

**2 BOYUTLU FOSFOREN VE TÜREVİ
NANOMALZEMELERİN ÖRGÜ TERMAL
TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN FONON
BOLTZMANN TAŞINIM DENKLEMİ ÇÖZÜMÜ
İLE İNCELENMESİ VE ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Tuğbey KOCABAŞ

Eskişehir, 2018

**2 BOYUTLU FOSFOREN VE TÜREVİ NANOMALZEMELERİN ÖRGÜ
TERMAL TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN FONON BOLTZMANN TAŞINIM
DENKLEMİ ÇÖZÜMÜ İLE İNCELENMESİ VE ARAŞTIRILMASI**

Tuğbey KOCABAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Cem SEVİK

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Temmuz, 2018

*Bu tez çalışması BAP-1705F335 numaralı proje kapsamında Anadolu Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.*

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğbey KOCABAŞ'ın “2 Boyutlu Fosforen ve Türevi Nanomalzemelerin Örgü Termal Taşınım Özelliklerinin Fonon Boltzmann Taşınım Denklemi Çözümü ile İncelenmesi ve Araştırılması” başlıklı tezi 26/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, İleri Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Cem SEVİK	
Üye	: Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN	
Üye	: Doç. Dr. Mustafa KULAKCI	
Üye	: Doç. Dr. Feridun AY	
Üye	: Doç. Dr. Nihan KOŞKU PERKGÖZ	

Prof. Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

2 BOYUTLU FOSFOREN VE TÜREVİ NANOMALZEMELERİN ÖRGÜ TERMAL TAŞINIM ÖZELLİKLERİNİN FONON BOLTZMANN TAŞINIM DENKLEMİ ÇÖZÜMÜ İLE İNCELENMESİ VE ARAŞTIRILMASI

Tuğbey KOCABAŞ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2018

Danışman: Doç. Dr. Cem SEVİK

Yeni 2 boyutlu malzemelerin termal taşınım özelliklerinin araştırılması termoelektrik enerji üretimi gibi gelecekteki teknolojik uygulamalardaki potansiyellerini açığa çıkarmak için son derece önemlidir. Bu kapsamda siyah fosforen ve türevi tek katman grup VA elementlerinin (P, As, Sb, Bi, PAs, PSb, PBi, AsSb, AsBi, SbBi, P₃As₁, P₃Sb₁, P₁As₃ ve As₃Sb₁) termal taşınım özellikleri sistematik olarak ilk prensipler hesapları ve Boltzmann taşınım denkleminin çözümü ile incelenmiştir. İncelenen malzemelerin yapısal ve titreşimsel özelliklerindeki farklılıklara rağmen termal iletkenlikleri arasında $\kappa = c_1 + c_2/m^2$ şeklinde ilginç ve basit bir bağlantı olduğu açığa çıkarılmıştır. Aynı zamanda, bileşikler üzerindeki hesaplamalar bu malzemelerin termal iletkenliklerinin bastırılarak termoelektrik performanslarının artırılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Boltzman taşınım denklemi, Örgü termal iletkenliği, Atomlar arası kuvvet sabitleri.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF LATTICE THERMAL TRANSPORT PROPERTIES OF 2 DIMENSIONAL PHOSPHORENE LIKE NANOSTRUCTURE BY SOLUTION OF BOLTZMANN TRANSPORT EQUATION

Tuğbey KOCABAŞ

Department of Advanced Technologies

Anadolu University, Graduate School of Sciences, July 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cem SEVİK

The study on thermal transport properties of new two dimensional materials is fairly important in order to reveal their potential in future technological applications such as thermoelectric power generation. In this respect, the lattice thermal transport properties of monolayer structures of group VA elements (P, As, Sb, Bi, PAs, PSb, PBi, AsSb, AsBi, SbBi, P₃As₁, P₃Sb₁, P₁As₃ ve As₃Sb₁) with a black phosphorus like puckered structure were systematically investigated by first-principles calculations and solution of Boltzmann transport equation. Despite the apparent differences in structural and vibrational properties an intriguing correlation were revealed between the thermal conductivity values of all considered materials as $\kappa = c_1 + c_2/m^2$. Furthermore, our calculations on compaund structures clearly showed that the thermoelectric potential of these materials can be improved by suppressing their thermal properties.

Keywords: Density functional theory, Boltzmann transport equation, Lattice thermal conductivity, Interatomic force constants.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Tuğbey KOCABAŞ

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının belirlenmesinde, desteklenmesinde ve gerçekleşmesinde emeğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanın sayın Doç. Dr. Cem SEVİK’e teşekkürlerimi sunarım.

Dahil olduğum MIDAS (Micro-Nano Devices and Systems) araştırma grubunun tüm üyelerine bana kattıkları tecrübelerden ötürü tek tek teşekkür ederim.

Son olarak bu yaşıma kadar her zaman beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuğbey KOCABAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ÖRGÜ DİNAMİĞİ	4
2.1. Tek Boyutta Titreşim	4
2.2. Harmonik Kuvvet Sabitleri	6
2.3. Anharmonik Kuvvet Sabitleri	7
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	9
3.1. Çok Cisim Problemi	9
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	10
3.3. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	10
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Kohn-Sham Denklemi	11
4. BOLTZMANN İLETİM DENKLEMİ	15

5. HESAPLAMA DETAYLARI	17
6. BULGULAR	19
7. SONUÇ	47
KAYNAKÇA	48
ÖZGEÇMİŞ	52

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 6.1. <i>İncelenen yapıların oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değerleri. Bu çalışmada bulunan değerler koyu olarak gösterilmiştir. Daha doğru bir kıyaslama için tüm değerlerde katmanlar arası mesafe 5,36 Å olarak ayarlanmıştır. İtalik değerler için katmanlar arası mesafe mevcut değildir.</i>	24
Tablo 6.2. <i>Hesaplanmış a_0 ve b_0 örgü sabitleri, yapısal açılar A_1, A_2, A_3, elektronik bant aralıkları (doğrudan olmayanlar kalın koyu olarak gösterilmiştir) ve kohesiv enerjiler.</i>	31
Tablo 6.3. <i>Tüm yapıların ortalama etkin kütleleri, Debye sıcaklıkları ve δ</i>	32
Tablo 6.4. <i>%50 Katkılı bileşiklerin $T = 300$ K'deki termal iletkenlik değerleri</i>	33
Tablo 6.5. <i>%25 Katkılı bileşiklerin $T = 300$ K'deki termal iletkenlik değerleri</i>	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	<i>Farklı uzay simetrileri ($Pmna$, $Pmn2_1$, $Pma2$, $P2/m$ ve Pm) ile birlikte iki boyutlu bileşiklerin üstten ve yandan görünüşleri. P ve As $Pmna$ uzay grup simetrisine, Sb ve Bi $Pmn2_1$ uzay grup simetrisine, PA_s $Pma2$ uzay grup simetrisine, PA_s, PSb, PBi, $AsSb$, $SbBi$ $Pmn2_1$ ve $P2/m$ grup simetrilerine ve P_1As_3, P_3As_1, P_3Sb_1 ve As_3Sb_1 ise Pm uzay grup simetrisine sahiptir. . . .</i>	3
Şekil 2.1.	<i>Kuvvet sabiti C ile birbirine bağlanmış M_1 ve M_2 kütleli atomlar. M_1 atomlarının yer değiştirmeleri $u_{s-1}, u_s, u_{s+1} \dots$ ile M_2 atomlarının yer değiştirmeleri ise $v_{s-1}, v_s, v_{s+1} \dots$ ile gösterilmiştir. Dalga vektörü k yönündeki yineleme mesafesi d'dir</i>	4
Şekil 2.2.	<i>Örgü sabiti d olan iki atomu bir sistemde $k = 0$ ve $k = \pi/d$ koşulları için dispersiyon bağıntısının akustik ve optik modları [19].</i>	5
Şekil 3.1.	<i>Kohn-Sham denkleminin iteratif çözüm şeması.</i>	13
Şekil 5.1.	<i>ShengBTE iş akış şeması.</i>	18
Şekil 6.1.	<i>(a) Akustik modların ortalama grup hızlarının, v, atomik kütlelerin tersi, m^{-1}, ile olan ilişkisi. Kırmızı çizgiler ve noktalar sırasıyla ZZ ve AC yönlerindeki lineer fit değerlerini göstermektedir. (b) $\delta\theta_D$'ye karşılık m^{-1}. δ^2, θ_D ve m sırasıyla atom başına birim hücre alanı, Debye sıcaklığı ve atomik kütleyle temsil etmektedir. Siyah çizgiler ise lineer fit değerini göstermektedir.</i>	20
Şekil 6.2.	<i>Katkısız yapıların (a) ZZ ve (b) AC yönlerindeki sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri.</i>	21
Şekil 6.3.	<i>Üç-fonon etkileşimindeki N ve U - süreçlerinin şematik gösterimi.</i>	22
Şekil 6.4.	<i>Kararlı bileşiklerin (a), (c) ZZ ve (b), (d) AC yönlerindeki sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri. Parantez içindeki sayılar kristallerin uzay gruplarını göstermektedir.</i>	23
Şekil 6.5.	<i>(a) $T = 300 K$'de P, As, Sb ve Bi için hesaplanmış termal iletkenlik değerleri ve referans [9]'da verilmiş sonuçlar. Siyah çizgiler ve kırmızı noktalar her iki yöndeki $\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ bağıntısına göre ilgili fit değerlerini vermektedir. (b) γ/A'nın ortalama atomik kütle ile olan ilişkisi.</i>	25

- Şekil 6.6.** $T = 300\text{ K}$ için hesaplanmış (a) ZZ ve (b) AC yönlerindeki termal iletkenlik değerleri. Kırmızı çizgiler $c_1 + c_2/m^2$ fit değerlerini göstermektedir. 27
- Şekil 6.7.** Katkısız yapıların (a) ZZ ve (b) AC yönlerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak Peierls-BTE'nin iteratif çözümüünden elde edilmiş termal iletkenlik değerleri ve iteratif çözümün (c) ZZ ve (d) AC yönlerinde RTA'ya oranı. 28
- Şekil 6.8.** %50 ve %25 katkılı bileşiklerin sırasıyla (a)-(c) ZZ ve (b)-(d) AC yönlerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak Peierls-BTE'nin iteratif çözümüünden elde edilmiş termal iletkenlik değerleri ve iteratif çözümün (e)-(g) ZZ ve (f)-(h) AC yönlerinde RTA'ya oranı. 29
- Şekil 6.9.** (a) Hesaplanmış γ^2/A değerlerinin ortalama atomik kütle ile olan bağıntısı. (b) Katkısız yapılar ve bileşikler için κ/κ_p 'ye karşılık κ_{mp}/κ_p bağıntısı. Mavi çizgiler (içi dolu simgeler) ve yeşil noktalar (içi boş simgeler) sırasıyla ZZ ve AC yönlerindeki hesaplanmış değerleri birleştirmektedir, (c) ZZ (a_0) ve AC (b_0) yönlerinde hesaplanmış örgü parametreleri. 30
- Şekil 6.10.** (a) Grafenin $100\text{ K} - 600\text{ K}$ sıcaklıkları için hesaplanmış termal iletkenlik değerleri, (b) Her bir modun termal iletkenlik değerleri. Bu verileri elde etmek için şu yöntem kullanılmıştır: PBE pseudopotansiyel, 500 eV kesme enerjisi, $6 \times 6 \times 1$ k-noktaları, ikinci ve üçüncü dereceden kuvvet sabitlerini elde etmek için $6 \times 6 \times 1$ süperörgü ve üçüncü dereceden kuvvet sabitlerinin hesabı için maksimum 9. komşuluk etkileşimleri ve termal iletkenlik hesabı için $100 \times 100 \times 1$ q-qrid kullanılmıştır. 34
- Şekil 6.11.** Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiş (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin fonon dağılım eğrileri. 34
- Şekil 6.12.** Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiş (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin elektronik bant yapıları. 36
- Şekil 6.13.** $T = 300\text{ K}$ için (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin frekansın fonksiyonu olarak fonon yaşam süreleri. 38
- Şekil 6.14.** $T = 300\text{ K}$ 'de (a)-(b) katkısız yapıların, (c)-(d) %50 katkılı bileşiklerin ve (e)-(f) %25 katkılı bileşiklerin ortalama serbest yolun bir fonksiyonu olarak termal iletkenlik değerleri. 40

Şekil 6.15.	<i>Katkısız yapıların akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	41
Şekil 6.16.	<i>%25 katkılı ikili bileşiklerin akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	42
Şekil 6.17.	<i>%50 katkılı PAs ikili bileşiğinin 31, 21 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	43
Şekil 6.18.	<i>%50 katkılı PSb ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	44
Şekil 6.19.	<i>%50 katkılı PBi ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	44
Şekil 6.20.	<i>%50 katkılı AsSb ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	45
Şekil 6.21.	<i>%50 katkılı AsBi ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.</i>	45
Şekil 6.22.	<i>%50 katkılı SbBi ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları</i>	46

KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Koltuk Yönü
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
GGA	: Genelleştirilmiş Granyent Yaklaşımı
LA	: Boyuna Akustik
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PBTE	: Peierls-Boltzmann Taşınım Denklemi
RTA	: Durulma Süresi Yaklaşımı
TA	: Enine Akustik
ZA	: Düzlem Dışı Akustik
ZZ	: Zikzak Yönü

1. GİRİŞ

Son yıllarda nanoteknolojide meydana gelen gelişmeler sonucunda nanomalzemeler günümüz teknolojisinin merkezine oturmuştur. Özellikle grafenin [1] (tek katman grafit tabakası) keşfinden sonra hekzagonal-BN [2] ve geçiş metali dikalkojenit ailesi [3] gibi birçok iki boyutlu malzeme üzerinde hem teorik hem de deneysel çalışmalar yapılmıştır. Ancak sıcaklık, nanomalzemeler kullanılarak elde edilmiş cihazların performansında kritik bir öneme sahiptir ve ortaya çıkan atık ısının uzaklaştırılması konusunda malzemelerin termal taşıyım özellikleri önemli bir rol oynamaktadır.

1821 yılında Thomas Seebeck, iki farklı metal plakayı birbirine temas ettirerek kurduğu devrede, metaller arasında sıcaklık farkı oluşturduğunda devrede elektrik akımının oluştuğunu görmüştür. 1834 yılında Charles Peltier ise bu durumun çift yönlü olduğunu yani devreden akım geçirildiğinde bir uçtaki metalin ısınırken diğer uçtakinin soğuduğunu keşfetmiştir. Bu keşfiyle Peltier, nanomalzemeler kullanılarak elde edilen cihazlardaki ısı iletim probleminin çözümüne bir potansiyel oluşturacak termoelektrik soğutmanın temelini atmıştır. Böylesi özellikler bütün malzemelerde olmasına rağmen çoğu malzemede bu etki çok küçüktür. Termoelektrik performans olarak adlandırılan bu etki İngilizcesi "thermoelectric figure of merit" olan boyutsuz ZT sabiti ile bulunabilir:

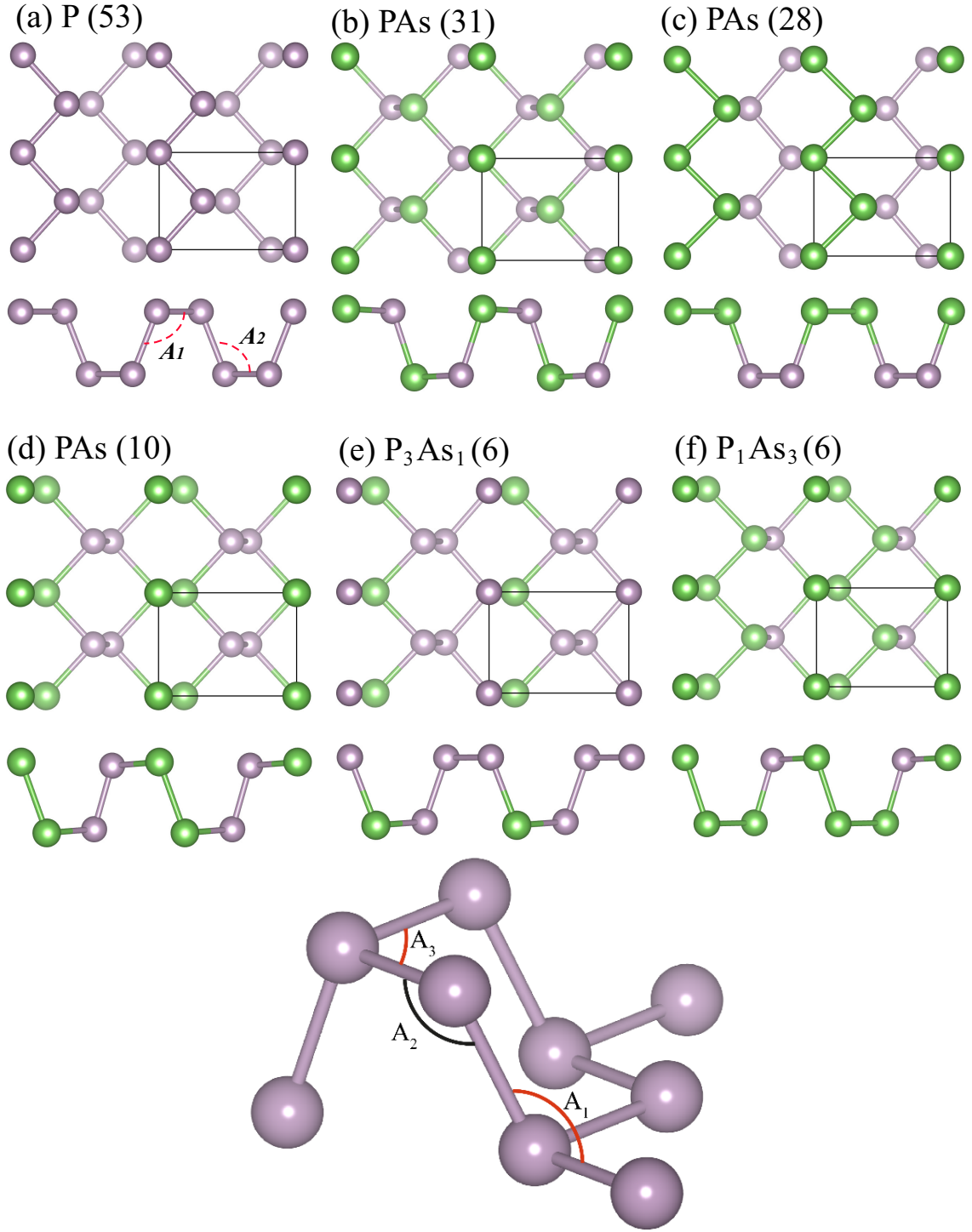
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_L} \quad (1.1)$$

Burada S, σ, T sırasıyla Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, sıcaklık; κ_e ve κ_L ise sırasıyla elektronların ve örgü titreşimleri olarak isimlendirilen fononların termal iletkenliğe olan katkılarıdır. Deklem (1.1)'de görüldüğü üzere termal iletkenliğin düşük olması malzemelerin termoelektrik performansı açısından oldukça önemlidir. Yarıiletken malzemelerin termal iletkenliğinden fononlar sorumlu olduğundan yukarıdaki formülde sadece κ_L dikkate alınabilir.

2014 yılında ilk fosforen (tek katman fosfor) tabanlı transistörün üretilmesinin ardından [4] grup VA elementleri, özellikle arsenen (tek katman arsenik) ve antimonen (tek katman antimoni), özgün termal, optik ve elektronik özellikleri [5–10] sebebiyle araştırmacılar arasında ilgi görmeye başladı. Optik ve elektronik açıdan bakıldığında fosforen yüksek taşıyıcı mobilitesi ve doğrudan bant aralığı sebebiyle dikkat çekmektedir [11]. Bu bant aralığının, yapı yığından tek katmana dönüştürüldüğünde 0,3 - 2 eV arasında

değiştirdiği bulunmuştur. Diğer taraftan özellikle fosforen ve arsenen için nispeten düşük termal iletkenlik ve anizotropik örgü yapısına bağlı olarak yön bağımlılıkları, farklı yönlerde farklı termal iletkenlik değerlerine sahip olmaları, bu malzemeleri yüksek elektrottermal dönüşüm verimliliği sağlayan termoelektrik uygulamalar için çok önemli bir hale getirmektedir [6, 12, 13]. Bundan dolayı, böylesi özelliklere sahip malzemeler tamamen yeni teknolojilere yol açacak yeni bir araştırma ve geliştirme imkanı sunmaktadır. Grup VA elementleri en dış orbitallerinde s^2p^3 elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Bu orbitalde sp^3 bağı ya büzgü (puckered) şeklinde yada buruk (buckled) şeklinde bir düzlemsizliğe sebep olur [14–16]. Büzgü yapıya sahip P, As ve Sb yüksek performanslı yenilikçi termoelektrik araştırmalar için gerekli olan yüksek elektron / boşluk mobilitesi [17] ve düşük termal iletkenlik [18] değerleriyle termodinamik olarak kararlı olduğu rapor edilmiştir. Böylesi değerlerin rapor edilmesi bu malzemelerin örgü termal taşınım özelliklerinin açığa çıkarılması için daha yoğun teorik çalışmalar yapılması adına motive edici olmuştur. Ek olarak, VA elementlerinin düşük termal iletkenliğe sahip olmaları, bu elementlerden oluşturulan alaşımların termal taşınım özelliklerinin incelenmesi konusunda da ilham verici olmaktadır.

Bu çalışmada hem grup VA elementleri hem de bu elementlerden oluşturulmuş Şekil 1.1’de birim hücreleri gösterilen 21 adet kararlı tek katman siyah fosforen ve türevi malzemelerin örgü termal taşınım özellikleri incelenmiş ve termoelektrik uygulamalar açısından potansiyele sahip malzemeler açığa çıkarılmıştır.

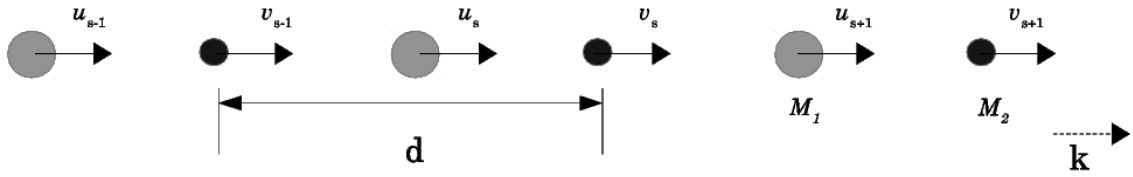


Şekil 1.1: Farklı uzay simetrileri ($Pmna$, $Pmn2_1$, $Pma2$, $P2/m$ ve Pm) ile birlikte iki boyutlu bileşiklerin üstten ve yandan görünüşleri. P ve As $Pmna$ uzay grup simetrisine, Sb ve Bi $Pmn2_1$ uzay grup simetrisine, PAs $Pma2$ uzay grup simetrisine, PAs , PSb , PBi , $AsSb$, $SbBi$ $Pmn2_1$ ve $P2/m$ grup simetrilerine ve P_1As_3 , P_3As_1 , P_3Sb_1 ve As_3Sb_1 ise Pm uzay grup simetrisine sahiptir.

2. ÖRGÜ DİNAMIĞI

2.1. Tek Boyutta Titreşim

Tek boyutlu bir zincir üzerinde duran ve birim hücresinde iki farklı atom bulunan bir sistem ele alalım. Sistemdeki atomların kütleleri sırasıyla M_1 ve M_2 olsun. Burada kütlelerin farklı olmasının bir önemi yoktur. Eğer bu iki atom örgünün eşdeğer olmayan noktalarında ise ya kütleleri ya da kuvvet sabitleri farklı olacaktır [19]. Yineleme mesafesi yani en yakın özdeş düzlemler arasındaki mesafe d olsun (Şekil 2.1):



Şekil 2.1: Kuvvet sabiti C ile birbirine bağlanmış M_1 ve M_2 kütleli atomlar. M_1 atomlarının yer değiştirmeleri $u_{s-1}, u_s, u_{s+1} \dots$ ile M_2 atomlarının yer değiştirmeleri ise $v_{s-1}, v_s, v_{s+1} \dots$ ile gösterilmiştir. Dalga vektörü k yönündeki yineleme mesafesi d 'dir

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(v_s - u_s) + C(v_{s-1} - u_s) = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} &= C(u_{s+1} - v_s) + C(u_s - v_s) = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Hareket eden dalga formunda bir çözüm arandığından farklı u ve v genlikleri için çözümler:

$$u_s = u e^{(iskd)} e^{(-i\omega t)} \quad \text{ve} \quad v_s = v e^{(iskd)} e^{(-i\omega t)} \quad (2.2)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (2.1) ve denklem (2.2)'den,

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= Cv[1 + e^{(-ikd)}] - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v &= Cu[e^{(ikd)} + 1] - 2Cv \end{aligned} \quad (2.3)$$

elde edilir. Denklem (2.3)'te bilinmeyenler u ve v olduğundan bunların katsayılarının determinantını sıfıra eşitleyerek çözüme ulaşılabilir:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C[1 + e^{ikd}] \\ -C[1 + e^{ikd}] & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

ve buradan,

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(kd)) = 0 \quad (2.5)$$

olacaktır. $ka \ll 1$ ve $ka = \pm\pi$ sınır koşullarında

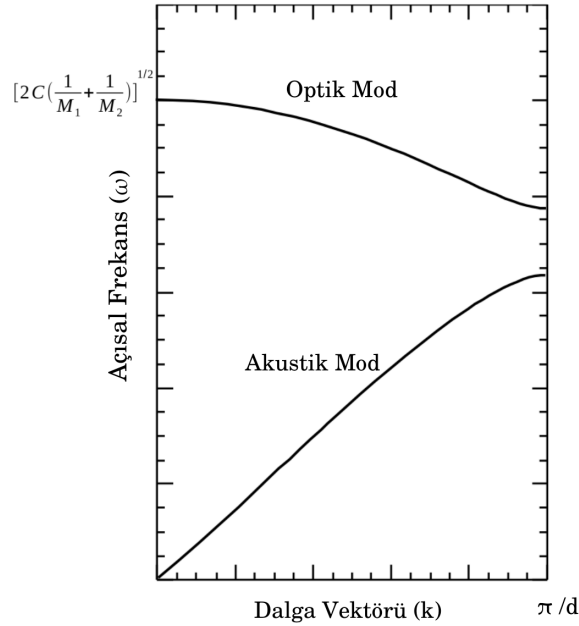
$$\omega^2 \cong \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} k^2 a^2 \quad (\text{akustik mod}) \quad (2.6)$$

$$\omega^2 \cong 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \quad (\text{optik mod}) \quad (2.7)$$

olarak elde edilir. Birinci Brillouin bölgesi $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ aralığında olduğundan $k = \pm\pi/a$ sınırında kökler,

$$\omega^2 = 2C/M_1 \quad , \quad \omega^2 = 2C/M_2 \quad (2.8)$$

olacaktır. $M_1 > M_2$ durumunda $\omega - k$ grafiği Şekil 2.2’te gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Örgü sabiti d olan iki atomu bir sistemde $k = 0$ ve $k = \pi/d$ koşulları için dispersiyon bağıntısının akustik ve optik modları [19].

Üç-fonon saçılım süreçlerinin doğrudan hesaplanması için kristaldeki atomik kuvvetleri tanımlayan atomlar arası potansiyel, Φ , Taylor serisine,

$$\begin{aligned}
\Phi &= \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb)u_\alpha(lb) \\
&+ \frac{1}{2!} \sum_{lb\alpha} \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')u_\alpha(lb)u_\beta(l'b') \\
&+ \frac{1}{3!} \sum_{lb\alpha} \sum_{l'b'\beta} \sum_{l''b''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lb, l'b', l''b'')u_\alpha(lb)u_\beta(l'b')u_\gamma(l''b'') + \dots
\end{aligned} \tag{2.9}$$

şeklinde açılabilir. Burada l birim hücreyi b ise birim hücre içerisindeki atomları temsil etmektedir. α , β ve γ kartezyen koordinatları ve u_α ise atomların denge konumlarından küçük sapmaları göstermektedir. Denklem (2.9)'un sağ tarafındaki ilk terim sabittir ve ihmal edilebilir. İkinci terim belirli bir atoma diğer atomlar tarafından uygulanan kuvveti gösterir. Denge durumunda bu kuvvetler sıfır olacağından denge durumunda bu terim de ihmal edilebilir. Son iki terim ise sırasıyla harmonik ve üçüncü dereceden anharmonik potansiyellerdir. Bu son iki terim içerisindeki $\Phi_{\alpha\beta}$ ve $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ ise sırasıyla harmonik ve üçüncü dereceden anharmonik kuvvet sabitleridir ve şu şekilde yazılabilirler:

$$\begin{aligned}
\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_{\mathbf{u}=0} \\
\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lb, l'b', l''b'') &= \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b') \partial u_\gamma(l''b'')} \right|_{\mathbf{u}=0}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Harmonik kuvvet sabitleri fonon frekanslarını ve özvektörleri belirlemek için kullanılır. Harmonik yaklaşımda fononlar birbirleri ile etkileşime girmezler. Yalıtkanlarda ve yarıiletkenlerde termal taşıyıcılar fononlar olduğu için bu durum sonsuz termal iletkenliğe sebep olur ve gerçekçi değildir. Gerçekçi bir hesaplama için üç-fonon süreçlerinin yani üçüncü dereceden anharmonik kuvvet sabitlerinin de hesaba katılması gerekmektedir.

2.2. Harmonik Kuvvet Sabitleri

Harmonik yaklaşım altında atomların hareket denklemi [20],

$$M_b \frac{du_\alpha}{dt}(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')u_\beta(l'b') \tag{2.11}$$

şeklinde yazılabilir. Burada M_b , b . atomun kütlesidir. Atomik yer değiştirme için denklem (2.11)'in çözümü,

$$u_{\alpha}(lb) = \frac{1}{\sqrt{M_b}} \sum_{\mathbf{q}} U_{\alpha}(\mathbf{q}, b) e^{[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(l) - \omega t)]} \quad (2.12)$$

şeklindedir. Burada $\mathbf{x}$, l . birim hücrenin denge konumudur. Denklem (2.11) ve (2.12)'den:

$$\omega^2 U_{\alpha}(\mathbf{q}, b) = \sum_{l'\beta} D_{\alpha\beta}(bb', \mathbf{q}) U_{\beta}(\mathbf{q}, b') \quad (2.13)$$

Denklem (2.13)'in çözümü aşağıdaki determinantın çözümü yapılarak bulunabilir:

$$|D_{\alpha\beta}(bb', \mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (2.14)$$

Burada $D_{\alpha\beta}$ dinamik matris olarak isimlendirilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$D_{\alpha\beta}(bb', \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_b M_{b'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(l')]} \quad (2.15)$$

Harmonik kuvvet sabitlerinin bilinmesi her bir $\mathbf{q}$ için dinamik matrisin oluşturulmasını sağlar ve böylece bütün fonon frekansları ve fonon özvektörleri hesaplanabilir. 3 boyutta dinamik matris bir 3×3 matristen ve $n \times n$ 'lik b ve b' atom çiftlerinden oluşmaktadır. 3 boyutta dinamik matrisin boyutu $3n \times 3n$ olacaktır. Böylece denklem (2.14) her $\mathbf{q}$ dalga vektörü için $3n$ tane çözüm içerecektir. Diğer bir deyişle her bir $\mathbf{q}$ dalga vektörü için $3n$ tane frekans olacaktır. Üzerinde çalıştığımız yapıların birim hücrelerinde 4 atom olduğu için fonon dağılım eğrilerinde 12 tane fonon eğrisi gözükmemektedir.

2.3. Anharmonik Kuvvet Sabitleri

Atomlar arası üçüncü dereceden anharmonik kuvvet sabitleri denklem (2.10)'da ifade edilmiştir. Bu ifade kaldırma ve indirme operatörleri ile tekrar yazılırsa,

$$u_{\alpha} = \left(\frac{\hbar}{2NM_b}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j,\mathbf{q}} \omega_j^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{q}) e_{\alpha}(b|j\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} (a_{j\mathbf{q}} + a_{-j\mathbf{q}}^+) \quad (2.16)$$

olacaktır. Burada N birim hücre sayısı ve $e_{\alpha}(b|j\mathbf{q})$ ise fonon özvektörünün α . bileşenidir. Denklem (2.16)'yı denklem (2.9)'un dördüncü terimine eklersek potansiyelin üçüncü dereceden anharmonik bileşeninin aşağıdaki formunu elde edilir:

$$\Phi = \frac{1}{3!} \sum_{lb} \sum_{l'b'} \sum_{l''b''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\gamma\beta} \left(\frac{\hbar}{2N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{M_b M_{b'} M_{b''}}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{e^{\lambda_1} e^{\lambda_2} e^{\lambda_3}}{\sqrt{\omega_{\lambda_1} \omega_{\lambda_2} \omega_{\lambda_3}}} e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}_{l'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{R}_{l''}} \\ \times (a_{\lambda_1} + a_{-\lambda_1}^+)(a_{\lambda_2} + a_{-\lambda_2}^+)(a_{\lambda_3} + a_{-\lambda_3}^+) \quad (2.17)$$

Bu denklemde λ branş indeksi j ve dalga vektörü $\mathbf{q}$ 'yu tanımlamaktadır. Yani $\lambda \equiv (j, \mathbf{q})$ 'yu ve benzer olarak $\lambda \equiv (j, -\mathbf{q})$ 'yu tanımlamaktadır. Üçüncü dereceden anharmonik kuvvet sabitleri atomların mutlak değil bağıl koordinatlarına bağlı olduklarından denklem (2.17)'de bazı sadeleştirmeler yapılabilir. Böylece,

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lb, l'b', l''b'') = \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0b, l' - lb', l'' - lb'') \quad (2.18)$$

olacaktır. $l' \rightarrow l' - l$ ve $l'' \rightarrow l'' - l$ yeniden tanımlamaları yapılarak $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Phi_3 = \frac{1}{3!} \left(\frac{\hbar}{2N} \right)^{\frac{3}{2}} N \sum_b \sum_{l'b'} \sum_{l''b''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\gamma\beta} \frac{1}{\sqrt{M_b M_{b'} M_{b''}}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{e^{\lambda_1} e^{\lambda_2} e^{\lambda_3}}{\sqrt{\omega_{\lambda_1} \omega_{\lambda_2} \omega_{\lambda_3}}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}_{l'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{R}_{l''}} \\ \times (a_{\lambda_1} + a_{-\lambda_1}^+)(a_{\lambda_2} + a_{-\lambda_2}^+)(a_{\lambda_3} + a_{-\lambda_3}^+) \quad (2.19)$$

Yukarıdaki denklemde sonradan ortaya çıkan N , l 'nin yeniden tanımlanmasından ötürü ortaya çıkmıştır.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. Çok Cisim Problemi

Atomik ölçekteki çok parçacıklı sistemlerin çeşitli özelliklerini anlayabilmek için sistemdeki tüm elektronlar ile atom çekirdeği arasında meydana gelen etkileşimlerin tanımlanması gerekmektedir. Çok parçacıklı sistemler için dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada $i = 1, 2, \dots, N_e$ ve $j = 1, 2, \dots, N_n$ olmak üzere N_e ve N_n sırasıyla sistemdeki elektron ve çekirdek sayılarıdır. Atomik ölçekteki sistemlerin incelenmesi Schrödinger denkleminin çözülmesine dayanır. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (3.2)$$

şeklindedir. Burada $\hat{H}$ bütün etkileşimlerin toplamını içeren sistemin enerji Hamiltonyenidir ve şu şekilde tanımlanır:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{en} \quad (3.3)$$

Burada ilk iki terim sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerjilerini, üçüncü ve dördüncü terim elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimini son terim ise elektron ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlar. (3.3) denklemindeki her bir terimin ayrıntılı açık formu ise,

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \\ \hat{T}_n &= - \sum_{j=1}^{N_n} \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m_n} \\ \hat{U}_{ee} &= \sum_{i < i'}^{N_e} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \\ \hat{U}_{nn} &= \sum_{j < j'}^{N_n} \frac{q^2 Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \\ \hat{U}_{en} &= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{q^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (3.4)$$

şeklindedir.

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemini çözmek muazzam bir hesaplama gücü gerektirir. Bunu basitleştirmek için dalga fonksiyonundaki değişkenler birbirlerinden ayrı olarak yazılabilirler. Bu ayrışma elektronun ve çekirdeğin dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})\phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (3.5)$$

Burada $\psi(\mathbf{r}_i)$ ve $\phi(\mathbf{R}_j)$ sırasıyla elektronların ve çekirdeğin dalga fonksiyonlarıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesine kıyasla çok büyük olmasından dolayı çekirdeğin hareketinin elektronun hareketine göre çok yavaş olacağını ve böylece çekirdeğin belli bir konumda hareketsiz kabul edilebileceğini söyler. Çekirdek hareketsiz kabul edildiğinden kinetik enerjisi sıfır kabul edilecektir ve sadece elektronların hareketi incelenecektir. Böylece Hamiltonyen,

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_{i < i'} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{q^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.6)$$

şeklinde olacaktır. Bu basitleştirmeye rağmen tüm sistemin toplam serbestlik derecesi halen, N elektron sayısı olmak üzere, $3N$ olduğundan ($N \cong 10^{26}$) pratikte (3.6) denkleminin çözümü mümkün değildir. Ek olarak uyarılmış moleküllerde çekirdeğin çok hızlı hareket etmesinden dolayı elektronlar çekirdeğin hareketine anında ayak uyduramazlar bu sebeple elektronların ve çekirdeğin hareketleri birbirlerinden ayırt edilemez hale gelir, bu durumda Born-Oppenheimer yaklaşımı geçersiz olur.

3.3. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree 1928 yılında (3.6) denklemini çözmek için sistem içerisindeki bütün elektronların birbirlerinden bağımsız olduklarını ve toplam elektron dalga fonksiyonunun, Ψ_H , tüm tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabileceği yaklaşımını öne sürmüştür. Bu yaklaşıma göre sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi_H(\mathbf{r}_i) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.7)$$

halini alacaktır. Denklem (3.7), sistemdeki elektronların hareketlerinin birbirlerinden bağımsız olduklarını ancak her elektronun diğer elektronların alanı ile etkileştiğini ifade eder. Bu ifade tam anlamıyla doğru değildir, elektronların hareketi Coulomb etkileşimi sebebiyle birbirlerine bağlıdır ve Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz ancak denklem (3.7)'de elektron dalga fonksiyonlarının çarpım şeklinde yazılması elektronların yer değiştirme durumunu simetrik hale getirir. Bu ise Hartree Yaklaşımı'nın eksikliğidir.

Hartree Yaklaşımı'ndaki eksiklik, N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade eden Slater determinanı ile giderilebilir. Slater determinanı,

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \psi_2(\mathbf{r}_{N_e}) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilebilir. Slater determinantının satırları elektronun farklı orbitallerde bulunabilme olasılığını, sütunları ise orbitalde farklı elektronların bulunabilme olasılığını temsil eder. Bu durumda iki satırın yer değiştirmesi determinantın işaretini değiştirecektir ve böylelikle elektron dalga fonksiyonunun anti simetrik özelliği de hesaba katılmış olur. İki sütununun aynı olması determinanı sıfır yapacaktır ve bu durum yukarıda bahsedilen Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelecektir.

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Kohn-Sham Denklemi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi Hohenberg ve Kohn [21] tarafından ortaya atılan iki teoreme dayanmaktadır. Birinci teoremin ilk önemi, herhangi bir elektron sistemi için dış potansiyelin, $V_{ext}(\mathbf{r})$, taban durum yoğunluğunun, $n_0(\mathbf{r})$, özgün bir fonksiyonu olduğunu ifade eder. Eğer taban durum yoğunluğu bilinebilirse, dış potansiyel de bilinebilecektir; böylece Hamiltonyen elde edilebilecek ve çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemi taban durumu için çözülebilecektir. İkinci önemi ise taban durum yoğunluğunun

bütün taban durum özelliklerini belirleyebilmesidir. Bu teorem çok parçacık probleminde $3N_e$ olan serbestlik derecesini x, y ve z olan 3'e indirmek için son derece uygundur.

İkinci teorem ise yoğunluğun herhangi bir elektron sistemi için geçerli olan, olası tüm dış potansiyeller $V_{ext}(\mathbf{r})$ için, evrensel bir enerji fonksiyoneli $F[n(\mathbf{r})]$ olduğunu ifade eder. Verilen sistemin enerji fonksiyoneli minimize eden yoğunluk tam olarak taban durum yoğunluğu, $n_0(\mathbf{r})$ 'dur.

Hohenberg ve Kohn'un teoremleri, taban durum yoğunluğu olan $n_0(\mathbf{r})$ 'ın bilinmesi durumunda taban durum enerjisinin de bilinebileceği üzerineydi ancak asıl sorun evrensel enerji fonksiyoneli olan $F[n(\mathbf{r})]$ 'in bilinmemesiydi.

Evrensel enerji fonksiyoneli $F[n(\mathbf{r})]$ ve dış potansiyel $V_{ext}(\mathbf{r})$ olmak üzere toplam enerji fonksiyoneli,

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + U_{en}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $T_s[n(\mathbf{r})]$ etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi, $E^H[n(\mathbf{r})]$ Hartree enerjisi ve $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ ise karmaşık çok elektron etkileşimlerini içeren değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

Çok parçacık dalga fonksiyonunun, Hartree yaklaşımı ile Kohn-Sham (KS) tek parça dalga fonksiyonları açısından tanımlanırsa,

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_1)\psi_2^{KS}(\mathbf{r}_2)\dots\psi_{N_e}^{KS}(\mathbf{r}_{N_e}) \quad (3.10)$$

şeklinde olacaktır. Burada ψ_i^{KS} Kohn-Sham dalga fonksiyonudur ve taban durum yoğunluğunu tanımlayacaktır. Varyasyonel yöntemler taban durum enerjisini tam olarak bulmak için kullanılabilir ve bu yöntemin sonucu olarak değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içeren KS denklemi elde edilebilir [22]. Kohn-Sham denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ϵ_i^{KS} tek elektron enerjilerini göstermektedir. Etkin potansiyel $V_{eff}(\mathbf{r})$ ise,

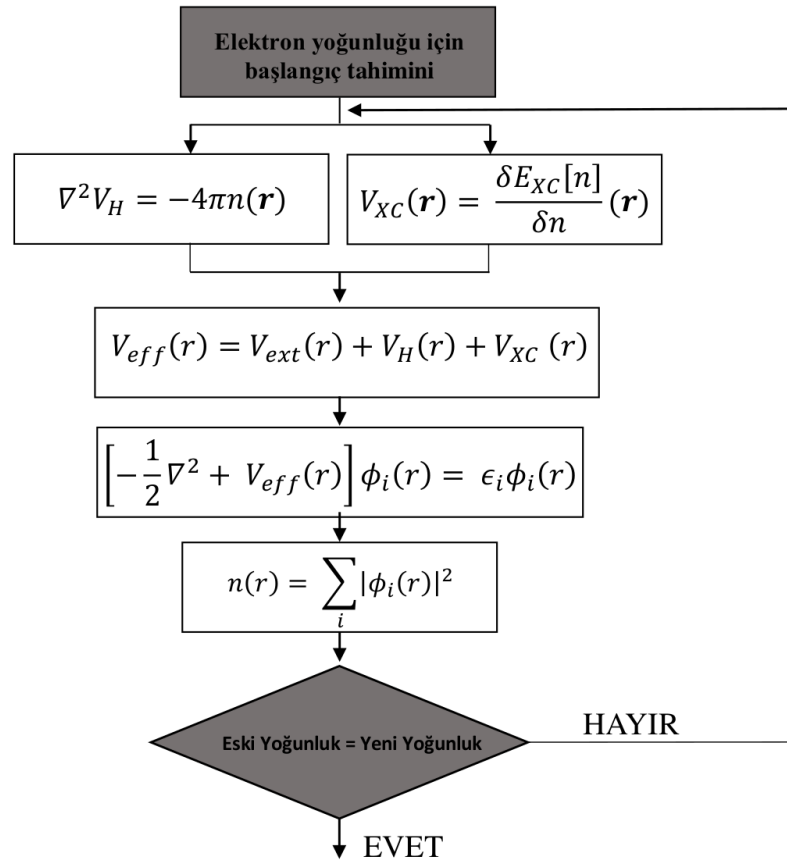
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.12)$$

$$= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{ex}(\mathbf{r})$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Değiş-tokuş korelasyon ve tek elektron enerjisi açısından toplam enerji

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_i \epsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int V_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilebilir ve iteratif şekilde çözülebilir (Şekil 3.1)



Şekil 3.1: Kohn-Sham denkleminin iteratif çözüm şeması.

Ancak Kohn-Sham denklemini çözebilmek için denklem (3.13)'de görüldüğü gibi bir değiş-tokuş korelasyon enerjisine, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, ihtiyaç vardır. Öylesi karmaşık bir işlev için LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGA (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) gibi bazı yaklaşım metotları üretilmiştir.

Eğer değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ tam olarak bilinirse Kohn-Sham denkleminde de tam olarak enerji ifadesi elde edilecektir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisini

tam olarak elde etmek zor bir problem olduğundan yaklaşım metotları kullanılarak bu problemin üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Bu yaklaşım metotlarından bir tanesi, elektron yoğunluğunun yerel olarak üniform bir elektron gazı olarak varsayıldığı LDA'dır. LDA'da sistemdeki her bir nokta aynı elektron yoğunluğuna sahiptir. LDA için değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

şeklinde verilir ve burada ϵ_{xc}^{LDA} ise $n(\mathbf{r})$ yoğunluğuna sahip uniform bir elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

Ancak gerçek sistemler homojen değildirler, farklı bölgelerde farklı yoğunluk gösterebilirler. GGA verilen bir noktadaki elektron yoğunluğunu bir gradyent ile tanımlar. GGA için değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır [23]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[n, \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

4. BOLTZMANN İLETİM DENKLEMİ

Bir malzemenin ısısal iletkenliği, κ , malzemedeki sıcaklık gradyenti ∇T ve ısı akısı J ile ilişkilendirilen Fourier'in ısı iletim kanunu kullanılarak incelenebilir [20]:

$$J = -\kappa \cdot \nabla T \quad (4.1)$$

Çoğu malzemedeki ısısal iletkenlik anizotropiktir ve bu sebeple bir tensör olarak ele alınmalıdır. Eğer sıcaklık gradyenti örneğin α yönünde ilerliyorsa ısı akısı basitçe:

$$J^\alpha = -\kappa \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. İki boyutlu bir malzemede ısı akısı her bir fonon modu tarafından taşınan ısıнын toplamı olarak ifade edilebilir:

$$J^\alpha = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega(qs) n_{qs} v_i(\mathbf{q}) \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega(qs) \psi_{\mathbf{q}s} \bar{n}_{\mathbf{q}s} (\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1) v_i(\mathbf{q})$$

Burada $N_0\Omega$ kristalin hacmi ve $v_i(\mathbf{q})$ ise $\mathbf{q}s$ modunun grup hızıdır. (4.3)'teki ikinci eşitlik ısı akısına katkı yapan fonon dağılımlarının denge noktasından sapmalarını, $n_{qs} - \bar{n}_{qs}$, göstermektedir. (4.2) ve (4.3)'ten örgü termal iletkenlik tensörü için aşağıdaki ifade elde edilir,

$$\kappa^{\alpha\beta} = -\frac{\mathbf{J}_\alpha \cdot \nabla T_\beta}{|\nabla T|^2} \quad (4.4)$$

$$- \frac{1}{N_0\Omega |\nabla T|^2} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega(qs) \psi_{\mathbf{q}s} \bar{n}_{\mathbf{q}s} (\bar{n}_{\mathbf{q}s} + 1) v_i(\mathbf{q}) \cdot \nabla T$$

Fonon modlarının frekansları ve grup hızları, malzemenin fonon dağılım ilişkisi ile verildiğinden, ısısal iletkenlik, fonon dağılım fonksiyonu için Peierls-Boltzmann Taşınım Denklemi (PBTE)'nin çözümü ile belirlenebilir. Kararlı durumda ve küçük sıcaklık gradyenti altında, PBTE doğrusallaşmış formda [20],

$$-v_{qs} \cdot \nabla T \frac{\partial n_{qs}^0(r)}{\partial T} = \frac{\partial n_{qs}(r)}{\partial t} \Bigg|_{scatt} \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Fonon saçılım mekanizmaları fonon-fonon, fonon-sınır, fonon-kusur vb. saçılmaları içermektedir ancak ısı iletiminde fonon-fonon saçılımları baskın durumdadırlar. Fonon-fonon saçılımları qs fonon modunu diğer fonon modlarıyla iç içe sokmaktadır ve bu da PBTE'nin çözümünü zor bir hale getirmektedir. Bu yüzden PBTE'nin çözümü için bazı yaklaşım yöntemleri kullanılmıştır. Bunlardan en çok kullanılanı durulma süresi yaklaşımı (RTA)'dır. Bu yaklaşım metodunda belirli bir fonon modunun diğer fonon modlarından bağımsız olduğu ancak diğer fonon modlarının denge koşullarında kaldığı varsayılır ve her bir fonon modunun durumu bağımsız olarak çözülebilir. Bu durumda denklem (4.5) aşağıdaki denkleme indirgenir:

$$-v_i(\mathbf{q}) \cdot \nabla T \frac{\partial \bar{n}_{qs}(r)}{\partial T} = \frac{n_{qs}(r) - \bar{n}_{qs}(r)}{\tau_{qs}} \quad (4.6)$$

Burada τ_{qs} durulma süresi veya saçılma oranının tersidir, $1/\Gamma_{qs}$. RTA altında malzemelerin ısısal iletkenliği,

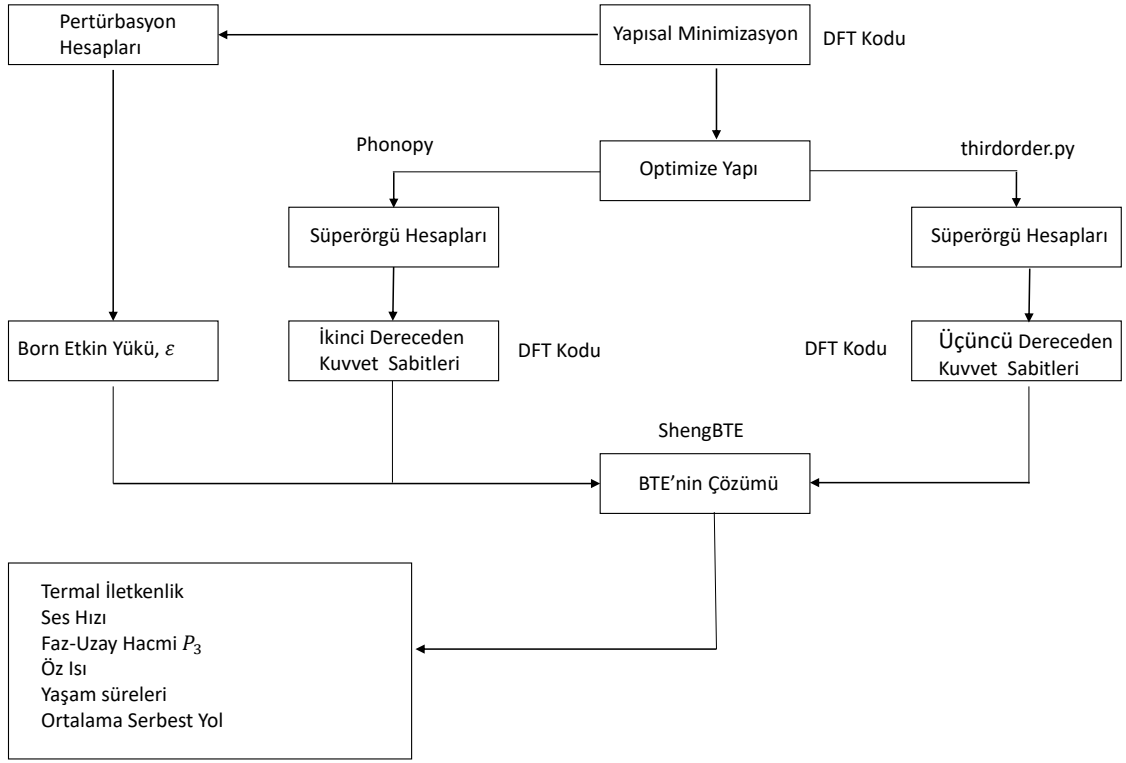
$$\kappa^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{N_0 \Omega k_b T^2} \sum_{\mathbf{qs}} \omega_{qs}^2 (v_{qs}^x)^2 \bar{n}_{qs} (\bar{n}_{qs} + 1) \tau_{qs} dq \quad (4.7)$$

şeklinde olacaktır.

5. HESAPLAMA DETAYLARI

Üzerinde çalışılan tüm sistemlerin yapısal ve dinamik özellikleri VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) düzlem dalga paketi kullanılarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve yoğunluk fonksiyonel tedirgeme teorisine dayanan ilk-prensip hesaplarıyla elde edilmiştir [24–26]. Değiş-tokus korelasyon etkileşimi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formülasyonu ile (GGA) kullanılarak oluşturulmuştur [23] ve hesaplamalarda 450 eV kesme enerjisi kullanılmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonu için Γ -merkezli $21 \times 21 \times 1$ Monkhorst-Pack tipi örgü ağı kullanılmıştır [27]. Elektronik ve iyonik durulma değerleri ise sırasıyla 10^{-7} eV ve 10^{-3} eV/Å olarak belirlenmiştir. Tek katmanlı malzemeler ile çalışıldığından, periyodik etkileşimleri en aza indirmek için z-ekseni boyunca katmanlar arasında en az 15 Å mesafe bırakılmıştır (İtratif çözümün nasıl yapıldığı Şekil 3.1’te gösterilmiştir).

Örgü termal taşınım özellikleri ShengBTE kodu [28, 29] ile PBTE’nin [30] iteratif şekilde çözülmesiyle elde edilmiştir. ShengBTE’nin çözümü için gerekli olan ikinci dereceden, harmonik, kuvvet sabitleri PHONOPY [31] kodu kullanılarak elde edilmiştir. ShengBTE’nin iş şeması Şekil 5.1’de verilmiştir. Üçüncü dereceden, anharmonik, kuvvet sabitleri VASP hesaplamaları kullanılarak 10. en yakın komşuluğa kadar hesaplanmıştır. İkinci ve üçüncü dereceden kuvvet sabitlerinin hesapları için sırasıyla $8 \times 8 \times 1$ ve $5 \times 5 \times 1$ süperörgüler kullanılmıştır. Termal iletkenlik hesaplarında en az $40 \times 40 \times 1$ q -grid ve 5,36 Å [32, 33] katmanlar arası mesafe kullanılmıştır.

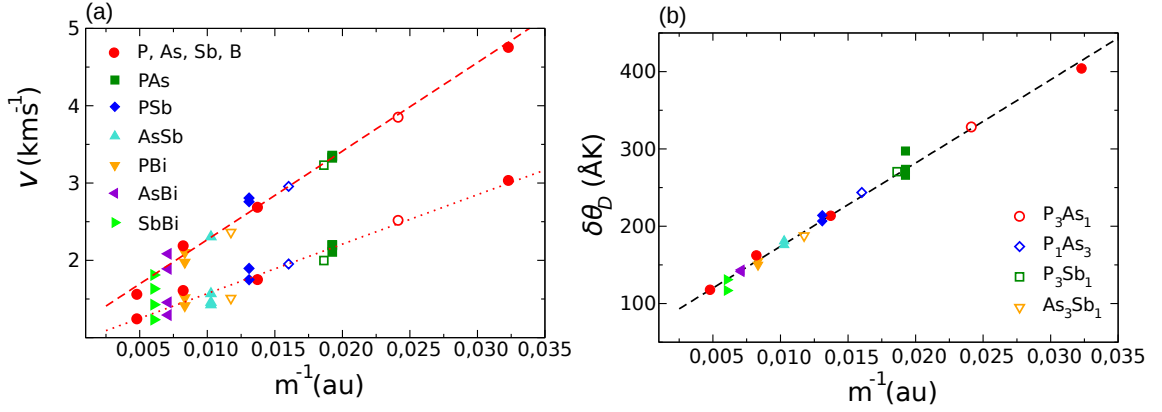


Şekil 5.1: *ShengBTE iş akış şeması.*

6. BULGULAR

Bu çalışmada incelenen tüm grup VA (dört adet katkısız P, As, Sb, Bi yapıları, on üç adet % 50 katkılı ikili bileşikler PAs, PSb, PBi, AsSb, AsBi ve SbBi ve dört adet % 25 katkılı ikili bileşikler P_3As_1 , P_3Sb_1 , P_1As_3 , As_3Sb_1) tek katman kristalleri birim hücrelerinde 4 atoma, dikdörtgen bir örgüye ve Şekil 1.1’de gösterildiği gibi $Pmna$ (53), $Pmn2_1$ (31), $Pma2$ (28), $P2/m$ (10) ve Pm (6) uzay gruplarına sahiptirler. Daha önce de bahsedildiği gibi birim hücrede 4 atom bulunmasından dolayı toplam fonon mod sayısı 12’dir. Bu modların 3 tanesi eş fazlı titreşimleri temsil eden akustik modlar iken, 9 tanesi eş fazlı olmayan titreşimleri temsil eden optik modlardır (Şekil 6.11). Şekillerde görüldüğü gibi hiçbir yapının fonon eğrilerinde negatif frekans değeri bulunmamaktadır, başka bir deyişle bu yapılar $T = 0$ K’ de dinamik olarak kararlıdır. Bütün malzemeler için boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) fonon modları q ’nun sıfıra yaklaştığı değerlerde (uzun dalga boyu limitinde) lineer bağımlılık gösterirler. Oysaki uzun dalga boyu limitinde düzlem dışı akustik modlar (ZA) grafen gibi iki boyutlu malzemelerde yaygın olarak görülen kuadratik bağımlılık gösterirler. Ancak bu çalışmada incelenen bileşikler farklı grup hızı ($v_{qi} = \partial\omega_{qi}/\partial q$) değerleriyle sonuçlanan farklı dağılım eğrileri göstermektedirler. Şekil 6.1 zikzak (ZZ) ve koltuk (AC) yönleri boyunca üç akustik modun ortalama grup hızlarını göstermektedir (ZZ için $q_x = 0.05, q_y = 0.00$ ve AC için $q_x = 0.00, q_y = 0.05$ indirgenmiş ters örgü koordinatlarına karşılık gelen değerler kullanılmıştır). Üç akustik modun ortalama grup hızı, v , ile birim hücrenin ortalama etkin kütlesi, m , arasında $v = c_1 + c_2/m$ şeklinde bir bağıntı açığa çıkarılmıştır. Burada c_1 ve c_2 sabittir. Açığa çıkarılan bu basit bağıntı, daha düşük ortalama kütlenin daha yüksek grup hızı ile tutarlı olduğunu göstermektedir.

Γ noktasındaki en yüksek frekans (ω_m) değerleri, bağ sertliği ve atomik kütle sebebiyle $\omega_{m,P} > \omega_{m,As} > \omega_{m,Sb} > \omega_{m,Bi}$ ve $\omega_{m,PAs} > \omega_{m,P_3As_1} > \dots > \omega_{m,SbBi}$ şeklindedir. Bağ sertliği yani atomlar arası kuvvet sabitleri azaldığında ve atom kütleleri arttığında fonon frekansları daha düşük enerjiye kayacaktır. Bu sebeple fonon dalları daha az bir dağılım gösterecektir ve fonon modlarının grup hızı, v_{qi} , artan atom kütlesiyle farkedilir bir şekilde azalacaktır. Bu çalışmada, tek tek akustik modların katkılarından hesaplanan Debye sıcaklıkları için ($\hbar\omega_{i,max}/B, i = LA$ ve TA) aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır [34]:



Şekil 6.1: (a) Akustik modların ortalama grup hızlarının, v , atomik kütlenin tersi, m^{-1} , ile olan ilişkisi. Kırmızı çizgiler ve noktalar sırasıyla ZZ ve AC yönlerindeki lineer fit değerlerini göstermektedir. (b) $\delta\theta_D$ 'ye karşılık m^{-1} . δ^2 , θ_D ve m sırasıyla atom başına birim hücre alanı, Debye sıcaklığı ve atomik kütleyi temsil etmektedir. Siyah çizgiler ise lineer fit değerini göstermektedir.

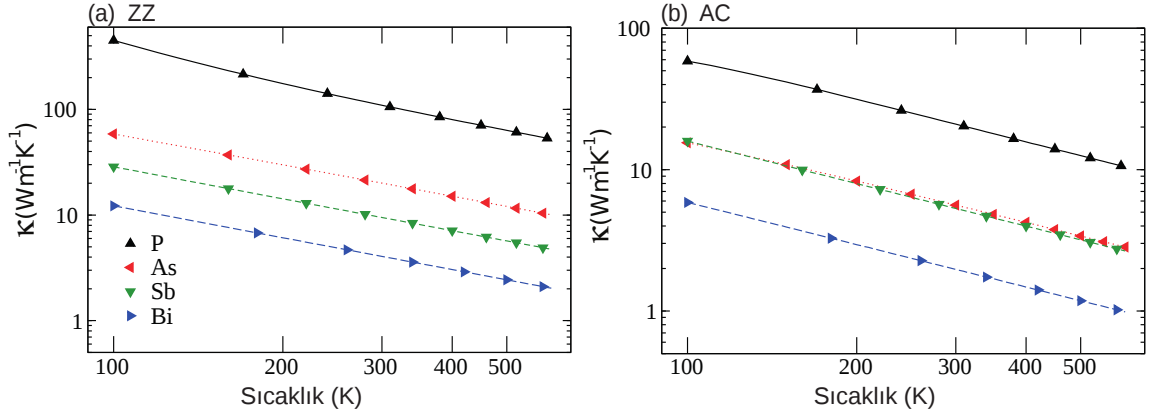
$$\frac{1}{\theta_D^3} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\theta_{LA}^3} + \frac{1}{\theta_{TA}^3} \right) \quad (6.1)$$

Hesaplanmış Debye sıcaklıkları (θ_D) Tablo 6.3'de verilmiştir. Fosforen için θ_D 206 K iken Bi için 50 K'dir. İki boyutlu kristaller için Debye sıcaklığı aynı zamanda aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir [19]:

$$\theta_D = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(\frac{4\pi n}{A} \right)^{1/2} \quad (6.2)$$

Burada v_s ses hızı, n birim hücredeki atom sayısı, A ise birim hücrenin alanıdır [16]. Bu formüle göre atom başına düşen birim alanın karekökü, $\delta^2 = A/n$, ile Debye sıcaklığının (denklem (6.1) kullanılarak fonon dağılımlarından hesaplanmış Debye sıcaklığı) çarpımının kristalin atomik kütlesinin tersi ile olan ilişkisi incelendi (Şekil 6.1 (b)). Hesaplamalarımız sonucu elde edilen Debye sıcaklıklarının denklem (6.2)'den beklendiği gibi örgü sabitleri ve atomik kütle ile bağıntılı olduğunu gördük. Elde edilen m^{-1} 'in hem v 'ye hem de θ_D 'ye olan bağıntısı, üzerinde çalışılan sistemlerin son derece anharmonik olabileceğini göstermektedir.

Fonon dağılım eğrileri $\Gamma - X - S$ ve $\Gamma - Y - S$ yönlerinde simetrik değildir ve bu durum ZZ ve AC yönlerinde anizotropik fonon hızlarına sebep olmaktadır. Sb ve Bi yapıları için ZZ ve AC yönlerindeki akustik modların dağılımının, P ve As yapıları ile

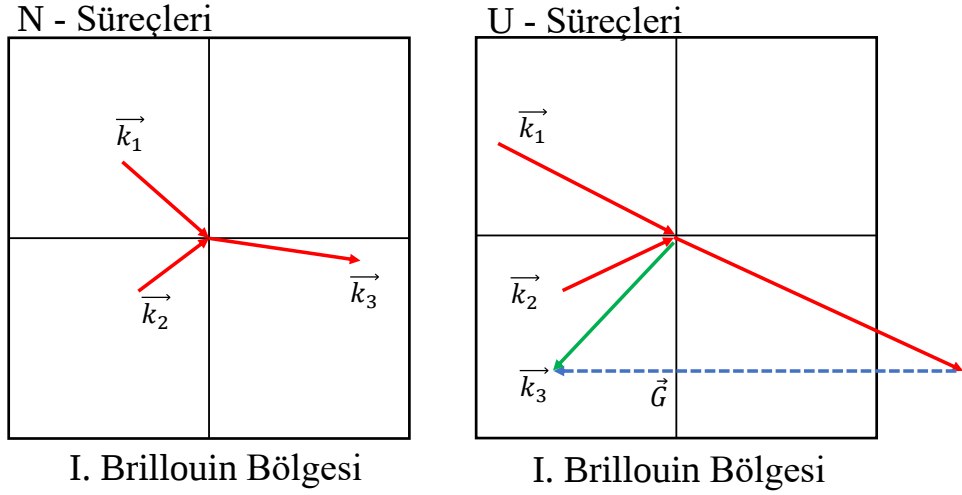


Şekil 6.2: Katkısız yapıların (a) ZZ ve (b) AC yönlerindeki sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri.

kıyaslandığında, birbirlerinden çok farklı olmaması Sb ve Bi'nin termal iletkenlik değerlerinde de küçük farklılıklara neden olmaktadır. Fosforenin LA modu için ZZ ve AC yönlerinde hesaplanmış grup hızları önceki çalışmalarda yığın siyah fosfor için rapor edilmiş ilk prensipler ($8,6$ ve $4,5 \text{ km s}^{-1}$) [35] ve deneysel sonuçlar ($9,6$ ve $4,6 \text{ km s}^{-1}$) ile uyumludur [36]. ZZ yönündeki atomlar AC yönündeki atomlara kıyasla daha sıkı bağlandıklarından ZZ yönündeki akustik modların hızları daha yüksektir. Akustik fonon dallarının ortalama grup hızlarının verildiği Şekil 6.1(a)'da Sb ve Bi yapılarının v_{qi} değerleri P'nin değerinin yarısı kadar olduğu gözükmemektedir. Akustik dalların grup hızlarındaki bu önemli fark bu kristallerin termal iletkenlik değerlerinde görülen farklılık ile son derece ilişkilidir.

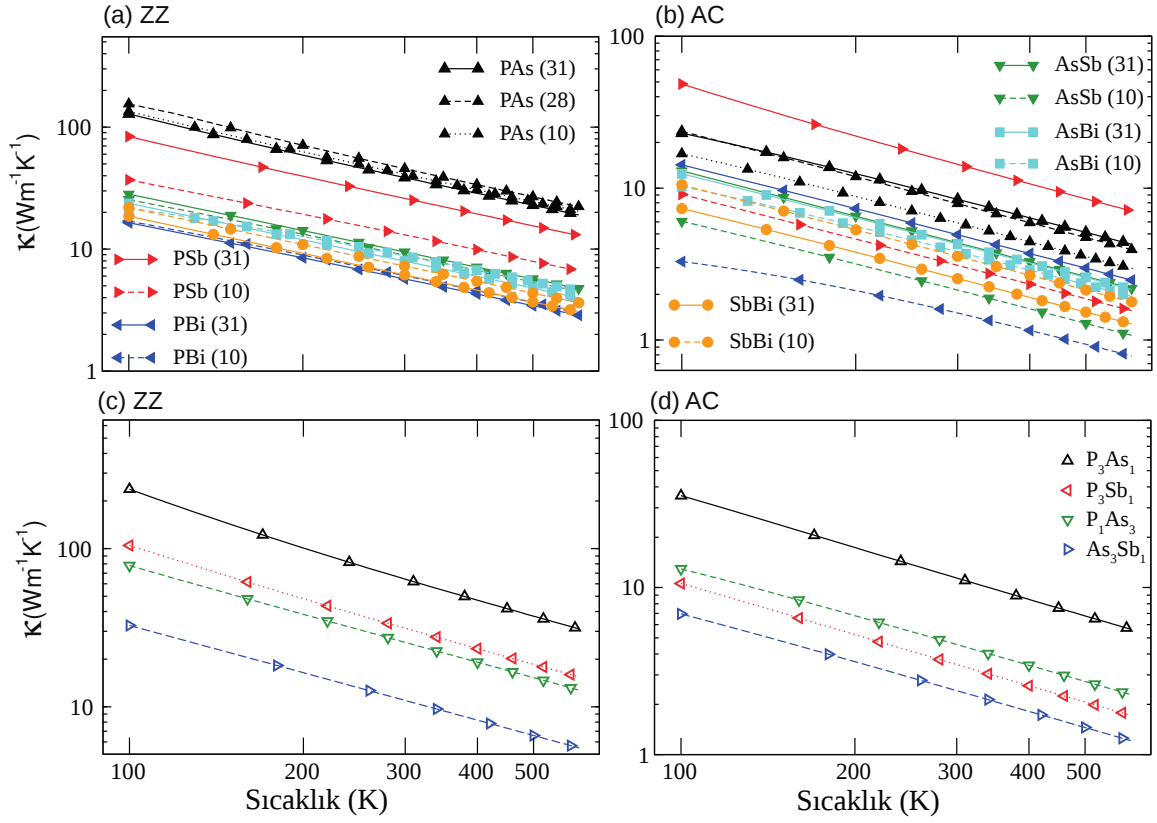
Toplamda 4 farklı üç-fonon saçılım türü vardır. a ve o sırasıyla akustik ve optik modlar olmak üzere $a + a \leftrightarrow a$, $a + a \leftrightarrow o$, $a + o \leftrightarrow a$, $o + o \leftrightarrow o$ şeklindedir. Fonon saçılımları doğrudan fonon dağılım grafiklerinden de görülebilen mevcut kanalların (fonon modlarının kesişim noktaları) sayısına bağlıdır. En düşük frekanslı 3 optik fonon modu ile geriye kalan 6 yüksek frekanslı fonon modu arasındaki frekans bant aralığı P ve As için 2 THz civarındayken Sb ve Bi için 1 THz'den küçüktür. İncelenen yapıların çoğunda bulunan düşük ve yüksek frekanslı optik dallar arasındaki frekans aralığının varlığı bu malzemelerin termal taşınım özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olabilir. Üç-fonon saçılma sürecinin seçim kuralına göre saçılma süreçlerine dahil olan fononların toplam enerjilerinin ($\omega \pm \omega' = \omega''$) ve momentumlarının ($q \pm q' = q'' - \mathbf{G}$, $\mathbf{G}$ ters örgü vektörü) korunması gerekmektedir (Şekil 6.3). Bu ise, frekans aralıklarının fononların saçılım

kanallarını engellediğini, bu engellemenin fononlar için daha uzun ortalama serbest yola ve bunun da daha yüksek termal iletkenliğe sebep olduğu anlamına gelmektedir. Zheng ve ark [14] büzgü fosforun termal iletkenliğinin burğu fosfora göre daha düşük olmasının sebebinin buckled fosforda ki $a - o$ aralığının daha geniş olmasıyla ilgili olduğunu söylemektedir. Çünkü $a - o$ aralığının olmaması akustik modların optik modlarla saçılması için daha fazla saçılma kanalı sağlayacaktır.



Şekil 6.3: Üç-fonon etkileşimindeki N ve U - süreçlerinin şematik gösterimi.

Fonon analizinden sonra hesaplama yöntemimizi test etmek için ilk olarak grafenin örgü termal iletkenliği hesaplandı ve literatürle [37–40] son derece uyumlu olan $3290 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerin elde edildi (Şekil 6.10). Daha sonra sistematik bir şekilde dört adet katkısız yapının, 13 adet yüzde 50 katkılı ve 4 adet yüzde 25 katkılı ikili bileşiğin örgü termal iletkenlikleri incelendi. Ele alınan tüm yapıların Peierls–BTE’nin iteratif şekilde çözülmesiyle elde edilmiş termal iletkenlik değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir. Fosforen en yüksek θ_D sebebiyle en yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Bütün yapılar açık bir şekilde, anizotropik fonon dağılımlarına ve yöne göre değişen grup hızlarına yol açan anizotropik termal taşınım özellikleri göstermektedir (Şekil 6.1). Örneğin P, As, Sb ve Bi’nin oda sıcaklığındaki ZZ yönündeki termal iletkenlik değerlerinin AC yönündekilere oranları sırasıyla 5,21, 3,63, 1,78 ve 2,05’tir. Sb ve Bi için neredeyse aynı olan bu oran P, As ve



Şekil 6.4: Kararlı bileşiklerin (a), (c) ZZ ve (b), (d) AC yönlerindeki sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri. Parantez içindeki sayılar kristallerin uzay gruplarını göstermektedir.

Sb için bu elementlerin atomik kütleleri ile lineer olarak değişmektedir ve bu durum Tablo 6.1’de verilen son çalışmalar ile uyum içindedir [14, 35, 41–43].

Önceki çalışmalara bakıldığında, 15 nm kalınlıktaki birkaç katman siyah fosfor filminin termal iletkenliğinin ZZ ve AC yönlerinde sırasıyla 40 ve 20 $Wm^{-1}K^{-1}$, 9,5 nm kalınlığındaki bir filmin termal iletkenliğinin 20 ve 10 $Wm^{-1}K^{-1}$ [6] olarak ölçüldüğü bildirilmiştir. Ek olarak, tek kristal siyah fosfor için termal iletkenlik değeri ise ZZ ve AC yönleri için sırasıyla 34 ve 17 $Wm^{-1}K^{-1}$ olarak rapor edilmiştir [46]. Tek katman yapılar ile birkaç katman ve yığın yapıların termal iletkenliklerini doğrudan kıyaslamak doğru olmasa da fosforen için sunduğumuz sonuçlar rapor edilmiş deneysel çalışmalar ile büyüklük açısından uygundur. Tablo 6.1’de verilmiş termal iletkenlik değerlerindeki bazı farklılıklar kısmen bu çalışmalarda kullanılmış farklı hesaplama yöntemlerinden kaynaklı olabilir. Bu çalışmada hesaplanmış P, As ve Sb için termal iletkenlik değerleri Zheng ve ark [14]’ın sonuçları ile son derece uyumludur.

Hesaplamalarımız P, As, Sb ve Bi’nin termal iletkenlik ve atomik kütleleri arasında

Tablo 6.1: İncelenen yapıların oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değerleri. Bu çalışmada bulunan değerler koyu olarak gösterilmiştir. Daha doğru bir kıyaslama için tüm değerlerde katmanlar arası mesafe 5,36 Å olarak ayarlanmıştır. İtalik değerler için katmanlar arası mesafe mevcut değildir.

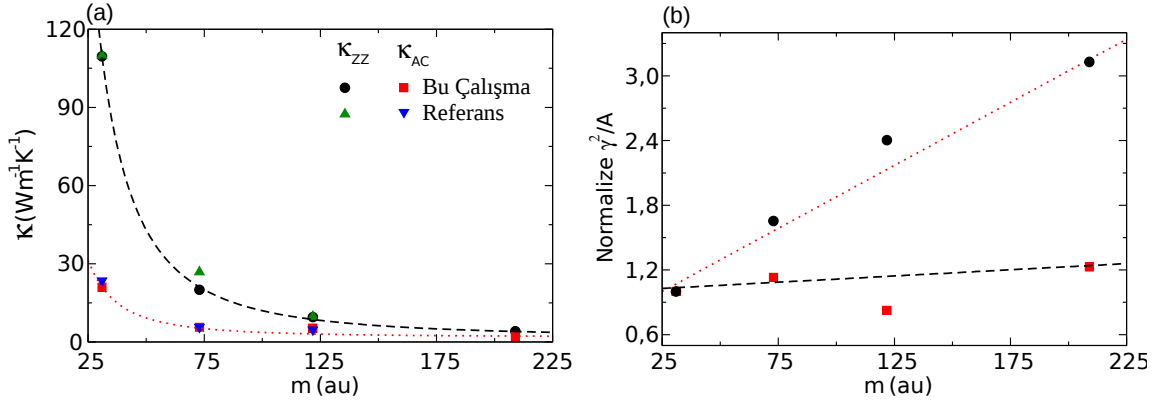
P		As		Sb		Bi	
κ_{ZZ}	κ_{AC}	κ_{ZZ}	κ_{AC}	κ_{ZZ}	κ_{AC}	κ_{ZZ}	κ_{AC}
109.6	21.0	20.3	5.6	9.6	5.4	4.5	2.7
109.9 [14]	23.5 [14]	26.8 [14]	5.7 [14]	9.7 [14]	4.7 [14]	7.8 [44]	6.0 [44]
30.2 [41]	13.6 [41]	30.4 [12]	7.8 [12]				
48.9 [42]	27.8 [42]						
107.7 [43]	35.3 [43]						
81.6 [35]	23.8 [35]						
15.3 [45]	4.6 [45]						

$\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ (c_1 ve c_2 sabit) şeklinde aşikar bir bağıntı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda Zheng ve ark [14] tarafından hesaplanmış termal iletkenlik değerleri de bu fonksiyonu çok iyi bir şekilde fit etmiştir (Şekil 6.5). Bu şaşırtıcı bağıntıya ek olarak, tüm katkısız yapıların termal iletkenlik değerlerinin Şekil 6.2’te görüldüğü gibi sıcaklıkla neredeyse aynı eğilimi izlediği görülmüştür. Bu nedenle, 100 K’in üzerindeki sıcaklıklarda katkısız yapıların termal iletkenliklerinde meydana gelen azalmanın, Sb’nin AC yönündeki değerinde meydana gelen küçük bir sapma haricinde, m^{-2} davranışı olduğu söylenebilir.

Slack’a göre [47] termal iletkenlik (κ_s), atomik kütleyi, atomlar arası bağlanmayı, kristal yapısını ve anharmonikliğin boyutunu içeren dört adet faktöre bağlıdır. İlk üç faktör harmonik özellikleri tanımlamaktadır. Üç-fonon süreçlerinin baskın oluşu durumunda κ_s aşağıdaki şekilde verilerbilir:

$$\kappa_s = A \frac{m\theta_D^3 \delta n^{1/3}}{\gamma T} \quad (6.3)$$

Burada γ^2 atom başına birim alanı, n birim hücredeki atom sayısını, A modların ortalama Grüneisen parametresi [34], δ , cinsinden verilen bir sabiti ve m ise birim hücrenin or-



Şekil 6.5: (a) $T = 300\text{ K}$ 'de P, As, Sb ve Bi için hesaplanmış termal iletkenlik değerleri ve referans [9]'da verilmiş sonuçlar. Siyah çizgiler ve kırmızı noktalar her iki yöndeki $\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ bağıntısına göre ilgili fit değerlerini vermektedir. (b) γ^2/A 'nın ortalama atomik kütle ile olan ilişkisi.

talama atomik kütesini temsil etmektedir. Burada anharmonikliğin derecesi Grüneisen parametresinin büyüklüğü ile ölçülür. Grüneisen parametresi ne kadar büyükse, anharmoniklik de o kadar güçlüdür. Başka bir deyişle daha büyük anharmoniklik, bir fonon modunun diğer fonon modlarıyla daha sık bir şekilde saçıldığını ifade etmektedir. Bu çalışmada sistemlerin anharmonikliğini belirlemek için denklem (6.3) kullanılmıştır. Optik modların toplam termal iletkenliğe olan katkısı %10'dan fazla olmadığı için optik modların katkıları ihmal edilmiştir (Şekil 6.15-6.22). Denklem (6.3)'ten esinlenerek γ^2/A 'yı aşağıdaki bağıntı ile $T = 300\text{ K}$ için hesaplandı:

$$\frac{m\theta_D^3\delta n^{1/3}}{\kappa T} \quad (6.4)$$

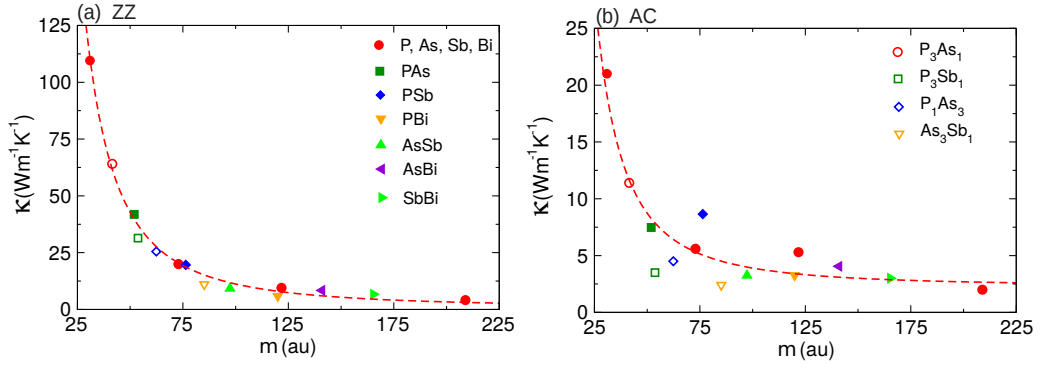
Buradaki κ değerleri için Şekil 6.5'da ki değerleri göz önünde bulunduruldu. Daha sonra sonuçlar P'nin κ değeriyle normalize edildi. Slack'ın yaklaşımında γ^2/A terimi kristalin anormonikliğı ile doğrudan alakalıdır (daha büyük γ , daha büyük anharmonik etki). Bu çalışmada γ açıkça hesaplanmadı ancak γ 'nın atom kütleleriyle kuvvetli bir ilişkisi olduğu düzgün bir şekilde ifade edildi. Hesaplarımız açıkça ZZ ve AC yönleri boyunca anharmonik etkiler arasında kayda değer bir fark olduğunu göstermektedir. ZZ yönünde yüksek bir artış olurken, AC yönündeki değerler birbirine çok yakındır ve Sb için hesaplanan değer P değerinden daha da küçüktür.

Şekil 6.4, 13 tane yüzde 50 ikili, 4 tane yüzde 25 ikili bileşiklerin termal taşınım

değerlerini vermektedir. Bu kristallerde de Şekil 6.1(a)'dan da anlaşılacağı gibi anizotropik termal taşınım özellikleri göstermektedirler. P içeren bileşikler, P içermeyenlere kıyasla daha yüksek termal iletkenliğe ve benzer şekilde Bi içeren bileşikler en düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Örneğin, $P2/m$ uzay grubuna sahip PBi'nin termal iletkenlik değeri $1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Zhao ve ark [48] yaptığı çalışmada çok iyi bilinen iki boyutlu bir termoelektrik malzeme olan tek katman SnSe'nin termal iletkenliğinin alaşımlama ile kontrol edilebileceğini ($0,46-0,70 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) gösterilmiştir. Aslında, alaşımlı sistemlerde elementlerin rastgele dağılımı uzun dalga boyulu ısı taşıyıcı fononların ortalama serbest yolunda önemli bir azalmaya sebep olmaktadır [49, 50]. Bu nedenle siyah fosforun termal iletkenliği, termoelektrik performansının artırılması için, Sb ve Bi ile alaşımlanarak düşürülebilir. Bunun sebebi ise, örneğin siyah fosfor kristalinde, bazı P atomları yerine geçen As, Sb veya Bi atomlarının fermi seviyesi etrafındaki durum yoğunluğunu artırarak (azaltarak) elektronik (termal) taşınımı artırmasıdır (azaltmasıdır) (Şekil 6.12).

P, As, Sb ve Bi'nin termal iletkenlik değerleri ile ortalama atomik kütleleri alınarak bu yapıların bileşikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Şekil 6.6(a)'da, $\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ eğrisi ZZ yönü boyunca hesaplanmış termal iletkenlik değerlerini oldukça iyi bir şekilde fit etmektedir. Ancak AC yönünde P_3Sb_1 , PSb, As_3Sb_1 ve Sb ZZ yönünde olduğu kadar bu ilişkiyi takip etmemektedir (Şekil 6.6(b)). Ama yine de P_3Sb_1 ve As_3Sb_1 'nin %128 ve %89'luk tahmin dışı değerleri ile PSb ve Sb'nin %42 ve %10'luk tahmin dışı değerleri haricinde, bileşiklerin termal iletkenlik değerleri %10'dan daha az bir hata ile 100 K üzeri sıcaklıklarda $\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ bağıntısıyla öngörülebilir. Grup hızları ve fonon dağılım eğrilerindeki optik fonon aralıklarındaki bariz farklara rağmen böylesine basit bir eğilimin yakalanması oldukça ilginçtir.

Hesaplanmış normalize γ^2/A değerlerine bakılacak olursa, Şekil 6.9(a)'da görüldüğü gibi katkısız yapılar için ortalama atomik kütle ile ilgili bir eğilim yoktur. Bununla birlikte kısmen söylenebilir ki, ZZ yönündeki normalize edilmiş termal iletkenlik değeri artan atomik kütle ile artmaktadır ve bu ise anharmonikliğin etkisinin gittikçe daha belirgin hale geldiğinin bir göstergesidir. Ancak AC yönündeki değerler açık bir eğilim göstermemektedirler. Şekil 6.9(c)'ye bakıldığında ise ZZ (a_0) ve AC (b_0) yönlerindeki örgü parametreleri bu sonuçlar ile uyumludur. Bu ise kısmen, atomlar arasındaki elektronik-iyonik bağlanmalarda meydana gelen değişimler sebebiyle A_1 , A_2 ve A_3

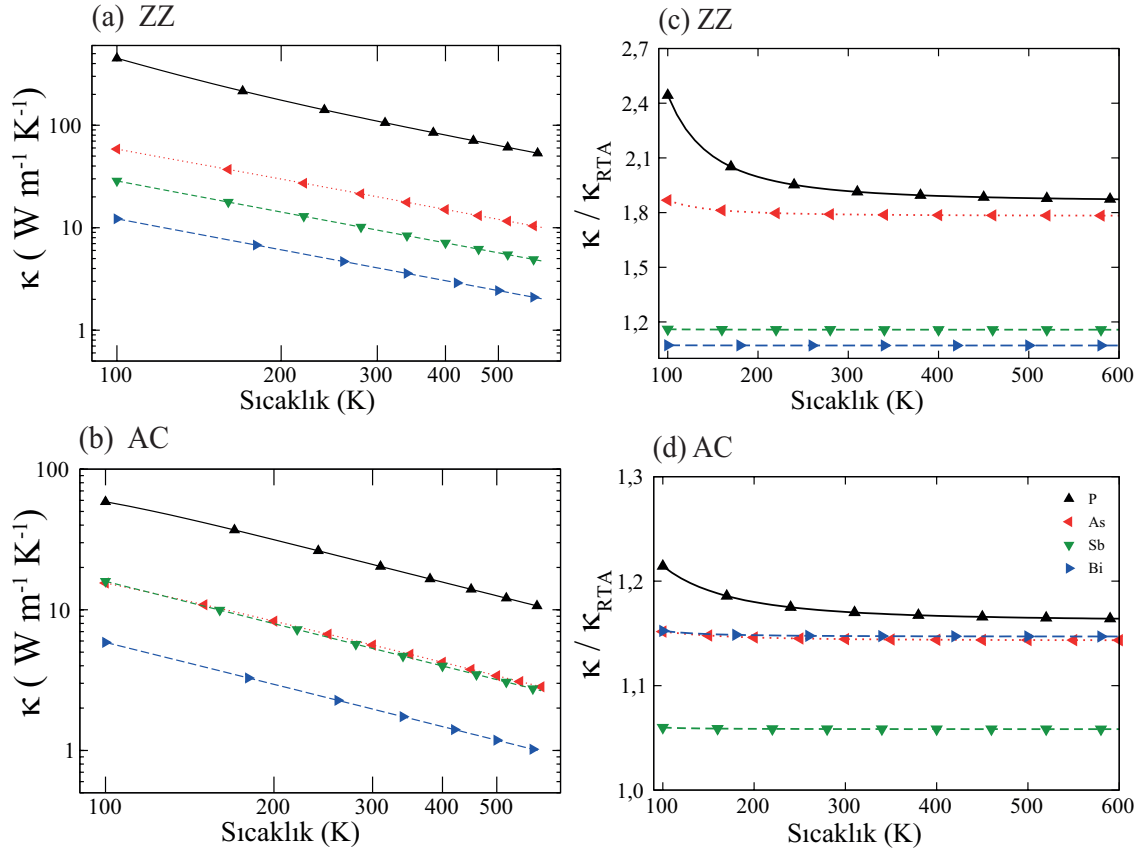


Şekil 6.6: $T = 300\text{ K}$ için hesaplanmış (a) ZZ ve (b) AC yönlerindeki termal iletkenlik değerleri. Kırmızı çizgiler $c_1 + c_2/m^2$ fit değerlerini göstermektedir.

açılarındaki gibi bazı yapısal parametrelerdeki değişimin, Tablo 6.2, yön bağımlı fonon grup hızlarına ve saçılma oranlarına sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu yorum aynı zamanda Şekil 6.14’de verilen ortalama serbest yol, l , grafikleri ile desteklenebilir. Bu grafikler incelendiğinde, Sb ve PSb’nin AC yönündeki ortalama serbest yolları ZZ yönündekilere kıyasla oldukça kısadır. Diğer taraftan P, Bi, ve PAs ($Pma2$)’nin ortalama serbest yolları ZZ yönlerindekiyle kıyasla oldukça uzundur.

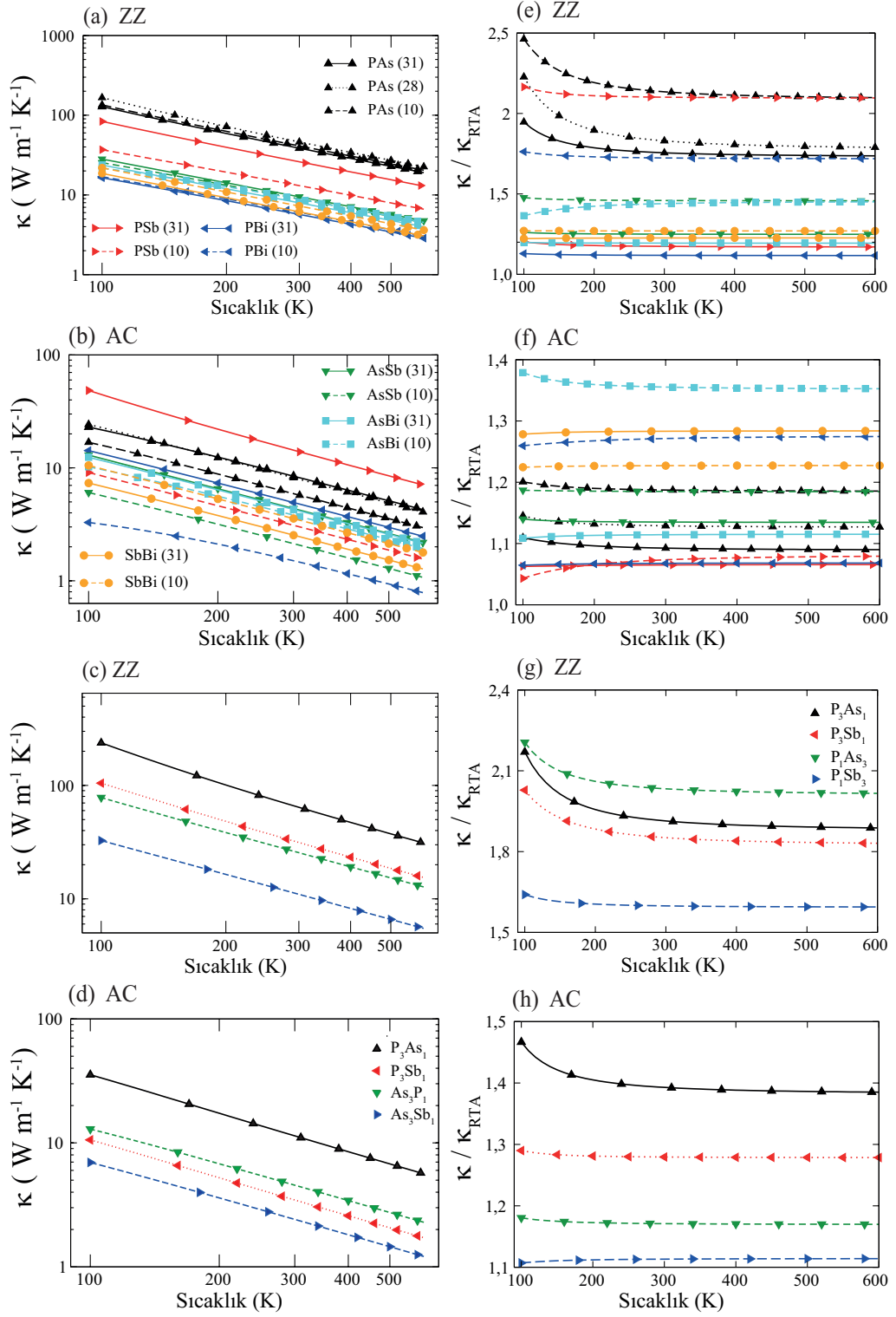
Yukarıda belirtildiği gibi, Slack termal iletkenliğin dört faktör tarafından belirlendiğini öne sürmüştür [47]. Bu bağlamda, atomlar arası bağlanmanın ve anharmonikliğin boyutunun kristallerin termal iletkenliği üzerindeki etkilerini ayırt etmek için, tüm elementlerin kütlesini fosfor atomunun kütlesine, κ_{mp} eşitleyerek, ele alınan tüm kristallerin termal iletkenliğin tekrar hesaplandı. Daha sonra kristallerin asıl iletkenliğini, κ , ve fosfor atomu kütlesi ile hesaplanmış termal iletkenlik değerini, κ_{mp} , P’nin kendi termal iletkenlik değerine, κ_P oranlandı (Şekil 6.9(b)). κ_{mp}/κ_P ’de meydana gelen sapmalar termal iletkenlik üzerindeki atomlar arası bağlanmanın ve anharmonikliğin etkisini belirtmektedir. ZZ yönü için sonuçlar göstermektedir ki bu iki etki, birim hücrenin ortalama kütlesi azaldıkça termal iletimi gittikçe daha baskın hale getirecektir. Bununla birlikte AC yönü için böylesi bir bağıntı ZZ yönünde olduğu kadar kuvvetli değildir. Bu sonuçlar ise açıkça anharmonikliğin kristal yönüne bağlı olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.7 ve 6.8 Peierls–BTE’nin iteratif çözümünün RTA’ya olan oranını göstermektedir. İteratif çözüm ile RTA arasındaki fark % 10’dan fazladır. Bu durum ise bu çalışmada incelenen kristallerin bir çoğunda normal üç-fonon süreçlerinin önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Kuvvetli Umklapp süreçlerinin olduğu 3 boyutlu kristaller

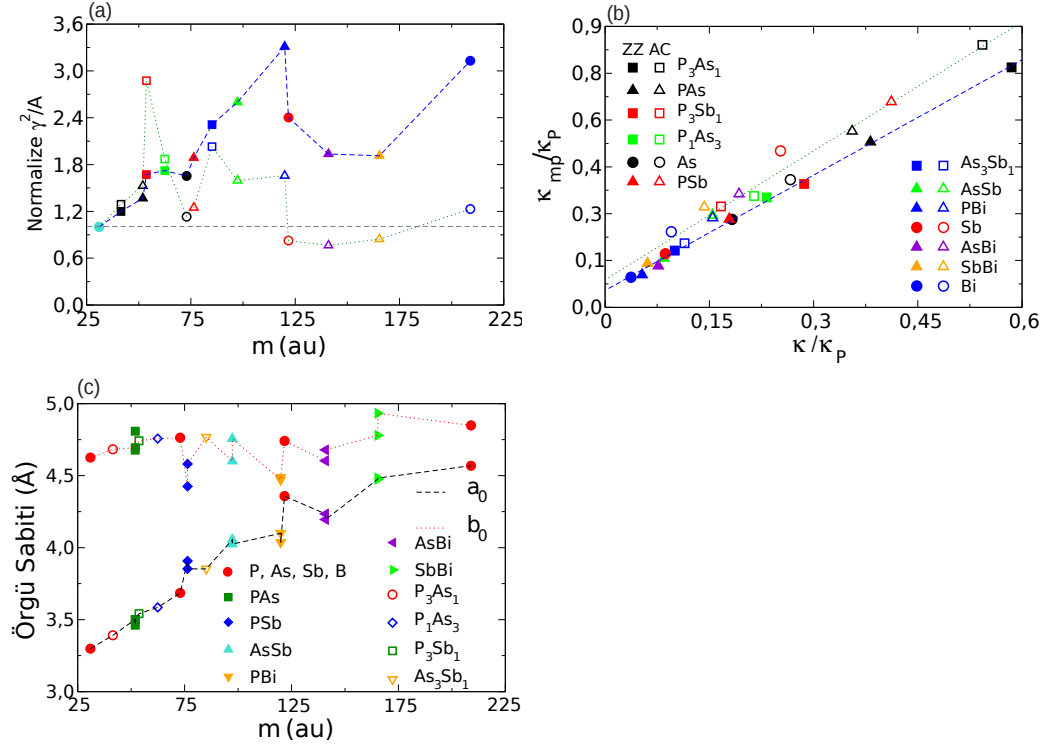


Şekil 6.7: Katkısız yapıların (a) ZZ ve (b) AC yönlerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak Peierls-BTE'nin iteratif çözümünden elde edilmiş termal iletkenlik değerleri ve iteratif çözümünün (c) ZZ ve (d) AC yönlerinde RTA'ya oranı.

için iteratif çözüm değerleri RTA çözümlerinkinden % 10 fazladır [51] ve iteratif çözüm ve RTA arasındaki bu fark iki boyutlu malzemeler için oldukça büyüktür. Normal saçılmaların baskın olduğu durumlarda RTA termal iletkenlik değerini her zaman ciddi bir oranda aşağı çeker. Tüm yapıların termal iletkenlik değerleri neredeyse sıcaklıkla ters orantılıdır ($\kappa \sim T^{-1}$) ve bu durum fonon saçılmalarında Umklapp süreçlerinin baskın olduğunu gösterir. Hesaplamalarımız sonucunda ZZ ve AC yönleri boyunca baskın saçılma mekanizmalarının özellikle P atomu içeren yapılar için birbirinden farklı olduğunu gördük. Örneğin, P ve As için ZZ yönünde oran 1,8'den büyükken AC yönünde 1,2'den küçüktür. Sb için ise özellikle AC yönünde Umklapp saçılmaları diğer katkısız yapılara oranla oldukça güçlüdür. Bu durum Sb'nin $\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ ilişkisindeki küçük sapmayı açıklayabilir.



Şekil 6.8: %50 ve %25 katkı bileşiklerin sırasıyla (a)-(c) ZZ ve (b)-(d) AC yönlerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak Peierls-BTE'nin iteratif çözümünden elde edilmiş termal iletkenlik değerleri ve iteratif çözümün (e)-(g) ZZ ve (f)-(h) AC yönlerinde RTA'ya oranı.



Şekil 6.9: (a) Hesaplanmış γ^2/A değerlerinin ortalama atomik kütle ile olan bağıntısı. (b) Katkısız yapılar ve bileşikler için κ/κ_p 'ye karşılık κ_{mp}/κ_p bağıntısı. Mavi çizgiler (içi dolu simgeler) ve yeşil noktalar (içi boş simgeler) sırasıyla ZZ ve AC yönlerindeki hesaplanmış değerleri birleştirmektedir, (c) ZZ (a_0) ve AC (b_0) yönlerinde hesaplanmış örgü parametreleri.

Tablo 6.2: Hesaplanmış a_0 ve b_0 örgü sabitleri, yapısal açılar A_1 , A_2 , A_3 , elektronik bant aralıkları (doğrudan olmayanlar kalın koyu olarak gösterilmiştir) ve kohesiv enerjiler.

	Uzay Grubu	a_0 (Å)	b_0 (Å)	A_1 (°)	A_2 (°)	A_3 (°)	E_{GAP} (eV)	Kohesiv Enerji (eV/Atom)
P	53	3,29	4,62	104,16	104,16	95,92	0,91 Γ	-3,447
As	53	3,68	4,76	100,64	100,64	94,5	0,90 Γ	-2,926
Sb	53	4,35	4,74	102,56	88,61	95,33	0,19 $\Gamma - Y$	-2,613
Bi	53	4,56	4,84	103,74	85,23	93,97	0,31 $\Gamma - Y$	-2,718
PA_s	31	3,50	4,69	100,22	104,09	94,92	0,90 Γ	-3,153
PA_s	28	3,46	4,80	103,72	102,49	99,39	0,89 Γ	-3,155
PA_s	10	3,50	4,67	100,42	100,42	94,84	0,96 Γ	-3,173
P₃As₁	6	3,39	4,68	103,28	101,64	92,47	0,92 Γ	-3,307
P₁As₃	6	3,58	4,76	100,03	101,65	92,35	0,92 Γ	-3,034
PSb	31	3,90	4,42	104,94	89,90	96,43	0,51	-2,967
PSb	10	3,85	4,58	93,75	93,76	95,15	0,51	-2,990
P₃Sb₁	6	3,54	4,47	102,48	96,94	88,29	0,97 Γ	-3,166
PBi	31	4,10	4,69	100,87	91,42	96,77	0,58	-2,846
PBi	10	4,03	4,48	101,87	101,88	95,24	0,09 $\Gamma - Y$	-2,889
AsSb	31	4,05	4,60	103,14	90,97	95,78	0,24 $\Gamma - Y$	-2,774
AsSb	10	4,02	4,75	95,71	95,72	95,14	0,28 $\Gamma - Y$	-2,767
As₃Sb₁	6	3,85	4,77	100,6	95,47	91,61	0,52 $\Gamma - Y$	-2,834
AsBi	31	4,23	4,60	99,68	52,63	96,13	0,53 $\Gamma - Y$	-2,686
AsBi	10	4,19	4,67	99,57	99,57	95,49	0,13 $\Gamma - Y$	-2,679
SbBi	31	4,47	4,78	102,56	87,08	94,74	0,46 $\Gamma - Y$	-2,531
SbBi	10	4,48	4,93	96,06	93,34	95,35	0,27 $\Gamma - Y$	-2,530

Tablo 6.3: Tüm yapıların ortalama etkin kütleleri, Debye sıcaklıkları ve δ .

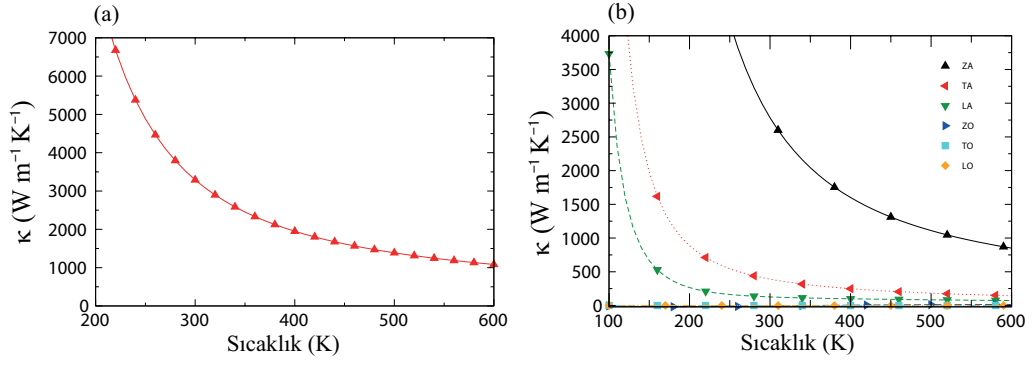
	Uzay Grubu	Kütle (au)	θ_D (K)	δ (Å)
P	53	30,9730	206	1,9530
P₃As₁	6	41,4602	165	1,9926
PAs	31	51,9473	134	2,0271
PAs	28	51,9473	130	2,0400
PAs	10	51,9473	147	2,0229
P₃Sb₁	6	53,6698	132	2,0491
P₁As₃	6	62,4345	118	2,0649
As	53	72,9216	101	2,0951
PSb	31	76,3665	103	2,0791
PSb	10	76,3665	98	2,1008
As₃Sb₁	6	85,1312	88	2,1431
AsSb	31	97,3408	83	2,1599
AsSb	10	97,3408	80	2,1877
PBi	31	119,9765	70	2,1406
PBi	10	119,9765	73	2,1284
Sb	31	121,7600	74	2,2727
AsBi	31	140,9508	65	2,2074
AsBi	10	140,9508	61	2,2153
SbBi	31	165,3700	56	2,3124
SbBi	10	165,3700	51	2,3513
Bi	31	208,9800	50	2,3533

Tablo 6.4: %50 Katkılı bileşiklerin $T = 300\text{ K}$ 'deki termal iletkenlik değerleri.

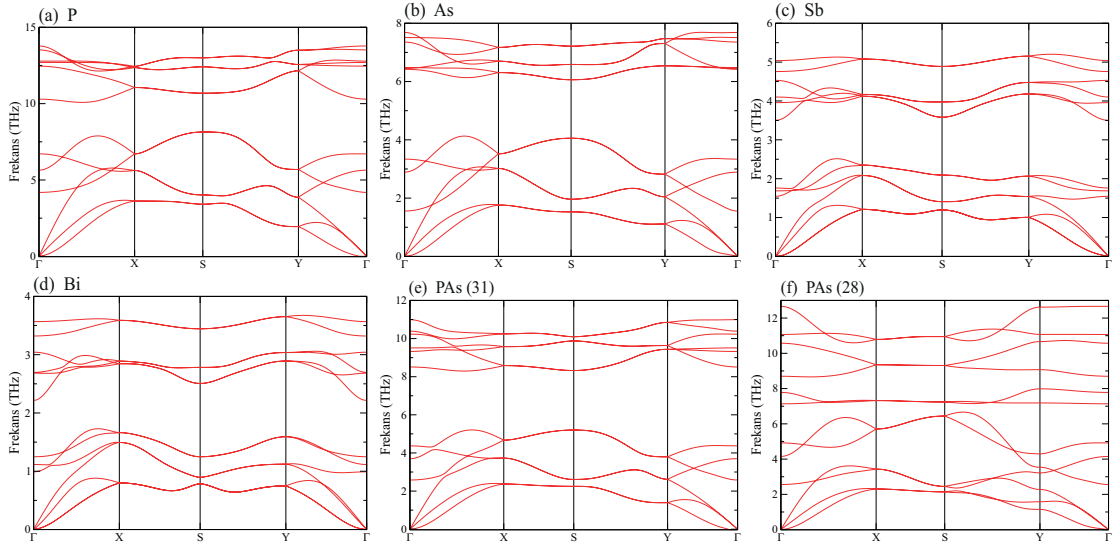
Yapı	Uzay Grubu	ZZ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	AC ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
PAs	31	38,6	8,4
PAs	28	45,7	7,9
PAs	10	41,2	5,9
PSb	31	26,1	14,3
PSb	28	Kararsız	Kararsız
PSb	10	13,1	3,1
PBi	31	5,7	4,9
PBi	28	Kararsız	Kararsız
PBi	10	6,0	1,5
AsSb	31	9,5	4,4
AsSb	28	Kararsız	Kararsız
AsSb	10	8,9	2,1
AsBi	31	8,0	4,3
AsBi	28	Kararsız	Kararsız
AsBi	10	8,8	3,8
SbBi	31	6,1	2,5
SbBi	28	Kararsız	Kararsız
SbBi	10	7,3	3,6

Tablo 6.5: %25 Katkılı bileşiklerin $T = 300\text{ K}$ 'deki termal iletkenlik değerleri

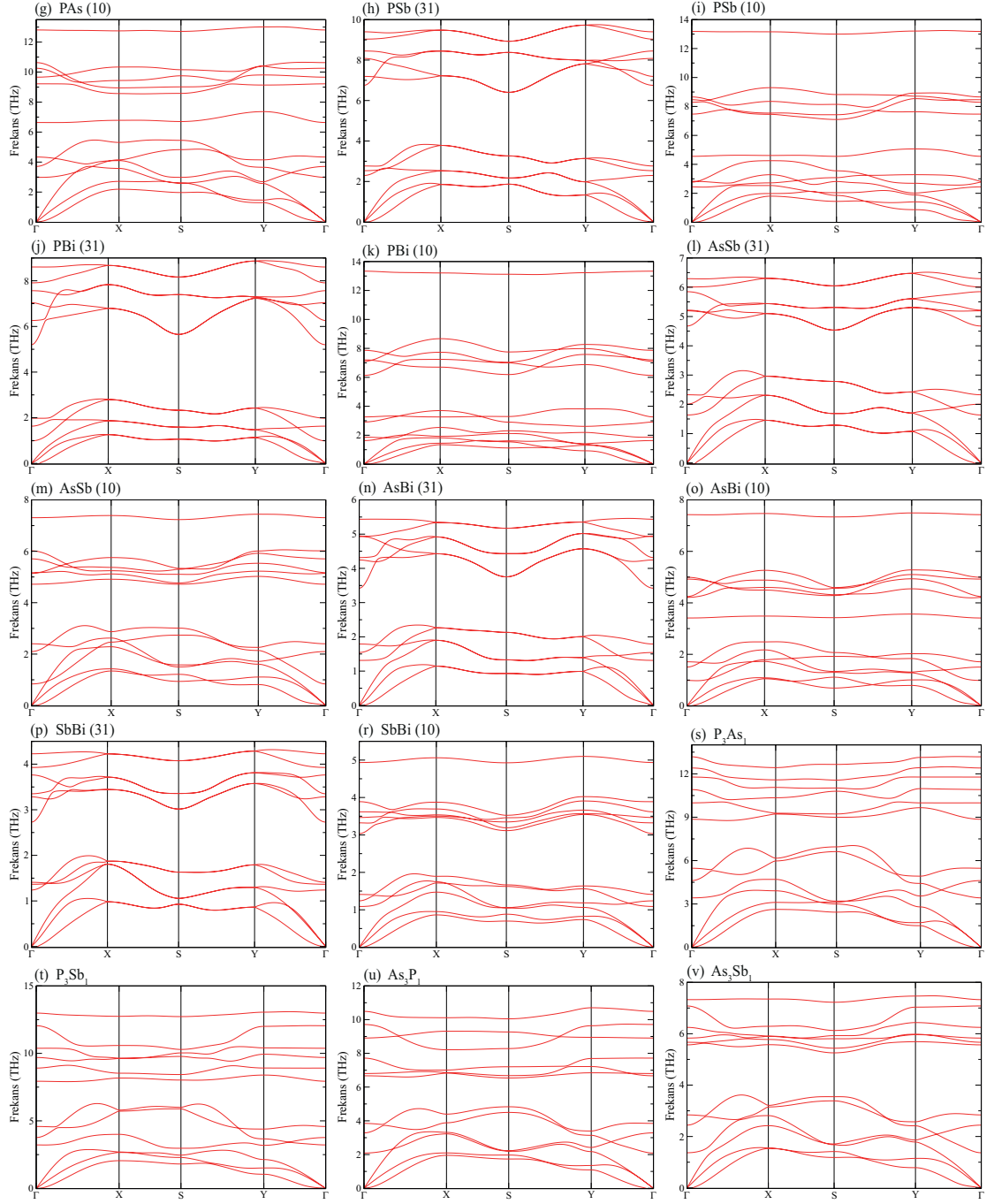
Yapı	Uzay Grubu	ZZ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	AC ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
P₃As₁	6	64,1	11,4
P₃Sb₁	6	31,4	3,5
P₁As₃	6	25,5	4,6
As₃Sb₁	6	11,0	2,4



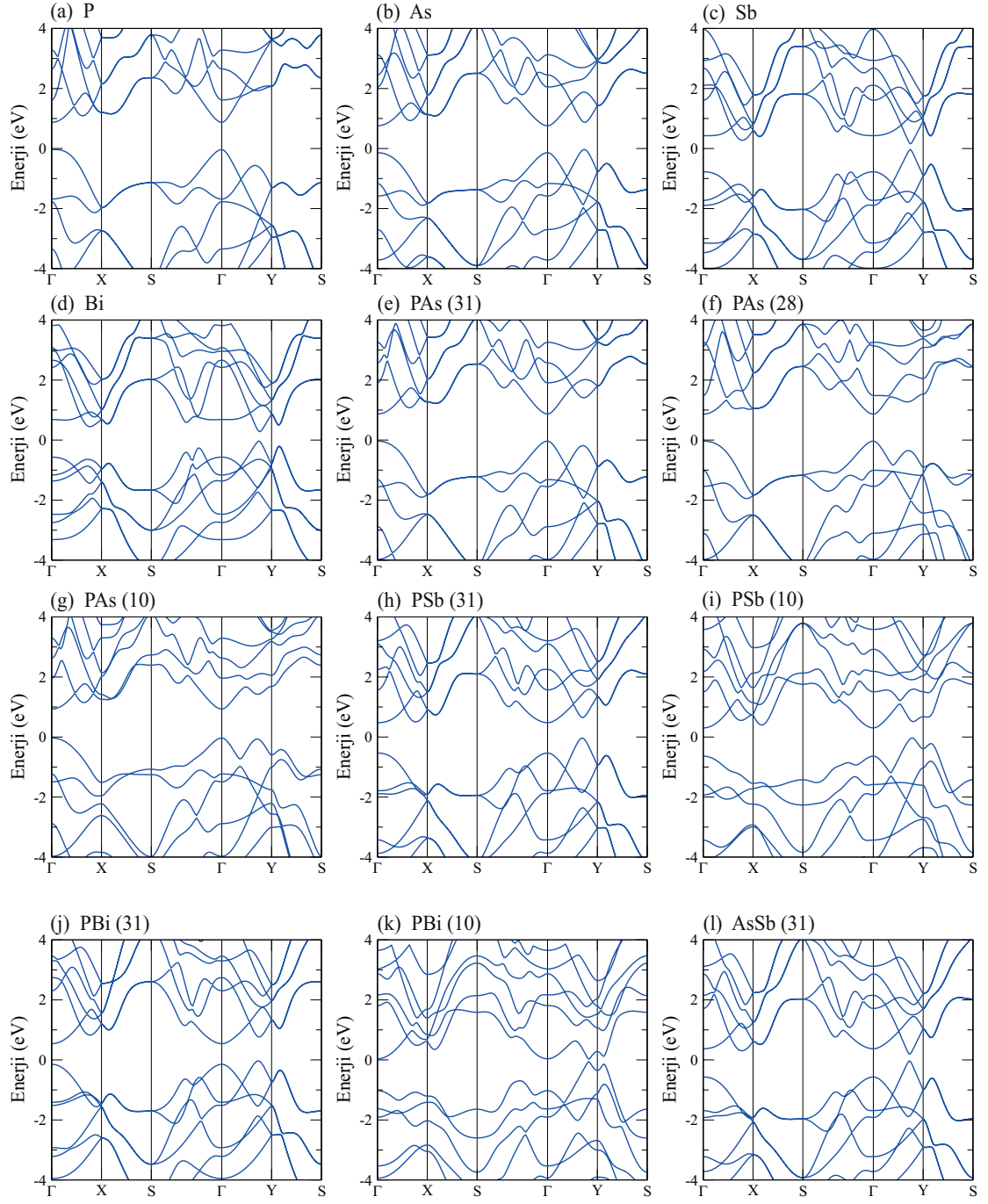
Şekil 6.10: (a) Grafenin 100 K - 600 K sıcaklıkları için hesaplanmış termal iletkenlik değerleri, (b) Her bir modun termal iletkenlik değerleri. Bu verileri elde etmek için şu yöntem kullanılmıştır: PBE pseudopotansiyel, 500 eV kesme enerjisi, 6x6x1 k-noktaları, ikinci ve üçüncü dereceden kuvvet sabitlerini elde etmek için 6x6x1 süperörgü ve üçüncü dereceden kuvvet sabitlerinin hesabı için maksimum 9. komşuluk etkileşimleri ve termal iletkenlik hesabı için 100x100x1 q-grid kullanılmıştır.



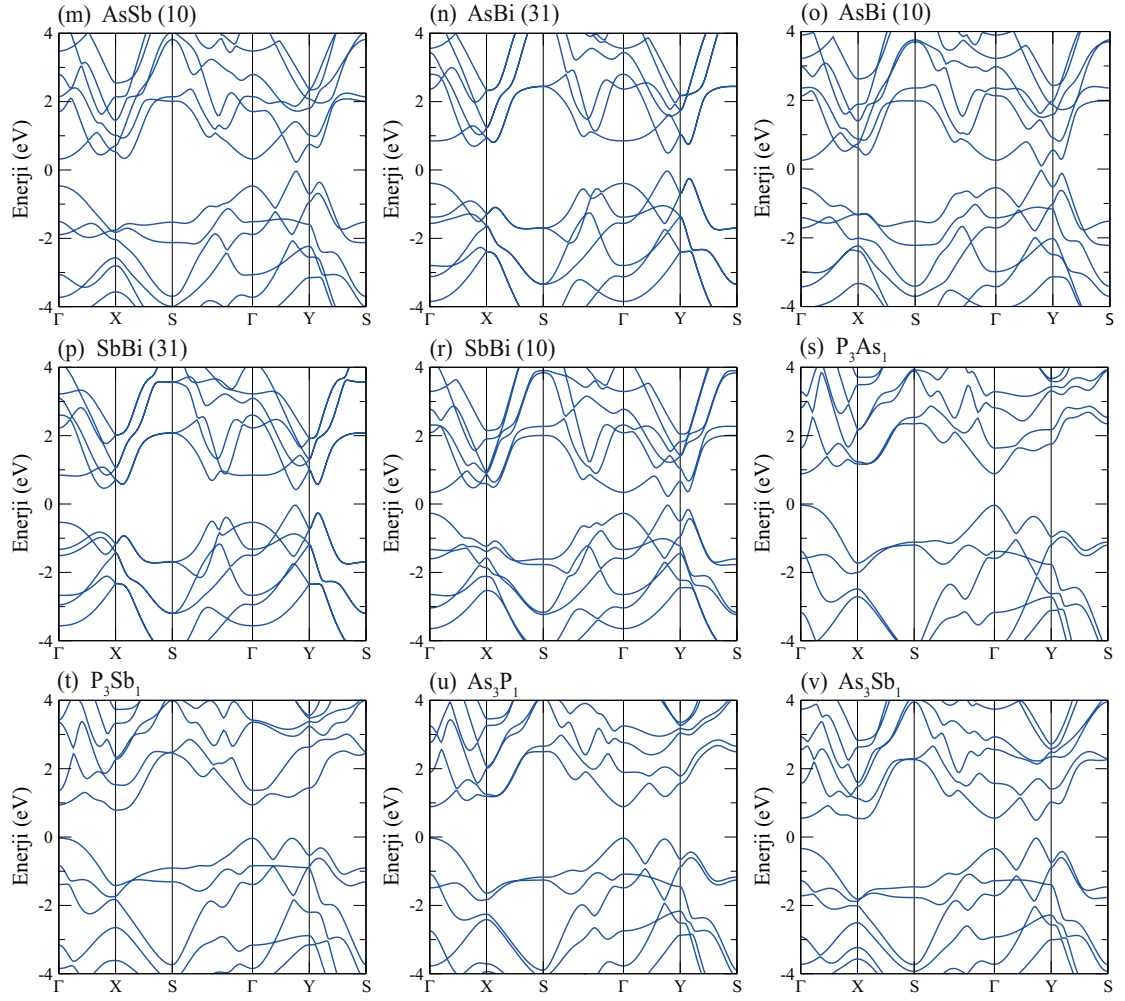
Şekil 6.11: Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiş (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin fonon dağılım eğrileri.



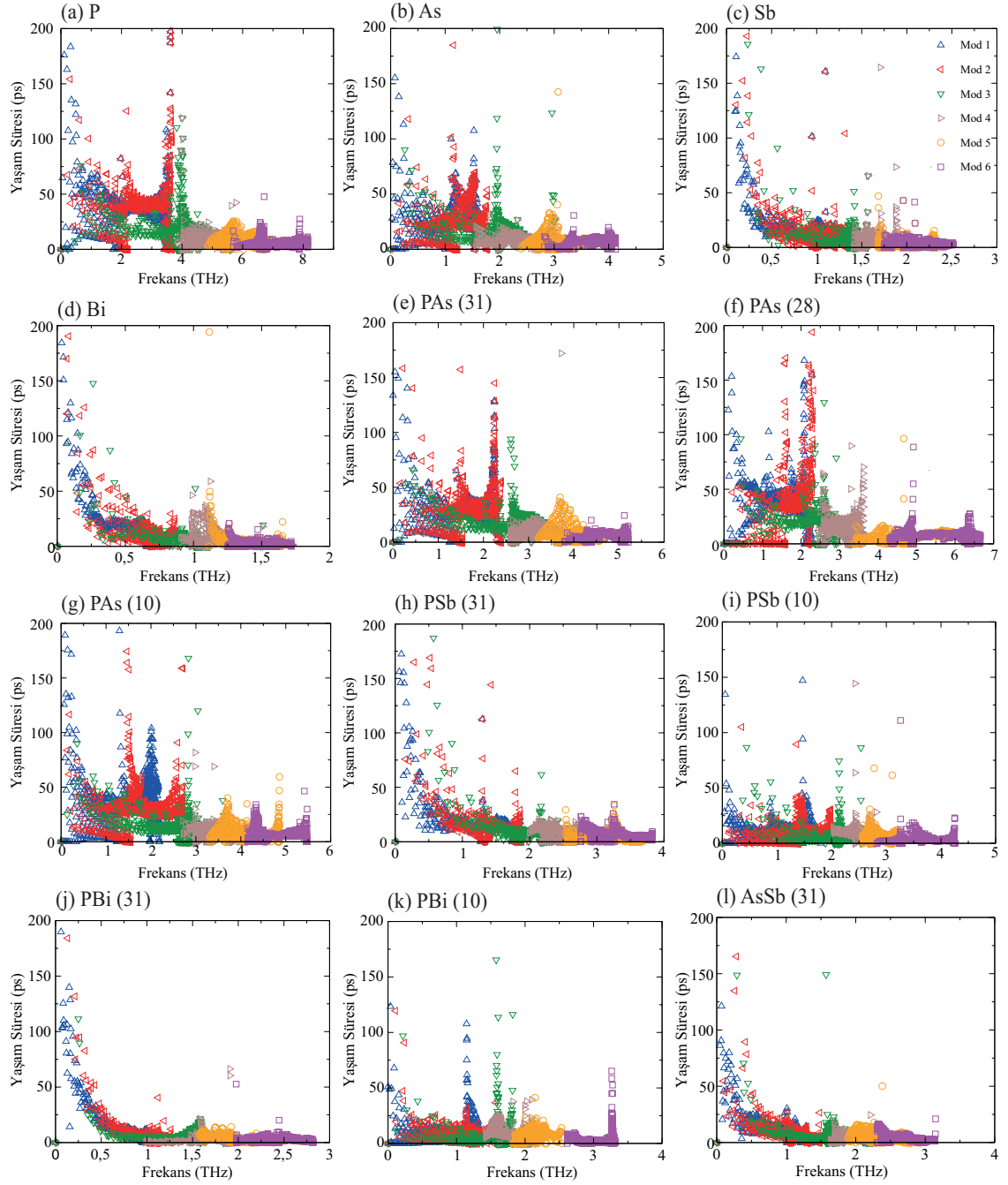
Şekil 6.11: (Devam) Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiş (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin fonon dağılım eğrileri.



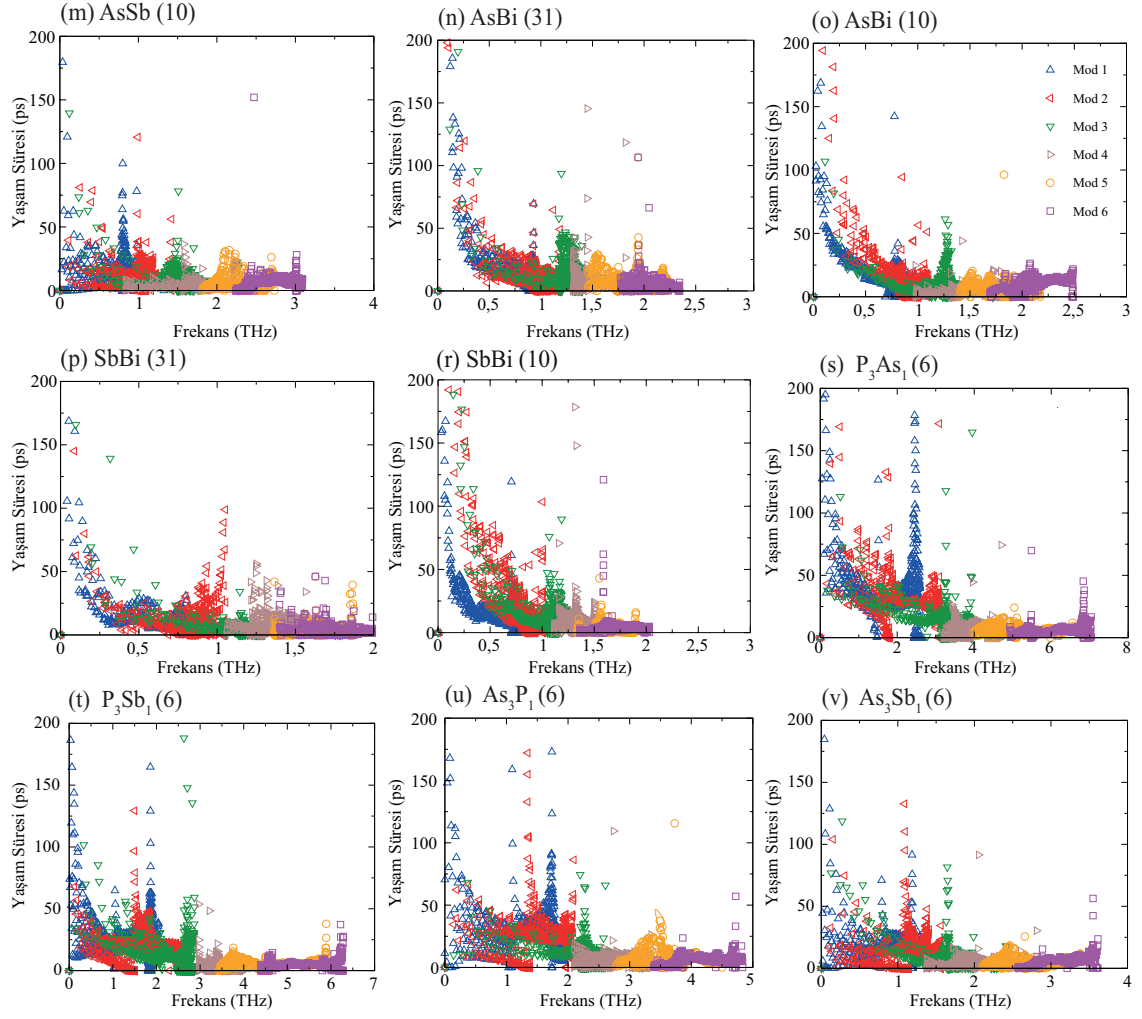
Şekil 6.12: Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiş (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin elektronik bant yapıları.



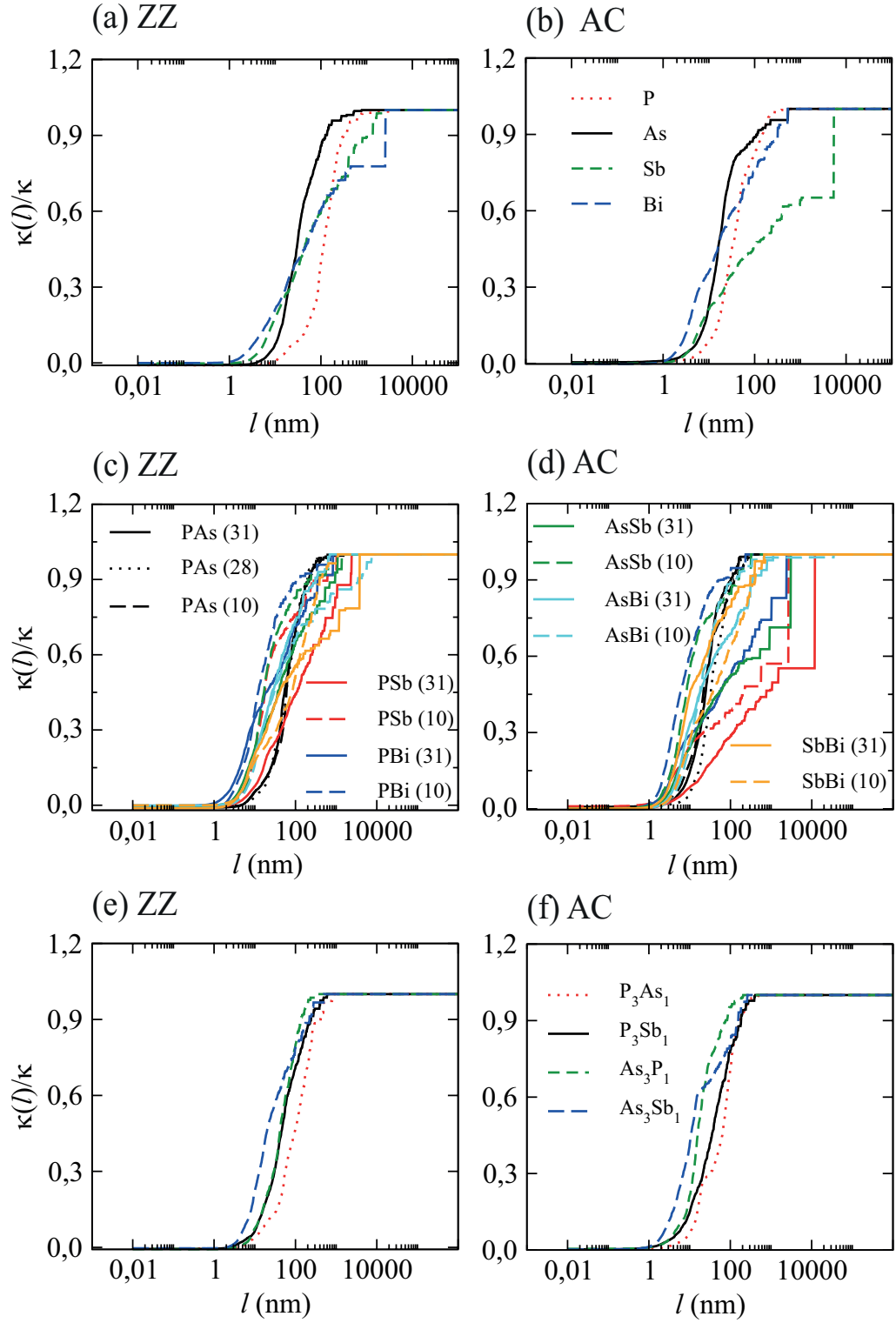
Şekil 6.12: (Devam) Birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiş (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin elektronik bant yapıları.



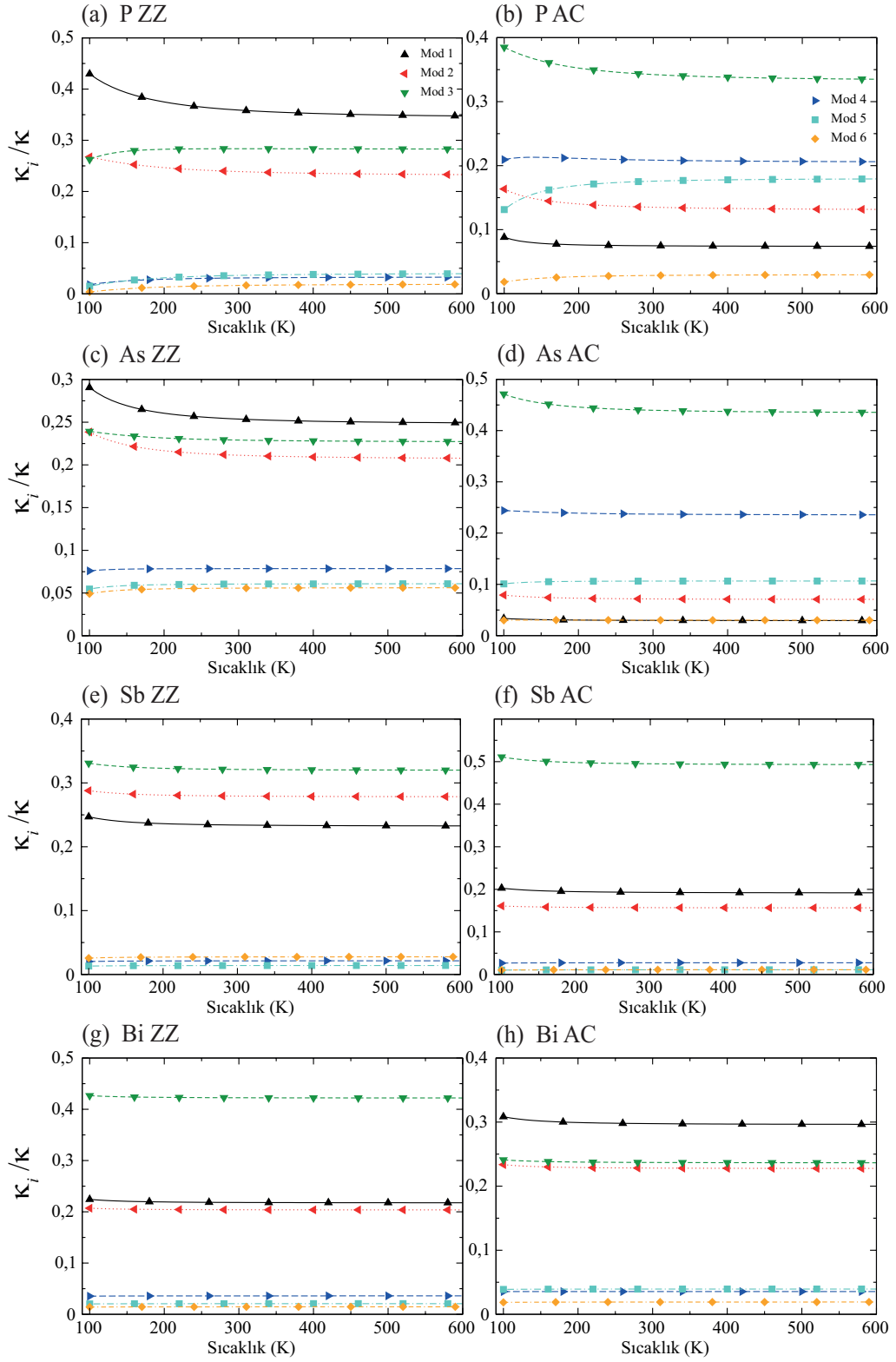
Şekil 6.13: $T = 300$ K için (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin frekansın fonksiyonu olarak fonon yaşam süreleri.



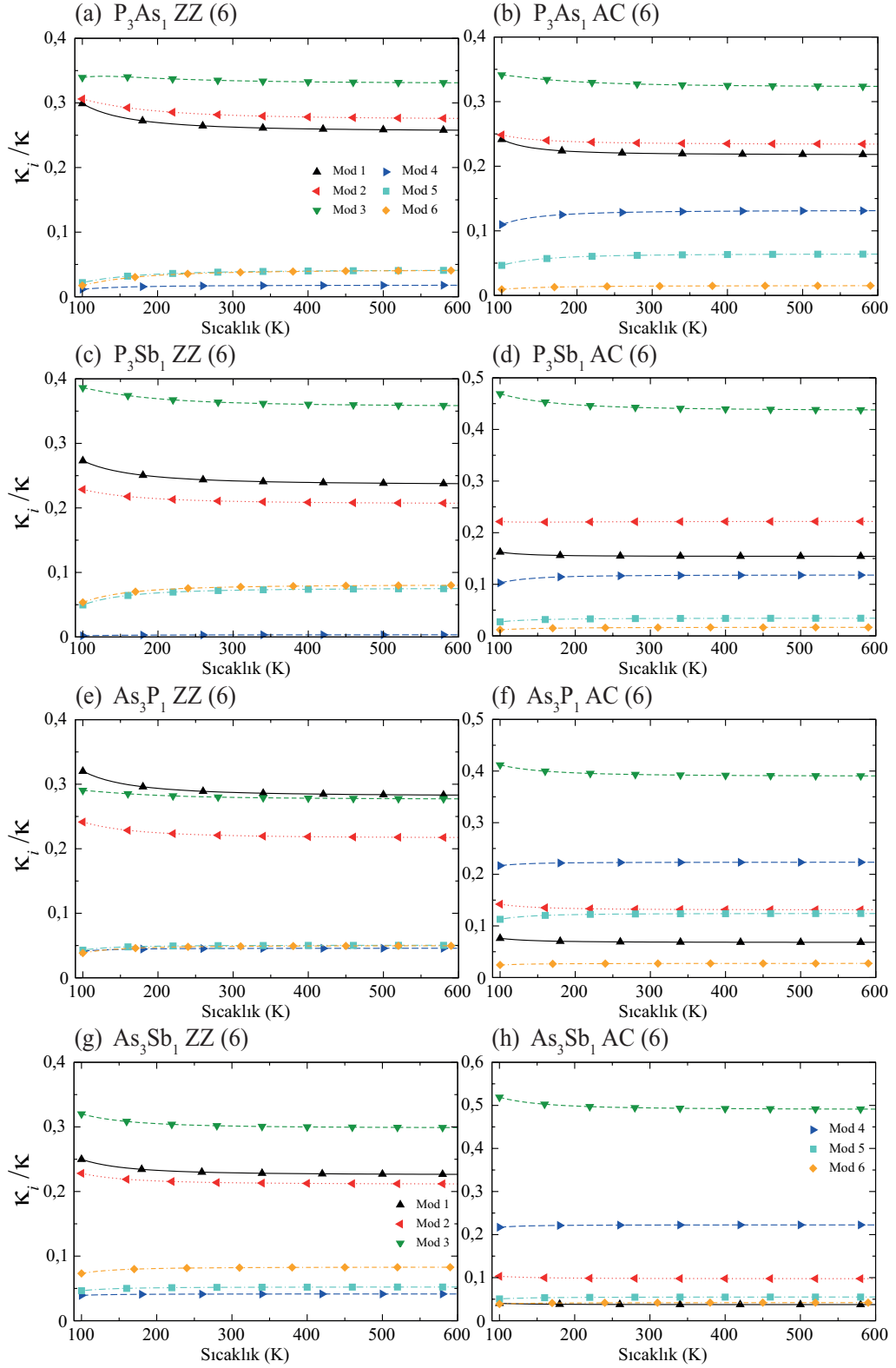
Şekil 6.13: (Devam) $T = 300\text{ K}$ için (a)-(d) katkısız yapıların, (e)-(r) %50 katkılı bileşiklerin ve (s)-(v) %25 katkılı bileşiklerin frekansın fonksiyonu olarak fonon yaşam süreleri.



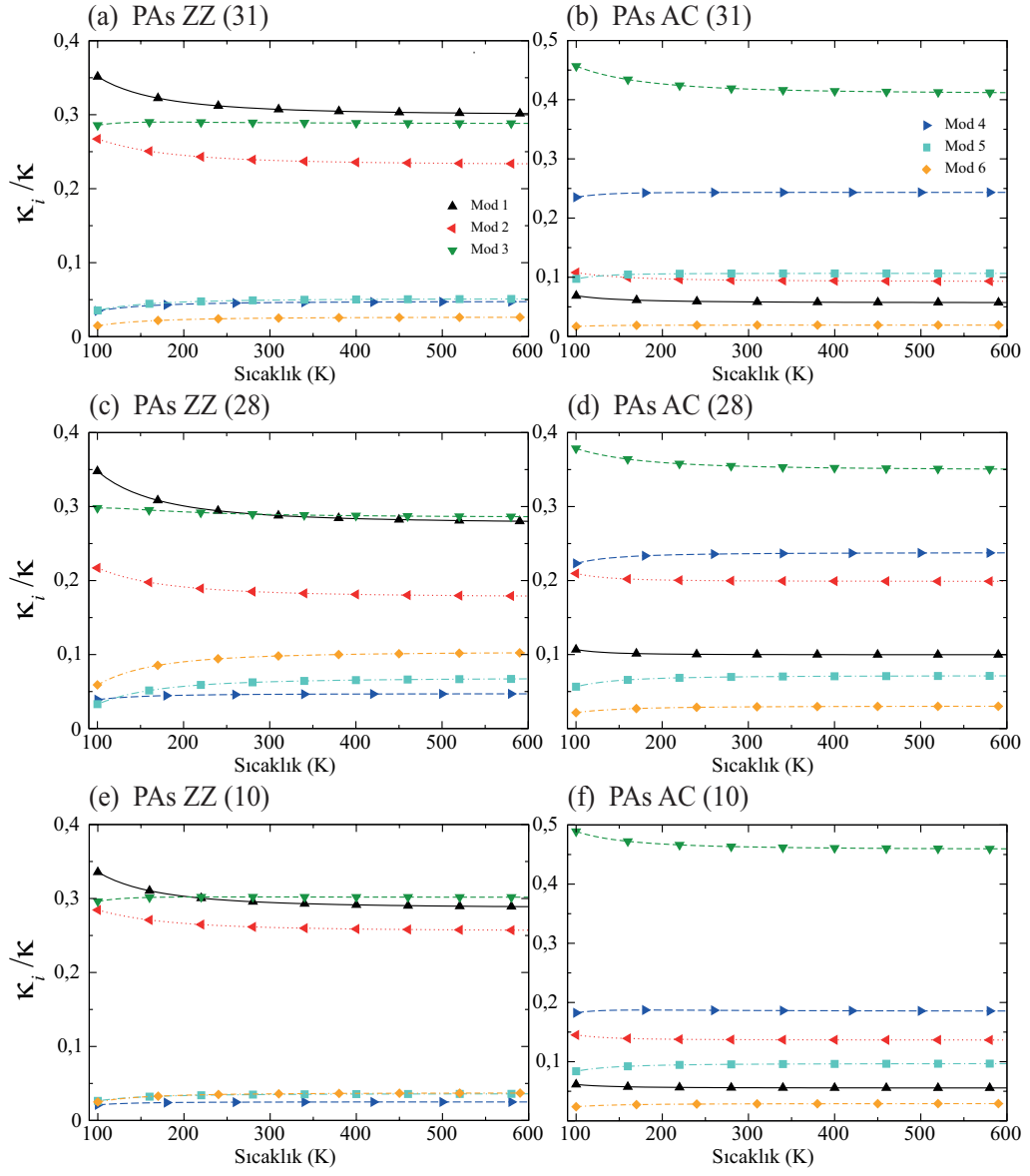
Şekil 6.14: $T = 300\text{ K}$ 'de (a)-(b) katkısız yapıların, (c)-(d) %50 katkılı bileşiklerin ve (e)-(f) %25 katkılı bileşiklerin ortalama serbest yolun bir fonksiyonu olarak termal iletkenlik değerleri.



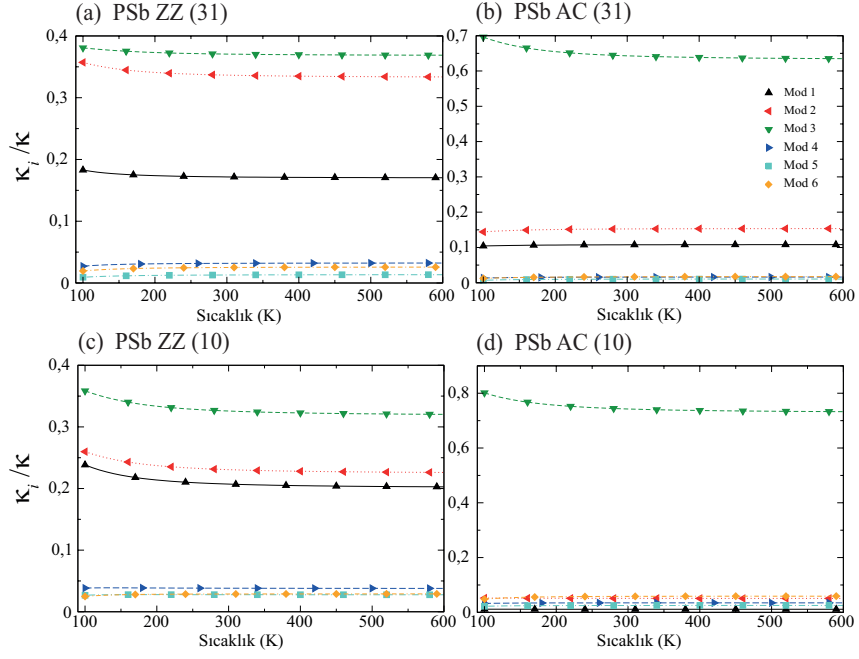
Şekil 6.15: Katkısız yapıların akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



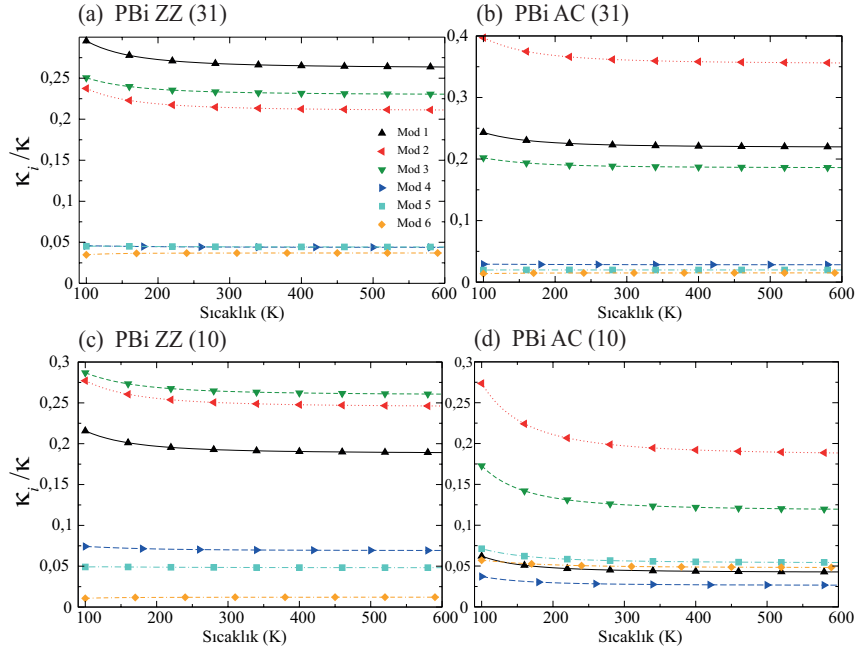
Şekil 6.16: %25 katkılı ikili bileşiklerin akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



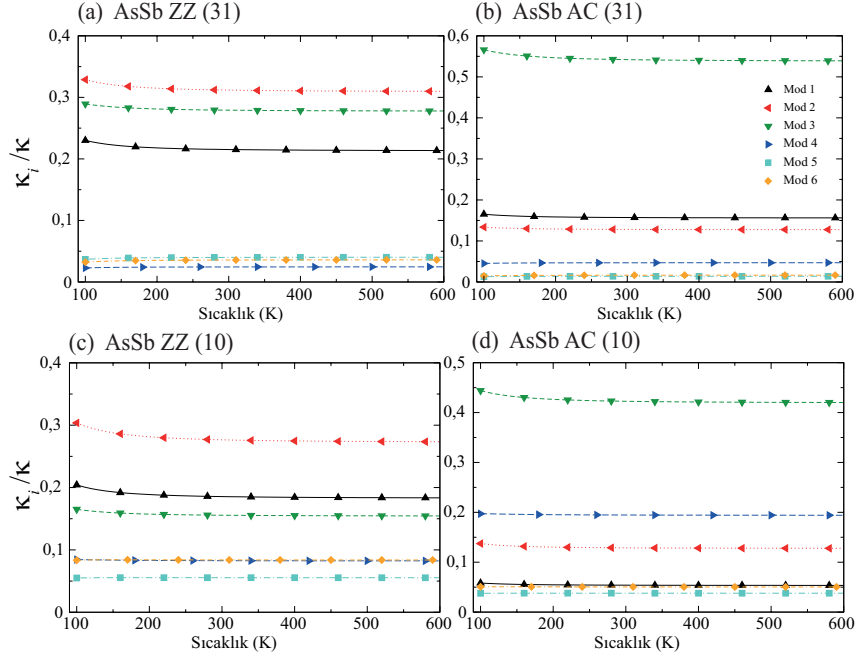
Şekil 6.17: %50 katkılı PAs ikili bileşiğinin 31, 21 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



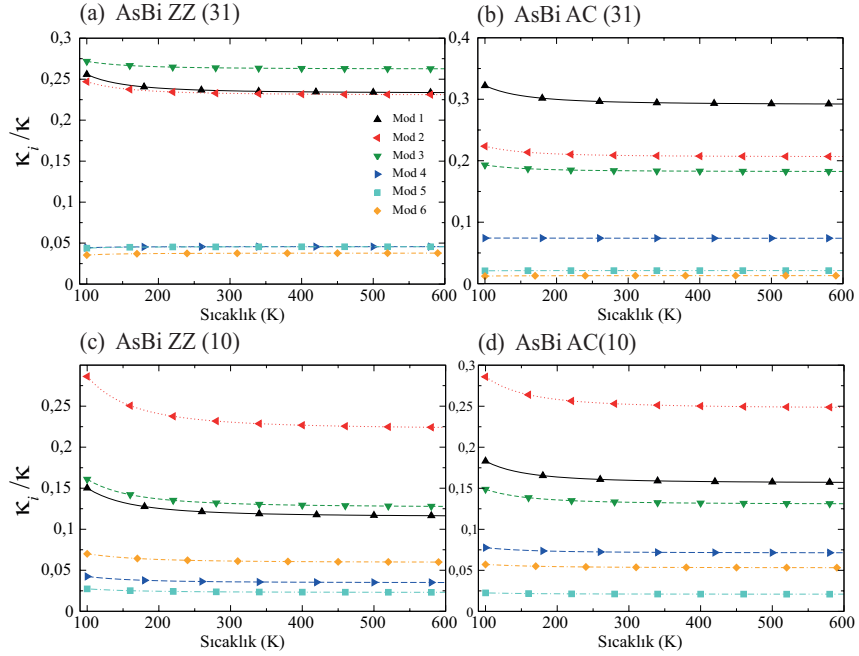
Şekil 6.18: %50 katkılı PSb ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



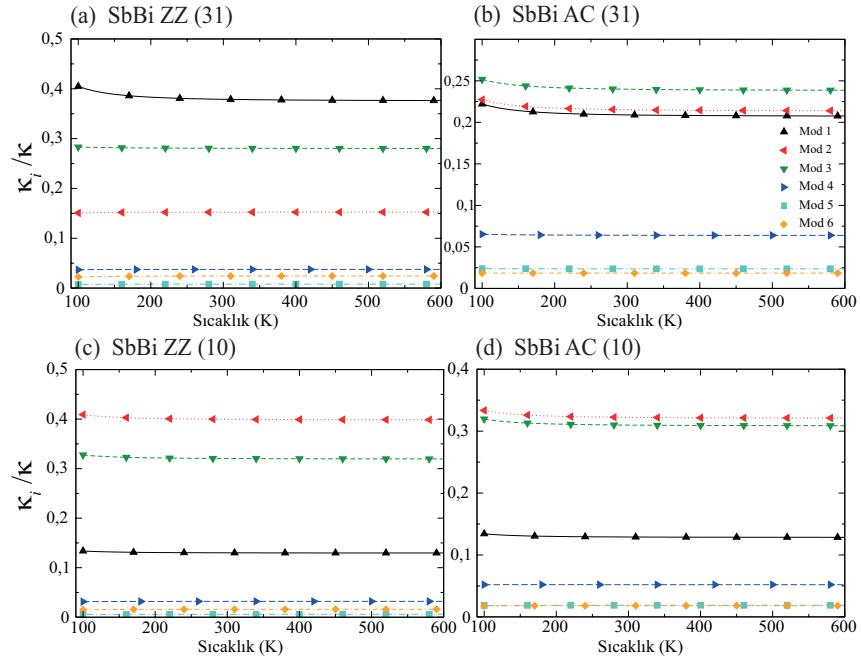
Şekil 6.19: %50 katkılı PBi ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



Şekil 6.20: %50 katkılı AsSb ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



Şekil 6.21: %50 katkılı AsBi ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.



Şekil 6.22: %50 katkılı SbBi ikili bileşiğinin 31 ve 10 uzay gruplarına ait akustik ve düşük frekanslı optik modlarının normalize edilmiş olarak ZZ ve AC yönlerinde termal iletkenliğe katkıları.

7. SONUÇ

Fonon dağılımlarında negatif frekans bulunmayan, dinamik olarak kararlı olan, tek katman grup VA yapılarının (P, As, Sb, Bi, PAs, PSb, PBi, AsSb, AsBi, SbBi, P₁As₃, P₃As₁, P₃Sb₁, As₃Sb₁) termal taşınım özellikleri sistematik olarak ilk prensipler hesaplarıyla incelenmiş ve aynı zamanda P, As, Sb ve Bi'nin termal taşınım özellikleri üzerinde alaşımın etkisi gösterilmiştir. Hesaplamalarımız bu malzemelerin termal iletkenliklerinin ortalama atomik kütleyle, $\kappa(m) = c_1 + c_2/m^2$ bağıntısıyla, ilişkilendirilebileceğini açığa çıkarmıştır. Buna ek olarak, incelenen tüm malzemelerin termal iletkenlik değerleri 100K'nın üzerinde sıcaklıkla ters orantılı olarak ilişkilidir ($\kappa \sim T^{-1}$) ve bu yüzden $\kappa(m) \sim m^{-2}$ bağıntısı açık bir şekilde aynı sıcaklık yelpazesi için kullanılabilir. Malzemelerin anizotropik kristal yapısı ZZ ve AC yönleri boyunca farklı fonon grup hızlarına ve alışılmışın dışında saçılma oranlarına (fonon durulma süresi) sebep olmuştur. Slack [47] tarafından geliştirilmiş olan basit bir formül kullanarak, artan atom kütlesiyle daha kuvvetli hale gelen anharmonik etkilerin, bu çalışmada incelenen tek katman malzemelerin termal iletkenliğini düşürmede önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir. Çalışmalarımız açıkça dikkat çekmektedir ki fosforenin termal taşınım özellikleri Sb, As ve Bi ile katkılanarak kontrol edilebilmektedir. Örneğin, ZZ yönünde P'nin 109,6 $Wm^{-1}K^{-1}$ olan termal iletkenlik değeri 10 $Wm^{-1}K^{-1}$ 'e kadar düşürülebilir. Verimli termoelektrik uygulamalar için gerekli malzemeler çok düşük termal iletkenlik ve iyi bir elektrik iletkenlik değerine sahip olmalıdır. Bu açıdan bakıldığında, bu çalışmanın bir sonucu olarak, AC yönünde 1,5 $Wm^{-1}K^{-1}$ termal iletkenlik değerine sahip olan PBi'nin potansiyel bir termoelektrik malzeme olduğu gösterilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V. D. Jiang, Y. Z., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 306 (5696), 666-669.
- [2] Song, L., Ci, L., Lu, H., Sorokin, P. B., Jin, C., Ni, J., Kvashnin, A. G., Kvashnin, D. G., Lou, J., Yakobson, B. I., et al. . (2010) Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Lett*, 10 (8), 3209-3215.
- [3] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., Strano, M. S. (2012). Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, 7 (11), 699-712.
- [4] Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X. H., Zhang, Y. (2014). Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nat. Nanotechnol.*, 9 (5), 372-377.
- [5] Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., Ye, P. D. (2014). Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*, 8 (4), 4033-4041.
- [6] Luo, Z., Maassen, J., Deng, Y., Du, Y., Garrelts, R. P., Lundstrom, M. S., Ye, P. D., Xu, X. (2015). Anisotropic In-Plane Thermal Conductivity Observed in Few-Layer Black Phosphorus. *Nat. Commun.*, 6, 8572.
- [7] Çakır, D., Sahin, H., Peeters, F. M. (2014). Tuning of the Electronic and Optical Properties of Single-Layer Black Phosphorus by Strain. *Phys. Rev. B*, 90 (20), 1-7.
- [8] Chaves, A., Low, T., Avouris, P., Çakır, D., Peeters, F. M. (2015). Anisotropic Exciton Stark Shift in Black Phosphorus. *Phys. Rev. B*, 91 (15), 155311.
- [9] Çakır, D., Sevik, C., Peeters, F. M. (2015). Significant Effect of Stacking on the Electronic and Optical Properties of Few-Layer Black Phosphorus. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 92 (16).
- [10] Zhang, S., Yan, Z., Li, Y., Chen, Z., Zeng, H. (2015). Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal-Semiconductor and Indirect-Direct Band-Gap Transitions. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 54 (10), 3112-3115.
- [11] Churchill, H. O. H., Jarillo-Herrero, P. (2014). Two-Dimensional Crystals: Phosphorus Joins the Family. *Nat. Nanotechnol.*, 9 (5), 330-331.
- [12] Zeraati, M., Vaez Allaei, S. M., Abdolhosseini Sarsari, I., Pourfath, M., Donadio, D. (2016). Highly Anisotropic Thermal Conductivity of Arsenene: An Ab Initio Study. *Phys. Rev. B*, 93 (8), 85424.
- [13] Warschauer, D. 1963 Electrical and Optical Properties of Crystalline Black Phosphorus. *J. Appl. Phys.*, 34 (7), 1853-1860.
- [14] Zheng, G., Jia, Y., Gao, S., Ke, S.-H. (2016). Comparative Study of Thermal Properties of Group-VA Monolayers with Buckled and Puckered Honeycomb Structures. *Phys. Rev. B*, 94 (15), 155448.
- [15] Wang, G., Pandey, R., Karna, S. P. (2015). Atomically Thin Group v Elemental Films: Theoretical Investigations of Antimonene Allotropes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (21), 11490-11496.

- [16] Peng, B., Zhang, D., Zhang, H., Shao, H., Ni, G., Zhu, Y., Zhu, H. (2017). The Conflicting Role of Buckled Structure in Phonon Transport of 2D Group-IV and Group-V Materials. *Nanoscale*.
- [17] Zhang, S., Xie, M., Li, F., Yan, Z., Li, Y., Kan, E., Liu, W., Chen, Z., Zeng, H. (2016). Semiconducting Group 15 Monolayers: A Broad Range of Band Gaps and High Carrier Mobilities. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 55 (5), 1666-1669.
- [18] Hu, L. C., Ruan, G. M., Wei, T. C., Wang, C. J., Lin, Y. W., Lee, C. C., Kawai, Y., Li, T. T. (2014). Comparative and Integrative Study of Langmuir Probe and Optical Emission Spectroscopy in a Variable Magnetic Field Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition Process Used for Depositing Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films. *Thin Solid Films*, 570, 574-579.
- [19] Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., John Wiley & Sons: New York.
- [20] Srivastava, G. P. (1990). *The Physics of Phonons*, A. Hilger,.
- [21] Rajagopal, A. K., Callaway, J. (1973). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 7 (5), 1912-1919.
- [22] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140 (4A).
- [23] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), 3865-3868.
- [24] Kresse, G., Hafner, J. (1993). Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 47 (1), 558-561.
- [25] Nunes, R. W., Gonze, X. (2001). Berry-Phase Treatment of the Homogeneous Electric Field Perturbation in Insulators. *Phys. Rev. B*, 63 (15), 155107.
- [26] Wu, X., Vanderbilt, D., Hamann, D. R. (2005). Systematic Treatment of Displacements, Strains, and Electric Fields in Density-Functional Perturbation Theory. *Phys. Rev. B*, 72 (3), 035105.
- [27] Pack, J. D., Monkhorst, H. J. (1977). Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B*, 16 (4), 1748-1749.
- [28] Li, W., Mingo, N., Lindsay, L., Broido, D. A., Stewart, D. A., Katcho, N. A. (2012). Thermal Conductivity of Diamond Nanowires from First Principles. *Phys. Rev. B*, 85 (19), 195436.
- [29] Li, W., Carrete, J., Katcho, N. A., Mingo, N. (2014). ShengBTE: A Solver of the Boltzmann Transport Equation for Phonons. *Comput. Phys. Commun.*, 185 (6), 1747-1758.
- [30] Ziman, J. M. John M. (2001). *Electrons and Phonons : The Theory of Transport Phenomena in Solids*, Clarendon Press,.
- [31] Togo, A., Oba, F., Tanaka, I. (2008). First-Principles Calculations of the Ferroelastic Transition between Rutile-Type and CaCl₂-Type SiO₂ at High Pressures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 78 (13), 1-9.

- [32] Lindsay, L., Li, W., Carrete, J., Mingo, N., Broido, D. A., Reinecke, T. L. (2014). Phonon Thermal Transport in Strained and Unstrained Graphene from First Principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 89 (15).
- [33] Qin, G., Yan, Q. B., Qin, Z., Yue, S. Y., Cui, H. J., Zheng, Q. R., Su, G. (2014). Hinge-like Structure Induced Unusual Properties of Black Phosphorus and New Strategies to Improve the Thermoelectric Performance. *Sci. Rep.*, 4, 6946.
- [34] Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Zhang, X., Zhu, H. (2015). Thermal Conductivity of Monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: Interplay of Mass Effect, Interatomic Bonding and Anharmonicity., 2, 5767-5773.
- [35] Zhu, L., Zhang, G., Li, B. (2014). Coexistence of Size-Dependent and Size-Independent Thermal Conductivities in Phosphorene. *Phys. Rev. B*, 90 (21), 214302.
- [36] Fujii, Y., Akahama, Y., Endo, S., Narita, S., Yamada, Y., Shirane, G. (1982). Inelastic Neutron Scattering Study of Acoustic Phonons of Black Phosphorus. *Solid State Commun.*, 44 (5), 579-582.
- [37] Balandin, A. A. (2011)., Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. *Nature Materials. Nature Research* July 22, 569-581.
- [38] Haskins, J., Kınacı, A., Sevik, C., Sevinçli, H., Cuniberti, G., Çağın, T. (2011). Control of Thermal and Electronic Transport in Defect-Engineered Graphene Nanoribbons. *ACS Nano*, 5 (5), 3779-3787.
- [39] Nika, D. L., Balandin, A. A. (2016). Phonons and Thermal Transport in Graphene and Graphene-Based Materials. *arXiv*.
- [40] Nika, D. L., Balandin, A. A. (2012). Two-Dimensional Phonon Transport in Graphene. *J. Phys. Condens. Matter*, 24 (23).
- [41] Qin, G., Yan, Q.-B., Qin, Z., Yue, S.-Y., Hu, M., Su, G. (2014). Anisotropic Intrinsic Lattice Thermal Conductivity of Phosphorene from First Principles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 4854-4858.
- [42] Liu, T.-H., Chang, C.-C. (2015). Anisotropic Thermal Transport in Phosphorene: Effects of Crystal Orientation. *Nanoscale*, 7 (24), 10648-10654.
- [43] Luo, Z., Maassen, J., Deng, Y., Du, Y., Garrelts, R. P., Lundstrom, M. S., Ye, P. D., Xu, X. (2015). Anisotropic In-Plane Thermal Conductivity Observed in Few-Layer Black Phosphorus. *Nat. Commun.*, 6, 8572.
- [44] Cheng, L., Liu, H. J., Zhang, J., Wei, J., Liang, J. H., Jiang, P. H., Fan, D. D., Sun, L., Shi, J. (2016). High Thermoelectric Performance of the Distorted Bismuth(110) Layer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (26), 17373-17379.
- [45] Qin, G., Zhang, X., Yue, S. Y., Qin, Z., Wang, H., Han, Y., Hu, M. (2016). Resonant Bonding Driven Giant Phonon Anharmonicity and Low Thermal Conductivity of Phosphorene. *Phys. Rev. B*, 94 (16), 1-11.
- [46] Wang, Y., Xu, G., Hou, Z., Yang, B., Zhang, X., Liu, E., Xi, X., Liu, Z., Zeng, Z., Wang, W., (2016). Large Anisotropic Thermal Transport Properties Observed in Bulk Single Crystal Black Phosphorus. *Appl. Phys. Lett.*, 108 (9).
- [47] Slack, G. A. (1973) Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity. *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (2), 321-335.

- [48] Zhao, L.-D., Lo, S.-H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Wolverton, C., Dravid, V. P., Kanatzidis, M. G. (2014). Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals. *Nature*, 508 (7496), 373-377.
- [49] Zhang, G., Li, B. (2010). Impacts of Doping on Thermal and Thermoelectric Properties of Nanomaterials. *Nanoscale*, 2 (7), 1058.
- [50] Zhou, Y., Guo, Z.-X., Cao, H.-Y., Chen, S.-Y., Xiang, H.-J., Gong, X.-G. (2016). Thermal Conductivity of Disordered Two-Dimensional Binary Alloys. *Nanoscale*, 8 (41), 17815-17819.
- [51] Ward, A., Broido, D. A., Stewart, D. A., Deinzer, G. (2009). Ab Initio Theory of the Lattice Thermal Conductivity in Diamond. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 80 (12), 1-8.