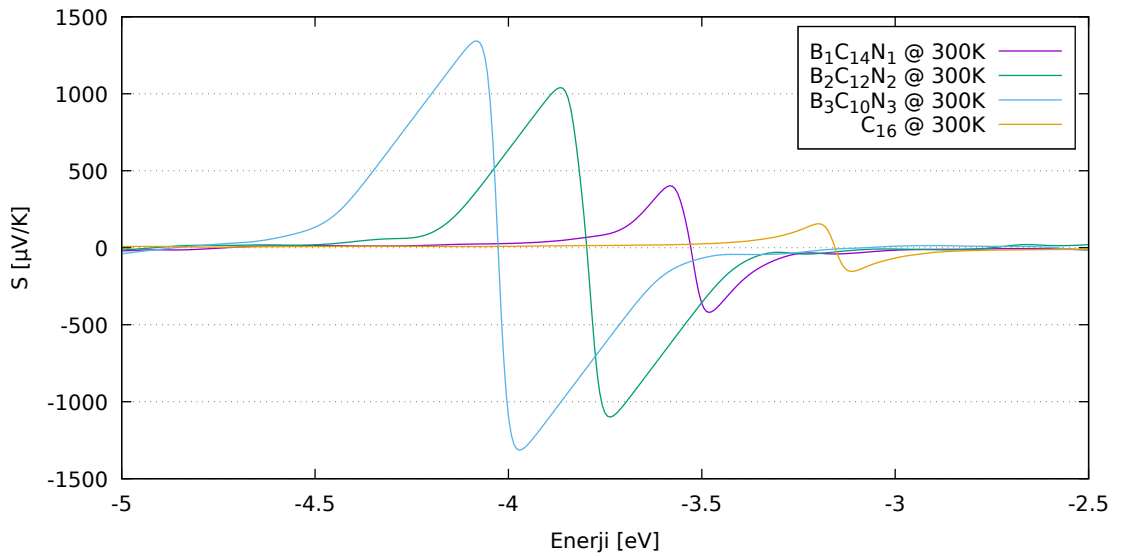
Şekil 4.20 Oda sıcaklığında enerjiyle gevşeme süresi başına elektronik termal iletkenlik

grafisinde katkı ile  $C_{16}$ 'ya kıyasla termal iletkenliğin azaldığı görülmektedir. Bu durumu yine katkı ile elde ettiğimiz yarı iletken malzemelerin yasak enerji aralığındaki taşıyıcı sayısı azlığına bağlanabilir.



**Şekil 4.21** Sıcaklık Seebeck katsayısı grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir.

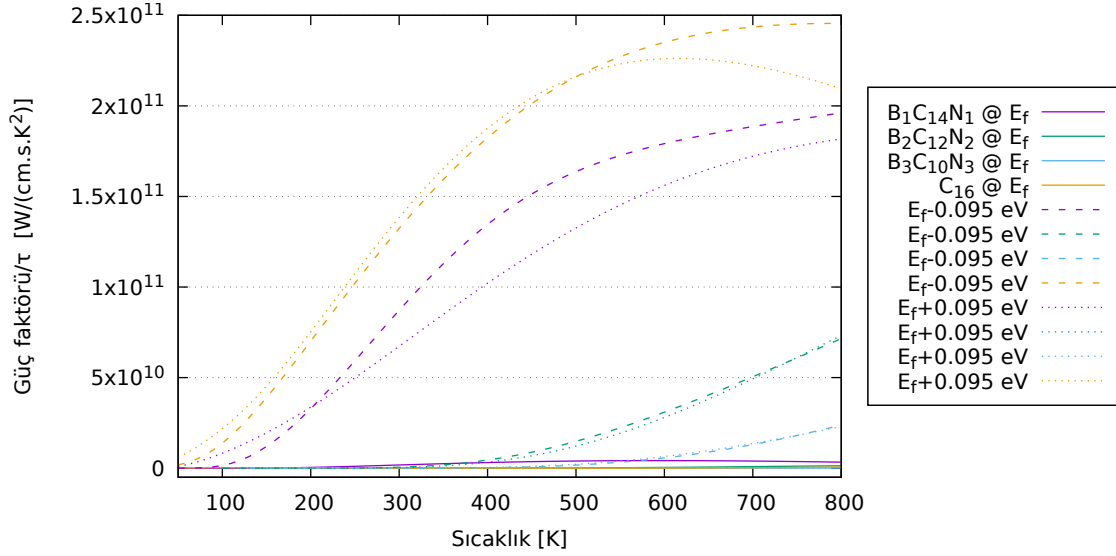
Şekil 4.21'de Fermi seviyesinde, oda sıcaklığı ve üstü sıcaklıklarda pratik olarak sıfırken enerji değiştiğinde malzemelerin hem Seebeck katsayılarının büyüdüğü hem de karakterlerinin değiştiği görülmüştür.



**Şekil 4.22** Oda sıcaklığında enerjiyle Seebeck grafiği

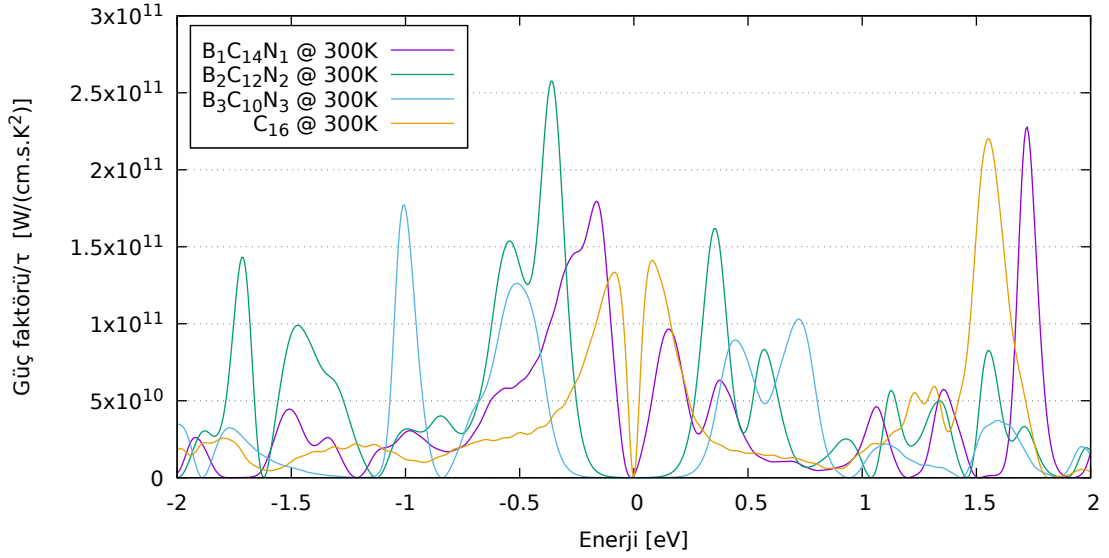
Şekil 4.22'de sıcaklığın farkından kaynaklı ısı akışını, potansiyel farka dönüştürebilme ölçütü olan Seebeck katsayısının yine Fermi seviyesi etrafında farklı kutuplama da

tepe yaptığı ve katkılamanın  $C_{16}$ 'ya kıyasla faydalı olduğu gözlemlenmiştir. Farklı kutuplanmaya sebep olarak enerjiye göre taşıyıcıların elektronlar veya boşluklar olması gösterilebilir. Her iki Seebeck grafiğinde de görülen bu kutuplanma malzemenin n-tipi yada p-tipi olduğunu gösterir.



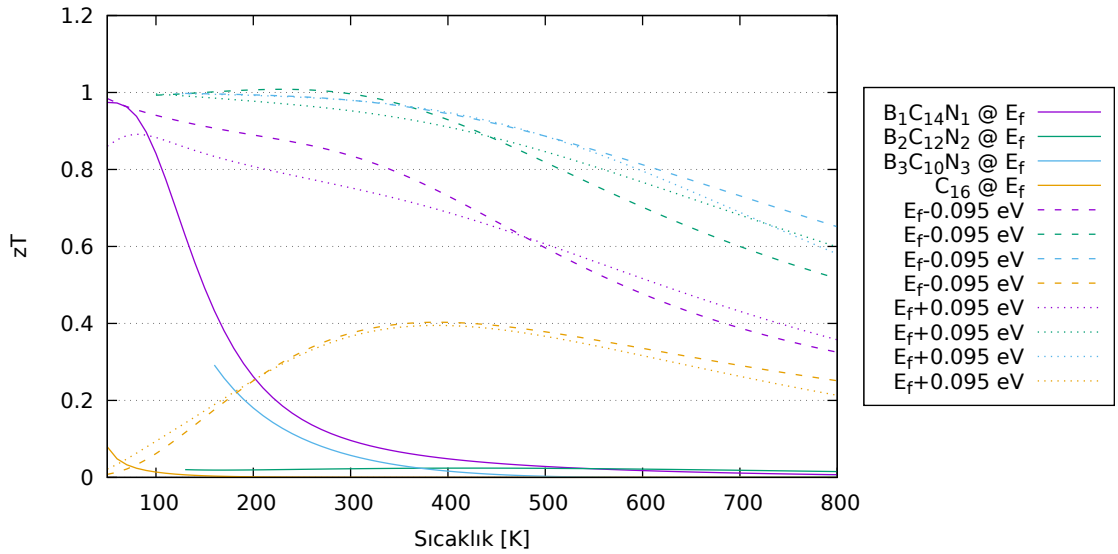
**Şekil 4.23** Sıcaklık gevşeme süresi başına güç faktörü grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktalı çizgilerle gösterilmiştir.

Şekil 4.23'de verilen sıcaklık gevşeme süresi başına güç faktörü grafiği incelendiğinde  $C_{16}$  yanıtıcı değerler göstermektedir.  $C_{16}$  için tanımı gereği  $S^2\sigma$  güç faktörüne büyük katkı iletkenlikten gelmektedir fakat iletkenlik artışı ile beraber  $\kappa_e$  değeri de artış göstermektedir. Bu durumda Şekil 4.26'da  $zT$  değerinin düşük çıkmakta ve  $C_{16}$ 'nın iyi bir termoelektrik malzeme olmadığı görülmektedir. Bunun dışında diğer bileşiklere göre daha düşük  $zT$  değerine sahip  $B_1C_{14}N_1$  bileşiği iş yapabilme kabiliyeti olarak da ifade edilen yüksek bir güç faktörü değeri gösterir.



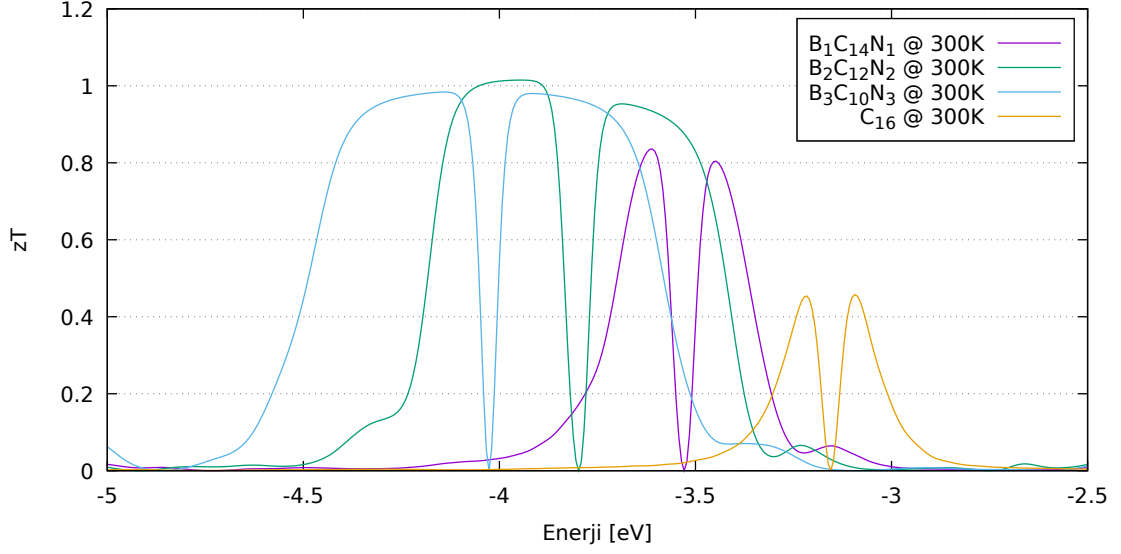
**Şekil 4.24** 300 K'de enerji güç faktörü grafiği. Enerji eksenindeki 0 eV çizgisi Fermi enerjisine karşılık gelmektedir.

Karmaşanın önüne geçebilmek için Şekil 4.24'te bileşiklerin Fermi enerjileri yatay ekseninde sıfıra sabitlenmiştir. Bu grafik bize yine malzememizin çalışma aralığı hakkında bilgi vermektedir.



**Şekil 4.25** Sıcaklık  $zT$  grafiği. Aynı renkler aynı bileşiği ifade etmekte olup Fermi enerjisi kesiksiz, Fermi enerjisinin 0.095 eV altı kesikli, Fermi enerjisinin 0.095 eV üstü noktali çizgilerle gösterilmiştir.

Şekil 4.25'de  $B_1C_{14}N_1$ , diğer bileşiklere kıyasla Fermi seviyesinden uzaklaştıkça düşük  $zT$  değerleri gösterse de Şekil 4.23 grafiğinde hem oda sıcaklığı hem de yüksek sıcaklıklarda sergilediği güç faktörü sebebiyle bu tezde çalışılan malzemeler arasında en umut vaat eden bileşiktir.



**Şekil 4.26** 300 K’de enerji  $zT$  grafiği

Denklem 2.44 ile hesaplanan, 300 K’de enerjiye göre  $zT$  grafiği Şekil 4.26’de verilmiştir. Bu grafik gösteriyor ki  $B_1C_{14}N_1$  ve  $B_2C_{12}N_2$  bileşikleri n-tipi olarak kullanılırsa p-tipine göre hafif bir performans artışı sağlanabilir.  $B_3C_{10}N_3$  için böyle bir şey söylemek mümkün değildir. Şekil 4.25’e tekrar bakılırsa yaklaşık 450 K üzerinde n-tipi olarak kullanılan malzeme bu avantajını yitirmektedir.

Bu çalışmada sonuç olarak, grafitte yeralan katkısı ile elde edilen on beş bileşikten üçünün yarı iletken olduğu görüldü. Aynı zamanda bu bileşiklerin yeterince iyi termoelektrik özellik sergilediği görüldü. Üçü arasında  $B_1C_{14}N_1$  bileşiği diğerlerine göre hafif bir farkla daha iyi performans gösterdi.

İleri ki bir çalışma olarak katkı oranı arttırılabilir (örneğin,  $B_4C_8N_4$ ). Termal iletkenliğe fonon katkısı eklenerek düşük sıcaklıklardaki hata oranı azaltılabilir. Katmanlar arasına farklı atomlar eklenilerek malzemelerin çalışma aralıkları hakkında incelemeler yapılabilir. Katmanlar arası mesafe azaltılarak yani malzeme baskı altında bırakılarak bu etkinin sonuçları incelenebilir.

- [1] M. Beekman, D. T. Morelli, G. S. Nolas, "Better thermoelectrics through glass-like crystals," *Nature Materials*, vol. 14, no. 12, pp. 1182–1185, 2015.
- [2] D. Nika, E. Pokatilov, A. Askerov, A. Balandin, "Phonon thermal conduction in graphene: Role of umklapp and edge roughness scattering," *Physical Review B*, vol. 79, no. 15, p. 155 413, 2009.
- [3] K. R. Begum, N. Sankeshwar, "Electronic thermal conduction in suspended graphene," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 73, pp. 27–34, 2015.
- [4] M. Sang, J. Shin, K. Kim, K. J. Yu, "Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, p. 374, 2019.
- [5] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, "Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1752–1758, 2009.
- [6] D. Li *et al.*, "First-principle studies of structural and electronic properties of layered b3c10n3," *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 3, pp. 621–624, 2010, ISSN: 0927-0256.
- [7] D. Li, D. Yu, J. He, B. Xu, Z. Liu, Y. Tian, "First-principle calculation on structures and properties of diamond-like b3c10n3 compound," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 481, no. 1, pp. 855–857, 2009, ISSN: 0925-8388.
- [8] S. Li, L. Shi, "Two novel superhard structures: Monoclinic bc3n," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 584, p. 412 061, 2020, ISSN: 0921-4526.
- [9] C. Kaykılarlı, D. Uzunsoy, E. D. Ş. Parmak, M. F. Fellah, Ö. Ç. Çakır, "Boron and nitrogen doping in graphene: An experimental and density functional theory (dft) study," *Nano Express*, vol. 1, no. 1, p. 010 027, 2020.
- [10] K. Raidongia, A. Nag, K. Hembram, U. V. Waghmare, R. Datta, C. Rao, "Bcn: A graphene analogue with remarkable adsorptive properties," *Chemistry–A European Journal*, vol. 16, no. 1, pp. 149–157, 2010.
- [11] Y. Kang *et al.*, "Incorporate boron and nitrogen into graphene to make bcn hybrid nanosheets with enhanced microwave absorbing properties," *Carbon*, vol. 61, pp. 200–208, 2013, ISSN: 0008-6223.
- [12] C. Twombly, *A study of thermoelectric properties of graphene materials*. Colorado School of Mines, 2015.
- [13] E. H. Lieb, B. Simon, "The thomas-fermi theory of atoms, molecules and solids," *Advances in Mathematics*, vol. 23, no. 1, pp. 22–116, 1977.

- [14] M. Born, J. R. Oppenheimer, "On the quantum theory of molecules," 1927.
- [15] P. SREEPARVATHY, "First principles investigation of thermoelectric materials," Ph.D. dissertation, Indian Institute of Technology Hyderabad, 2019.
- [16] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, B864, 1964.
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, A1133, 1965.
- [19] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, vol. 33, no. 12, p. 8822, 1986.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [22] P. Morgante, R. Peverati, "The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 120, no. 18, e26332, 2020.
- [23] G. A. Naydenov, "First principles modelling of thermoelectric materials," Ph.D. dissertation, University of York, 2019.
- [24] C. Kittel, P. McEuen, P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1996, vol. 8.
- [25] K. R. Adhikari, "Thermocouple: Facts and theories," *Himalayan Physics*, pp. 10–14, 2017.
- [26] V. Zlatic, A. Hewson, *Properties and applications of thermoelectric materials: the search for new materials for thermoelectric devices*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [27] V. Zlatic, A. Hewson, *New materials for thermoelectric applications: theory and experiment*. Springer, 2012.
- [28] G. Tan, L.-D. Zhao, M. G. Kanatzidis, "Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 19, pp. 12 123–12 149, 2016.
- [29] F. Bloch, "Bemerkung zur elektronentheorie des ferromagnetismus und der elektrischen leitfähigkeit," *Zeitschrift für Physik*, vol. 57, no. 7, pp. 545–555, 1929.
- [30] K. Burke, "Perspective on density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 15, p. 150 901, 2012.
- [31] *Density of states 2d, 1d and 0d*. [Online]. Available: [https://alan.ece.gatech.edu/ECE6451/Lectures/StudentLectures/King\\_Notes\\_Density\\_of\\_States\\_2D1D0D.pdf](https://alan.ece.gatech.edu/ECE6451/Lectures/StudentLectures/King_Notes_Density_of_States_2D1D0D.pdf).

- [32] *Density of states in 1d, 2d, and 3d - engineering physics*. [Online]. Available: <https://www.physicsglobe.com/2020/12/density-of-states-in-1d-2d-and-3d.html>.
- [33] M. C. Neale *et al.*, “Openmx 2.0: Extended structural equation and statistical modeling,” *Psychometrika*, vol. 81, no. 2, pp. 535–549, 2016.
- [34] J. N. Pritikin, M. D. Hunter, S. M. Boker, “Modular open-source software for item factor analysis,” *Educational and Psychological Measurement*, vol. 75, no. 3, pp. 458–474, 2015.
- [35] M. D. Hunter, “State space modeling in an open source, modular, structural equation modeling environment,” *Structural Equation Modeling: A Multidisciplinary Journal*, vol. 25, no. 2, pp. 307–324, 2018.
- [36] S. M. Boker *et al.*, *Openmx 2.20.6 user guide*, 2022.
- [37] G. K. Madsen, D. J. Singh, “Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006, ISSN: 0010-4655.

## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Konferans Bildirisi

1. Cem Katma, Savaş Berber, Kemal Özdoğan, "Boron ve azot katkılı grafen tabakalarının termoelektrik özellikleri", 6. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, 2022, Kocaeli, Türkiye