İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM ÖLÇEK ETKİLERİ ALTINDA TERMOELEKTRİK VE TERMOÖLÇEK POTANSİYELLER

DOKTORA TEZİ

Sevan KARABETOĞLU

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

MAYIS 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM ÖLÇEK ETKİLERİ ALTINDA TERMOELEKTRİK VE TERMOÖLÇEK POTANSİYELLER

DOKTORA TEZİ

Sevan KARABETOĞLU
(301102007)

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Altuğ ŞİŞMAN

MAYIS 2017

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301102007 numaralı Doktora Öğrencisi Sevan KARABETOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER ALTINDA TERMOELEKTRİK VE TERMOÖLÇEK POTANSİYELLER" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Altuğ ŞİŞMAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Z. Fatih ÖZTÜRK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Hakan ERTÜRK Boğaziçi Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Tuğrul HAKİOĞLU İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Özgür MÜSTECAPLIOĞLU Koç Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 6 Mart 2017
Savunma Tarihi : 4 Mayıs 2017

Aileme,

ÖNSÖZ

Doğrudan enerji dönüşüm teknolojileri alanında uzun yıllardır gündemde olan termoelektrik dönüştürücüler ile ilgili yapılan araştırma ve çalışmalar, nano teknolojideki atılımlarına paralel olarak ivme kazanmıştır. Büyük kısmı malzeme geliştirmeye yönelik olan bu çalışmalara ek olarak özellikle tutuklanmış termoelektrik yapılarda karakterizasyon ve optimizasyona yönelik teorik modellerin geliştirilmesi, yüksek doğruluklu, hassas ve dolayısıyla pahalı deneysel ortamların daha odaklı bir halde tasarlanmasında önem taşımaktadır. Bir domendeki parçacıkların bileşke hızını ve ortalanmış domen büyülüğünü esas alan durulma (relaksasyon) zamanı yaklaşımına ek olarak domenin her bir doğrultudaki uzunluk ve hız büyüklüğüne bağlı türetilmiş durulma zamanı yaklaşımlarıyla termoelektrik transport büyüklüklerinin kuantum ölçek etkiler altında davranışları incelenmiştir. Bununla birlikte, ortaya konmuş termoölçek etkilerin genelleştirilmiş bir matematik model sunularak kuantum ölçek etkilerin makroskobik ölçekte deneysel doğrulanması olanak sağlayacak bir ölçüm düzeneği önerilmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde sağladıkları verimli çalışma ortamı ve her türlü katkılarından ötürü NERG Nano Enerji Araştırma Grubu üyelerine ayrı ayrı teşekkür eder, tüm lisansüstü eğitimim sürecinde bilgi birikimi duvarımı tuğla üstüne tuğla koyarak güçlendiren değerli hocam Sn. Prof. Dr. Altuğ Şişman'a şükranlarımı sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca koşulsuz desteklerini esirgemeyen, verdiğim kararların doğruluklarını kendilerine borçlu olduğum anneme, babama ve her zaman yanımda olacağını hissettiren müstakbel eşim Tanya Basmacıyan'a en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Mart 2017

Sevan Karabetoğlu
(Makine Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Çalışmanın Konusu ve Literatürde Yapılan Çalışmalar 2
1.2 Tezin Yapısı ve Literatüre Katkılar 6
2. TEMEL KAVRAMLAR **9**
2.1 Kuantum Dejenerasyon ve Kuantum Ölçek Etkiler 10
2.1.1 Kuantum dejenerasyonu 10
2.1.2 Kuantum ölçek etkileri 12
2.2 Relaksasyon Zamanı Yaklaşımı Altında Balistik Rejimde Parçacık Akısı 16
2.3 Termoelektrik ve Termoölçek Etkiler 19
3. FERMİ GAZI İÇİN TERMOELEKTRİK BÜYÜKLÜKLER ÜZERİNE KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER **23**
3.1 Bileşke Tabanlı Termoelektrik Üzerine Kuantum Ölçek Etkiler 24
3.1.1 Bileşke tabanlı Seebeck katsayısı üzerine kuantum ölçek etkiler 24
3.1.2 Bileşke tabanlı elektriksel iletkenlik üzerine kuantum ölçek etkiler 32
3.1.3 Bileşke tabanlı güç faktörü üzerine kuantum ölçek etkiler 36
3.2 Bileşen Tabanlı Termoelektrik Üzerine Kuantum Ölçek Etkiler 38
3.2.1 Bileşen tabanlı Seebeck katsayısı üzerine kuantum ölçek etkiler 39
3.2.2 Bileşen tabanlı elektriksel iletkenlik üzerine kuantum ölçek etkiler 42
3.2.3 Bileşen tabanlı güç faktörü üzerine kuantum ölçek etkiler 45
3.3 Bileşen ve Bileşke Tabanlı Termoelektrik Büyüklüklerin Karşılaştırılması 47
4. FERMİ GAZI İÇİN TERMOELEKTRİK BÜYÜKLÜKLER ÜZERİNE KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER **53**
4.1 Elektrokimyasal Fark Üzerine Klasik ve Kuantum Ölçek Etkilerin Dejenerasyon Bağımlılığı 54
4.2 Elektrokimyasal Fark Üzerine Klasik ve Kuantum Ölçek Etkilerin Sıcaklık Bağımlılığı 60
4.3 Elektrokimyasal Fark Üzerine Klasik ve Kuantum Ölçek Etkilerin Tutuklama Parametresi Bağımlılığı 61
5. KNUDSEN YASASI ÜZERİNE KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER **65**
5.1 Sıcaklık Gradyeni Altındaki Kapalı Bir Nano Kanalda Yoğunluk ve Sıcaklık İlişkisi 66
5.1.1 Salt dejenere etkiler altındaki Knudsen yasası 67
5.1.2 Salt tutuklama etkileri altındaki Knudsen yasası 69
5.2 Kuantum Dejenerasyon ve Kuantum Ölçek Etkiler Altında Knudsen Yasası . 71

6. SONUÇLAR 75
KAYNAKLAR 79
EKLER 83
ÖZGEÇMİŞ 87

KISALTMALAR

BE **:** Bose-Einstein İstatistiği
DOS **:** Hal Yoğunluğu
FD **:** Fermi-Dirac İstatistiği
MB **:** Maxwell-Boltzmann İstatistiği
PGEC **:** Fonon Cam Elektron Kristaller

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı domen boyutlarına karşılık gelen tutuklama parametreleri. **12**
Çizelge 3.1 : PbTe için Seebeck katsayısı için analitik ve tam modelin deneysel veriler ile hata analizli karşılaştırılması. **30**
Çizelge 4.1 : Farklı konfigürasyon ve dejenerasyon koşulları altında $T_L = 300\,\mathrm{K}$ ve $T_H = 400\,\mathrm{K}$ için birim eklem kalınlığı başına termoölçek potansiyel farkları. **63**
Çizelge 5.1 : Salt kuantum dejenere etkiler altında modifiye Knudsen yasasının farklı dejenerasyon koşullarındaki yaklaşık analitik ifadeleri. **69**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Farklı tutuklama koşulları için kimyasal potansiyelin boyutsuz yoğunlukla değişimi. . **13**
Şekil 2.2 : $\tilde{n} = 0.1$ için kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimi. **13**
Şekil 2.3 : $\tilde{n} = 1$ için kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimi..... **14**
Şekil 2.4 : $\tilde{n} = 0.1$ için kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimlerinin analitik ve tam çözüm için karşılaştırması. **15**
Şekil 2.5 : $\tilde{n} = 1$ için kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimlerinin analitik ve tam çözüm için karşılaştırması. **15**
Şekil 2.6 : $\tilde{n} = 10$ için kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimlerinin analitik ve tam çözüm için karşılaştırması. **16**
Şekil 2.7 : Termoelektrik eklem. **20**
Şekil 2.8 : Termoelektrik uygulamalardan örnekler. **21**
Şekil 2.9 : Termoölçek eklem. **21**
Şekil 3.1 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumları için elektron gazına ait Seebeck katsayısı ve taşıyıcı yük yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. **26**
Şekil 3.2 : Boyutsuz Seebeck katsayısının yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi **27**
Şekil 3.3 : Farklı tutuklama durumlarında Seebeck katsayısı için analitik sonuçların bağıl hatasının dejenasyona bağlı değişmi. **28**
Şekil 3.4 : Boyutsuz Seebeck katsayısının farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama paramateresi ile değişimi. **29**
Şekil 3.5 : f_0' FD dağılım fonksiyonu ve $f_0'(1-f_0')$ varyans fonksiyonu..... **32**
Şekil 3.6 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumlarında elektron gazı için elektriksel iletkenlik ve taşıyıcı yük yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. **34**
Şekil 3.7 : Boyutsuz elektriksel iletkenliğin yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi. **35**
Şekil 3.8 : Boyutsuz elektriksel iletkenliğin farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi..... **36**
Şekil 3.9 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D ve 0D tutuklama durumunda elektron gazı için güç faktörü ve taşıyıcı yük yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. **37**
Şekil 3.10 : Boyutsuz güç faktörünün yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi. **37**
Şekil 3.11 : Boyutsuz güç faktörünün farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. **38**
Şekil 3.12 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bileşen ve bileşke tabanlı Seebeck katsayıları ile taşıyıcı yük yoğunluklarının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. **40**
Şekil 3.13 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz Seebeck katsayısının yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi. **41**
Şekil 3.14 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz Seebeck katsayısının farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. **42**
Şekil 3.15 : 300K sıcaklıkta ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumlarında elektron

gazı için bileşen ve bileşke tabanlı elektriksel iletkenlik ile taşıyıcı yük yoğunluklarının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. 43
Şekil 3.16 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi. 44
Şekil 3.17 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. 44
Şekil 3.18 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bileşen ve bileşke tabanlı güç faktörü ile taşıyıcı yük yoğunluklarının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. 45
Şekil 3.19 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz güç faktörünün yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi. 46
Şekil 3.20 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz güç faktörünün farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. 47
Şekil 3.21 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bağıl Seebeck katsayısının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. 48
Şekil 3.22 : Bağıl Seebeck katsayısının farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. 49
Şekil 3.23 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bağıl elektriksel iletkenliğin boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. 49
Şekil 3.24 : Bağıl elektriksel iletkenliğin farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. 50
Şekil 3.25 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bağıl güç faktörünün boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. 51
Şekil 3.26 : Bağıl güç faktörünün farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi. 51
Şekil 3.27 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumlarında elektron gazı için maksimum değerine göre normalize edilmiş bağıl güç faktörünün boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı. 52
Şekil 4.1 : Sıcaklık gradyeni altındaki termoölçek eklem. 55
Şekil 4.2 : 2D/3D ve 1D/3D yapılı eklemlerdeki termoölçek potansiyelin dejenerasyon bağımlılığı. 59
Şekil 4.3 : Dejenere olmayan koşulda 2D/3D ve 1D/3D yapılar için termoölçek potansiyelin sıcaklık bağımlılığı. 61
Şekil 4.4 : Dejenere koşulda 2D/3D ve 1D/3D yapılar için termoölçek potansiyelin sıcaklık bağımlılığı. 61
Şekil 4.5 : Zayıf dejenere koşulda 2D/3D ve 1D/3D yapılar için termoölçek potansiyelin soğuk taraf tutuklama parametresine bağımlılığı. 62
Şekil 4.6 : 2D/3D ve 1D/3D konfigürasyonuna sahip termoölçek eklemler. 63
Şekil 5.1 : Sıcaklık gradyeni altında Fermi gazı içeren dikdörtgen kesitli kanal. 65
Şekil 5.2 : İki yönde tutuklama koşulu (1D) için modifiye Knudsen yasası. 71
Şekil 5.3 : Bir yönde tutuklama koşulu (2D) için modifiye Knudsen yasası. 72
Şekil 5.4 : Farklı tutuklama koşulları için yoğunluktaki sapmanın sıcaklığa bağlı değişimi. 73
Şekil 5.5 : Knudsen yasasından bağıl sapmanın tutuklama parametrelerine bağlı değişimi. 74
Şekil 5.6 : Boyutsuz kritik sıcaklığın tutuklama parametrelerine bağlı değişimi. 74

KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER ALTINDA TERMOELEKTRİK VE TERMOÖLÇEK POTANSİYELLER

ÖZET

Fosil yakıt tabanlı enerji üretim teknolojilerinin içerdikleri basamaklı enerji dönüşüm süreçleri sebebiyle düşük verimli olmalarından ve çevreye olumsuz etkilerinden ötürü doğrudan enerji dönüşüm teknolojilerine yönelim artmaya devam etmektedir. Özellikle atık ısı geri kazanımı konusunda kendine yer bulan termoelektrik dönüştürücüler, görece düşük verimlerine rağmen uygulamadaki birçok avantaja sahiptir. Bu sebeple ısı ve elektrik enerjisi arasındaki doğrudan dönüşüm teknolojilerinin başında gelmektedir.

Termoelektrik cihazların verimlerini arttırmak için kilit nokta, yapılarındaki yarı iletken malzemelerin transport özelliklerini optimize (en iyileme) etmektir. Yığın malzeme tabanlı dönüştürücülerde bu yöntem sınırlı bir verim artışına sebep olduğu için nano ölçekte malzeme geliştirme yöntemleri son yıllarda termoelektrik alanında da kendine geniş bir çalışma alanı yaratmıştır.

Literatürde yapılan en iyileme ve karakterizasyon çalışmalarını yığın ve nano yapılı termoelektrik cihazlar şeklinde gruplamak mümkündür. Termoelektrik dönüşüm verimleriyle doğrudan ilişkili olan ZT (figure of merit) değerini arttırmak amacıyla yığın yapılı malzemelerde katkılandırma işlemi oldukça yaygındır. Ancak bu katkılandırma yöntemleri ile ulaşılabilen ZT değeri sınırlıdır. Bu bağlamda, ancak tutuklanmış yapılarla üretilen veya nano ölçekte malzeme içeren termoelektrik yapılarla termoelektrik dönüşümün verimi konvansiyonel değerlerin üzerine taşınabilmiştir.

Kuantum ölçek etkilerinin; parçacıkların dalga karakterinin ihmal edilemediği koşullarda enerji özdeğerlerinin kesikli değerlerinin önem kazanması sebebiyle ortaya çıktığı ve bu etkiler altında malzemelerin termodinamik ve transport büyüklüklerinde kritik değişimlerin gözlendiği bilinmektedir. Kuantum ölçek etkilerinin kontrol parametresi yalnızca domen büyüklüğü değil aynı zamanda sıcaklık ve parçacıkların kütlesidir. Klasik ölçek etkilerin yanı sıra yeterli düzeyde tutuklama koşulunda kuantum ölçek etkiler malzemelerin transport büyüklüklerine önemli katkılar sağlamaktadır.

Termoelektrik eklemlerde sıcaklık gradyeni nedeniyle indüklenen potansiyel farkın, iki farklı türdeki malzemenin farklı elektriksel özelliklerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Ancak transport rejimlerini farklı kılacak ölçekte üretilmiş ve farklı domen büyüklüklerine sahip aynı türde iki malzemeden oluşturulan bir eklemde, termoelektrik etkiye benzer olarak termoölçek potansiyel farkın indüklendiği öngörülmektedir.

Bu tez çalışmasında, kuantum ölçek etkiler altında termoelektrik ve termoölçek etkiler iki ayrı bölümde ele alınmıştır. Termoelektrik potansiyel kapsamında, ilgili transport büyüklükler olan Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü değerlerini kuantum ölçek etkileri göz önüne alarak öngören iki farklı matematiksel model

sunulmuştur. Durulma zamanı yaklaşımındaki fark nedeniyle birbirinden ayrılan bileşke ve bileşen tabanlı modeller ışığında termoelektrik büyüklükler türetilerek yük taşıyıcı yoğunluğu ve tutuklamaya bağlı değişimleri incelenmiştir. Bileşke tabanlı durulma yaklaşımı altında geliştirilen modelin sayısal hesaplama yükünü azaltmak amacıyla belirli tutuklama koşulu değerine kadar geçerli analitik ifadeler de türetilerek sonuçlar tüm transport büyüklükler için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Seebeck katsayısı özelinde ise bileşke tabanlı modelin sonuçları deneysel verilerle kıyaslanmış ve tez kapsamında önerilen modelin hata analizi yapılmıştır. Bileşen tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altındaki çözümler için benzer işlemler uygulanmış ve her iki model ile elde edilen sonuçlar bağıl büyüklükler tanımlanarak karşılaştırılmıştır.

Termoölçek potansiyel çerçevesinde ise yukarıda tanımlanan sıcaklık gradyenine maruz bırakılmış bir termoölçek eklemde klasik ve kuantum ölçek etkileri nedeniyle indüklenen elektrokimyasal farkın dejenerasyon, sıcaklık, ve tutuklama şiddetine bağlı değişimi incelenmiştir. Ortaya konan matematiksel model, olası bir deney ortamında ölçümlenecek olan toplam elektrokimyasal farkı oluşturan klasik ve kuantum ölçek etkilerini ayrıştırarak bu etkilerin farklı katkılarının sıcaklık, yoğunluk ve tutuklama koşullarında incelenmesine olanak sağlamaktadır.

Termoölçek potansiyel kavramını derinlemesine incelemek amacıyla balistik transport rejiminde sıcaklık-yoğunluk ya da sıcaklık-basınç ilişkisi için kullanılan klasik Knudsen yasası, kuantum dejenerasyon ve kuantum ölçek etkileri de göz önüne alınarak genelleştirilmiş ve modifiye edilmiştir. Tutuklamanın olmadığı koşullar için farklı dejenerasyon durumlarında modifiye Knudsen yasasının asimptotik yaklaşımları elde edilmiş, dejenere olmayan durum için ise Knudsen yasası üzerine kuantum ölçek etkiler, elde edilen analitik ifade kullanılarak incelenmiştir.

Sonuç olarak bu tezin temel amaçlarından ilki literatürde yer alan ve çarpışma mekanizmalarına göre farklılık gösteren ve genellikle enerjinin fonksiyonu olan durulma zamanı modellerine ilave olarak balistik rejimde çarpışma frekanslarının yüksek doğruluklu hesabı için bir model ortaya koyarak termoelektrik potansiyeli ve ilişkili transport katsayılar üzerine kuantum ölçek etkilerini incelemektir. Literatüre bir diğer katkı ise termoölçek etkiler alanında yapılmış ancak sadece yüksek sıcaklık ya da düşük yoğunluklu atomik gazlar ve zayıf tutuklama koşulları için geçerli olan üstelik klasik ve kuantum ölçek etkileri ayrı ayrı göz önüne alan modeller yerine, yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklık koşulları ile yüksek tutuklama durumlarını da içeren ve her iki ölçek etkisini aynı anda barındıran genelleştirilmiş bir model geliştirmektir. Bu model; yarı iletkenlerde termoölçek etkilerin deneysel doğrulaması için kullanılabilecektir.

THERMOELECTRIC AND THERMOSIZE POTENTIALS UNDER QUANTUM SIZE EFFECTS

SUMMARY

Thermoelectric converters are some of the most significant devices in areas of thermal and electrical energy conversion technologies, specifically in waste heat recovery, in spite of their relatively low efficiencies. However, developments on nanotechnology, a novel branch of material science, provide improvements on thermoelectric conversion efficiencies. Material based enhancement generally includes doping methods on common thermoelectric semiconductors such as PbTe and Bi2Te3. On the other hand, confinement methods, like manufacturing thin films or thermoelectric devices doped with nano particles, may advance the figure of merit value to exceed unity. Due to the direct proportion between ZT (figure of merit) and thermoelectric efficiency, almost all works in literature are focused on the characterization of thermoelectric material for maximum efficiency through the optimization of ZT.

In literature, the developments on thermoelectric technology is separated into two groups. First group of studies are based on bulk thermoelectric materials. Variation of doped materials gives different contributions on material properties. Furthermore, stability and reliability are also important issues especially for high temperature gradient conditions. Although these kind of promising material based studies proceed for bulk thermoelectric devices, it seems that the upper limit of ZT~1 will be held on for a while. On the other hand, with the studies on confinement effects revealed in 90's, controlling the parameters of ZT such as Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivities led to significant improvements on the field of thermoelectrics. The increase of charge carrier density around Fermi level due to confinement causes increments on the values of Seebeck coefficient which improves ZT value. In addition, reduction of thermal conductivity plays also an important role in efficiency enhancement. Therefore, studies about developing models to control scattering mechanisms among electrons, phonons and impurities gain a seat for nanoscale thermoelectricity.

In nanoscale, quantum size effects emerge when the characteristic size of the domain become close to or smaller than thermal de Broglie wavelength of particles. Discrete nature of energy eigenvalues leads to size dependent transport properties that are unobservable in macro scale. Besides quantum size effects, classical size effects may also appear when conditions of transport regime change. For ballistic regime conditions, where the mean free path of the particles is considerably bigger than the characteristic length of the domain, collisions between particles and the boundary are more frequent than particle-particle ones which is dominant in hydrodynamic regime. Thus, both classical and quantum size effects provide an opportunity to alter the transport properties of even the same kind of material.

Relaxation time approximation is the key factor to define transport properties using Boltzmann Transport Equation. However, this quantity is strongly correlated with

scattering mechanisms. Since it is not a directly measurable quantity, relaxation time definitions have many variations according to different scattering types among particles, vibrations and impurities in lattice. Besides, its energy dependent power function characteristics cause different approximate models to determine the values of transport properties and makes the agreement between calculated results and the experimental ones harder.

Quantum size effects and relaxation time approximation constitute the objectives of this thesis to determine and examine confinement dependency of Seebeck coefficient, electrical conductivity and power factor of a thermoelectric material by considering free electron model. All thermoelectric properties are determined by two different relaxation time approximation models called resultant and component based. The resultant based model includes analytical expressions that can safely be used instead of exact solutions for strongly confined cases. Furthermore, to understand the quantum size effects on transport properties explicitly, Seebeck coefficient is chosen to analyze and explain the contributions of the quantum size effects within both physical and mathematical frames. In addition, errors of analytical and exact models are analyzed by comparing the results with experimental data acquired from literature. Degeneracy, in other words charge carrier density and confinement dependencies of Seebeck coefficient, electrical conductivity and power factor are analyzed by using proper dimensionless quantities. Although the results of both analytical and exact models for thermoelectric properties considered in this study are in good agreement, it is observed that analytical model can only predict the trend of the functional behavior. Results of the exact model, however, contain also the oscillations with greater amplitude while increasing confinement and degeneracy. Furthermore, electrical conductivity values dramatically decrease with the confinement especially during transition from 3D to 2D.

By using component based relaxation time approximation, thermoelectric properties are determined and examined. To make a comparison between the results of both models, their dependencies on charge carrier density and confinement are analyzed. Difference in between results of two relaxation time approximation models becomes considerable especially at high charge carrier density region. On the other hand, electrical conductivity values corresponding to two models are significantly different from each other which emphasize the importance of the selection of relaxation time approximation model. Examination of power factor allows to obtain the optimum charge carrier density and confinement values that maximize the numerator of figure of merit value.

Thermosize potential characteristics due to classical and quantum size effects are also investigated in the scope of this thesis. Applying a temperature gradient on a thermosize junction consisting of the same material with different sizes causes an electrochemical potential difference due to coexistence of classical and quantum size effects. A mathematical model developed here predicts the magnitude of electrochemical potential difference in mV scale. Contributions of classical and quantum size effects to this potential are determined separately. Variations of potential with degeneracy and confinement strengths are examined for different range of semiconductors from non-degenerate to degenerate. In addition, various configurations of thermosize junction such as 2D/3D and 1D/3D are considered to compare maximum electrochemical potential outputs. Furthermore, it's shown that the sign of induced potential difference due to quantum size effects are opposite to the classical size effect based potential one. Thus, for a possible experimental setup, the

change in the magnitude and sign of the total electrochemical potential difference can be measured which will be a manifestation of thermosize effects.

In order to examine the physical mechanism of thermosize potential induction, the classical Knudsen law, which is used for rarefied gas transport in narrow channels, is modified by considering quantum degeneracy and size effects. For unconfined and various degeneracy conditions, asymptotical and analytical representations of modified Knudsen law are obtained. Furthermore, for non degenerate case, the result of pure quantum size effects on Knudsen law is examined by using its analytical expression.

In conclusion, one of the main contribution of this thesis is to develop mathematical models based on different relaxation time approximations by considering quantum size effects and examine degeneracy and confinement dependencies of thermoelectric transport properties by including a comparison of the results of different models. Secondly, a thermosize junction consisting of the same kind of semiconductor material having different sizes is proposed and an electrochemical potential difference induced by classical and quantum size effects is examined. The developed mathematical models are valid not only for low density and/or high temperature conditions under weak confinement case but also high density and/or low temperature conditions and strongly confined case. The models consider both classical and quantum size effects simultaneously and their predictions may be used for experimental verification of thermosize effects.

1. GİRİŞ

Günümüzde ihtiyaç duyulan elektrik enerjisi, ağırlıklı olarak konvansiyonel enerji kaynakları olan fosil yakıtlardan sağlanmaya devam etmektedir. Isıl güç santrallerinde elektrik eldesi basitçe kazanlarda fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan ısıyla elde edilen kızgın buharın jeneratöre bağlı mili döndürmek için türbinlerden geçirilmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu çerçevede enerjinin sırasıyla kimyasal, ısıl, mekanik ve elektrik enerjisi formlarına dönüşüm prosesleri sebebiyle görece düşük bir verim değerine (%25-%35) sahiptirler. Buna rağmen elektrik enerjisi üretiminde yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir. Öte yandan küresel iklim değişikliği ve çevre kirliliği sebebiyle emisyonları azaltmak, enerji kaynaklarının tüketim hızını ve enerji maliyetlerini düşürmek gibi sebeplerle enerjinin bir formdan diğerine daha verimli dönüşümü, iletimi ve depolanması için yapılan çalışmalar ivme kazanmış durumdadır. Bu doğrultuda özellikle yeni nesil malzeme üretim teknolojilerinin sağladığı olanaklardan da yararlanarak doğrudan enerji dönüşüm teknolojileri; enerjinin dönüşüm süreçlerindeki ara basamakları minimize ederek yüksek verimli enerji üretim sistemleri tasarlanmayı ve hali hazırdaki teknolojilerle rekabet edecek düzeye erişmeyi amaçlamaktadır. Yeni enerji teknolojilerinin başında gelen fotovoltaik hücreler ve rüzgar türbinlerinin yanı sıra ısıl enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren ve tersi yönde ısı pompası olarak da çalışabilen termoelektrik cihazların ticari türleri, henüz beklenen verim seviyesine ulaşmamış olsa da son yıllarda özellikle nano teknolojinin gelişimine paralel olarak ortaya çıkan üstün nitelikli malzemelerin varlığı ile önemli bir gelecek vadetmektedir. Bu çerçevede termoelektrik cihazlar; hareketli parça, soğutucu ya da iş gören akışkan içermemesi, bakım onarıma ihtiyaç duymaması, oryantasyondan bağımsız çalışması, çok uzun ömürlü olması, sessiz ve titreşimsiz çalışması gibi avantajları sebebiyle geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir [1]. Bu tez çalışmasında elde edilen çıktıların termoelektrik cihazların daha verimli hale getirilmesi ve doğrudan enerji dönüşüm olanağı sağlayan alternatif cihazlar geliştirilmesi konusuna katkıda bulunması hedeflenmiştir.

1.1 Çalışmanın Konusu ve Literatürde Yapılan Çalışmalar

İki farklı iletkenden oluşan iki eklemi farklı sıcaklıklarda tutarak elektromotor kuvvetin indüklendiğini 1821 yılında gösteren Seebeck, yaptığı bu deneyle ilk termoelektrik etkiyi keşfetmiş oldu. Termoelektrik potansiyel gradyeninin bimetal ısıl çiftin maruz kaldığı sıcaklık gradyenine oranı olarak tanımlanan Seebeck katsayısının literatüre taşınmasından 13 yıl sonra ise Fransız saat yapımcısı J. Peltier, ısıl çiftten akım geçirildiğinde yöne bağlı olarak ısınma veya soğuma şeklinde gözlemlenen ve Peltier etkisini olarak anılan bir etkinin daha varlığını gösterdi. 1855 yılında ise W. Thomson termodinamik teoriyi devreye sokarak bu iki etkinin birbirine bağımlılığını tanımlamış ve üçüncü bir termoelektrik etki olan ve sıcaklık farkı altında ısıl çifte akım uygulandığında tersinir ısıtma ve soğutma proseslerinin gerçekleştiğini belirten Thomson etkisini de literatüre taşımıştır [2]. Termoelektrik cihazlar olarak bilinen ve sıcaklık farkı altında gerilim, gerilim farkı altında sıcaklık farkı yaratan bu yapılar, pratikteki uygulamalarında elektriksel olarak seri, ısıl olarak paralel bağlı çok sayıda yarıiletken eklem barındıran modüller şeklinde üretilen cihazlardır. Kullanım şekline göre Peltier soğutucusu veya termoelektrik jeneratör olarak adlandırılan ve elektrik ve ısı enerjisinin birbirlerine doğrudan dönüşümünü sağlayan bu yapıların dönüşüm verimleri, kullanılan malzemenin figure of merit adı verilen ZT büyüklüğü ile ilişkilidir. Figure of merit değerini dolayısıyla termoelektrik modülün verimini arttırmak amacıyla malzemenin Seebeck katsayısı (S) ve elektriksel iletkenliğini (σ) arttırmak ve/veya elektronik ve fononik ısıl iletkenliğini (κ) azaltmak gerekmektedir.

Literatürde yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu figure of merit değerini arttırma amacını taşımaktadır. Termoelektrik etkiler ilk kez keşfedildiğinde kullanılan ısıl çiftler metal olsa da figure of merit değeri dikkate alındığında ticari ürünlerde kullanılan malzemeler yarı iletkenlerdir. Ioffe'nin termoelektrik uygulamalar için yarı iletken malzemeleri 1950'li yıllarda ilk kez önermesinden sonra alaşım bazlı Bi_2Te_3, Bi-Sb, $Si_{1-x}Ge_x$, PbTe gibi malzemeler günümüze kadar en çok kullanılan termoelektrik eklem malzemeleri olmuştur [3]. Figure of merit değerini artırmak amacıyla yapılan araştırmalar iki kısımda incelenebilir. İlki yığın malzemeler ve yapılar için daha yüksek verim değerlerine ulaşmak amacıyla malzeme üretimi, optimizasyonu ve karakterizasyonuna yöneliktir. İkinci kısım çalışmalarda ise ince film teknolojisi ve nanoteknolojiyi devreye sokarak tutuklanmış veya nano partikül

katkılandırılmış yapılarla daha üstün nitelikli termoelektrik özelliklere sahip malzemelerin üretimi hedeflenmektedir [4-10].

Yığın malzeme içeren termoelektrik modüllerde ZT değeri uzun yıllar boyunca 1 değerinin üzerine çıkamamıştır [11]. Ancak ince film ve tutuklanmış yapılı henüz ticari olamayan sistemlerde ZT değeri laboratuvar ortamında 2~3 aralığına ulaşmıştır [12]. Bu değerlere sahip malzemeleri kullanan termoelektrik cihazlar ticarileştiğinde soğutma sistemleri için termoelektrik soğutucular yaygın kullanılan konvansiyonel buhar sıkıştırmalı soğutma sistemleriyle, termoelektrik jeneratörler ise içten yanmalı motorlar ile rekabet edebilir hale gelecektir. Yarıiletkenleri kullanışlı kılan, sahip oldukları taşıyıcı yük yoğunluklarına karşılık gelen yüksek ZT değerleridir. Maksimum ZT değerlerine, yaklaşık $10^{19}cm^{-3}$ taşıyıcı yük yoğunluğu değerinde ulaşılmaktadır [13]. Bu yoğunluk değeri de yukarıda belirtilen yarıiletken malzeme grubuna aittir. Bi_2Te_3 kristaline selenyum ve kalay katkılandırılarak daha yüksek ZT değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Enerji aralığı görece düşük olan Bi_2Te_3 tabanlı malzemelerin 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal kararsızlık problemlerinden ötürü kullanılması pek uygun değildir. Bu sebeple daha yüksek sıcaklıklar için PbTe bazlı malzemeler kullanılmaktadır [14-16]. PbTe ile SnTe ve PbSe alaşım halde kullanıldığında kafes (lattice) ısıl iletkenlik değeri azaltılarak ZT değeri iyileştirilebilmektedir. Silisyum-Germanyum bazlı yapılar da yine yüksek sıcaklık termoelektrik malzeme sınıfında yer almaktadır. Silisyumun enerji aralığının Germanyumun aralığından yüksek olması, zenginleştirilmiş silikon içeren Si-Ge tabanlı termoelektrik cihazların yüksek sıcaklıklarda sorunsuz çalışmasına olanak sağlamaktadır [17].

Termoelektrik konusunda en önemli gelişmelerden biri Hicks ve Dresselhaus'un 1993 yılında iki boyutlu (2D) yapılarda ZT değerinde artışı öngören çalışması olmuştur [18]. Düşük boyutta tutuklanmış taşıyıcıların hal yoğunluğu (DOS) fonksiyonlarındaki modifikasyonlar, Fermi enerjisi civarındaki taşıyıcı yük yoğunluğunu arttırmış ve bu da özellikle Seebeck katsayında belirgin bir yükselişe sebep olmuştur. Harman ve ekibinin 1999 yılında moleküler demet epitaksi metoduyla ürettiği 2D PbTe kristallerin ZT değerinin yığın formlarınkinin üzerine çıkması nano yapılı termoelektrik malzemelerin kapısını aralayarak konuyla ilgili birçok çalışmaya ön ayak olmuştur [19]. Figure of merit değerini arttırmak için tanımı gereği iki yol mevcuttur. Bunlardan biri paydayı oluşturan elektronik ve fononik ısıl iletkenliği

azaltmak. Diğeri ise güç faktörü olarak tanımlanan $S^2\sigma$ değerini arttırmaktır. Bu bağlamda yapılan çalışmaların büyük kısmı özellikle fononik ısıl iletkinlik değerini düşürmeye yöneliktir. Band anizotropisi, vadi dejenerasyonu, taşıyıcı paket şekli gibi parametreleri kontrol eden ve elektronik band yapısı mühendisliği adı altında uygulanan teknikler ile ZT değeri maksimize edilmiştir [20]. Isıl direnci azaltmaya yönelik diğer bir yöntem ise hem cam gibi düşük ısıl iletkenliğe hem de metal gibi yüksek elektriksel iletkenliğe sahip fonon cam elektron kristaller (PGEC) kullanmaktır. Nano kafes yapıdaki PGEC malzemelere örnek Clathrate adı verilen katyonik merkezli konak atomlar etrafında Si, Ge ve Sn gibi kafes atomlarıyla sarılı yapılardır. Konak atomların yüksek genlikli anharmonik titreşimleri, ısı taşıyıcı akustik fononlar ile çeşitli saçılma mekanizmaları sonucunda kafes ısıl iletkenliğinin azalmasını sağlar. Bu da yığın malzemelerin sahip olduğu maksimum ZT=1 değerinin aşılmasını beraberinde getirir [21]. İki boyutlu malzeme sınıfındaki katmanlı kobalt oksitler; iyonlarının içerdiği ve spin ile orbital serbestlik derecesinden kaynaklanan fazladan entropi sayesinde yüksek Seebeck katsayısına sahip ve ayrıca ısıl iletkenlikleri düşük bir malzeme olma özelliğine sahiptir [22]. Güçlü şekilde elektron ilintili (stongly electron corrolated) özellikleri sebebiyle ince film şeklinde de üretilebilen ve 10 K gibi düşük sıcaklıklarda yüksek Seebeck değerine ve düşük ısıl iletkenliğe sahip $FeSb_2$ gibi intermetalik malzemeler de ince film termoelektrik teknolojisinin umut verici ürünleridir [23]. Bilyalı öğütme, ergiyik sıvama gibi yöntemler ile üretilen ve özellikle yüksek sıcaklıklarda yığın malzemelere eklenerek güç faktörünü arttırıp kafes ısıl iletkenliği azaltan skutteruditeler, yüksek spin orbit eşleşme özelliğinin etkin (efektif) kütleyi arttırması ve enerji aralığını azaltması sayesinde elde edilen düşük ısıl iletkenlik değerli topolojik yalıtkanlar, Fermi seviyesindeki taşıyıcı yoğunluğunu artması ile Seebeck katsayının arttığı superlattice gibi nano katkılandırma amaçlı yapılar, potansiyel bariyerinin yüksekliğini optimize edip yük taşıyıcı yoğunluğunu kontrol ederek güç faktörünü maksimize eden enerji filtreleme gibi yöntemler transport özelliklerdeki ZT değerini iyileştirici yöndeki katkıları sayesinde yüksek ZT değerine sahip malzeme içeren dolayısıyla daha verimli termoelektrik modül üretim teknolojisini ileriye taşıyan çalışmalardır [24-27].

Termoelektrik Seebeck etkisine benzer olarak; ilk kez 2004 yılında Sisman ve Müller tarafından, aynı sıcaklık gradyeni altında aynı malzemeden oluşturulan ancak geometrik ölçü farklılığına sahip bir eklemde kuantum ölçek etkileri sonucunda

sıcaklık gradyeni ile orantılı bir elektrokimyasal potansiyel gradyen oluşacağı gösterilmiş ve bu etki termoölçek etki olarak adlandırılmıştır [28]. İlerleyen yıllarda benzer bir etkinin transport rejimindeki farklılıklara bağlı olarak da ortaya çıkabileceği Babac ve Sisman tarafından gösterilerek bu etki de diğerinden ayırt edilebilmek amacıyla klasik termoölçek etki olarak adlandırılmıştır [29]. Bu çalışmaları takiben literatürde termoölçek etkilere dayalı termodinamik çevrimler ve analizleri de yer almaktadır [30-38].

Malzeme üretim teknolojisinin gelişimiyle kuantum ölçek etkilerin termoelektrik malzemeler üzerindeki iyileştirici etkileri deneysel olarak gösterilmiştir [39-41]. Bu tez çalışması kapsamında temel olarak, termoelektrik ile ilgili transport büyüklükler olan Seebeck katsayısı ve güç faktörü üzerine parçacıkların dalga özelliğinin belirleyici olduğu koşullarda ortaya çıkan kuantum ölçek etkiler ele alınmıştır. Bu ölçek etkiler sonucunda klasik değerlerden olan sapmalar analitik olarak türetilmiş ve malzeme boyutları, sıcaklık, taşıyıcı yük yoğunluğu gibi parametrelere bağlı olarak analiz edilmiştir. Ayrıca tez çalışması kapsamında termoölçek etkiler, Fermi istatistiğine uygun malzemeler için hem kuantum ölçek hem de klasik ölçek etkileri altında incelenmiş ve potansiyel farkı ifade edebilen analitik sonuçlar ortaya konmuştur. Termoelektrik benzeri bu etkiyi daha derinlemesine incelemek amacıyla Knudsen yasası ele alınmıştır. Genel adıyla Knudsen efüzyon yasası olarak bilinen ve iki farklı sıcaklıktaki parçacık rezervuarını birbirine bağlayan ve ortalama serbest yoldan küçük olan bir kanalda bulunan gazın basıncının, sıcaklığının kareköküyle orantılı olduğunu belirten yasa, kuantum dejenerasyon ve kuantum tutuklama koşullarını göz önüne almamaktadır. Literatürde analitik ve sayısal modellerin yanı sıra Knudsen pompası olarak adlandırılan yapılar ile nano ve mikro ölçekte deneysel çalışmalar bulunmaktadır [42-46]. Deneysel çalışmaların temel ekseninde akışkanın hacimsel debisinin basınç ve sıcaklığa bağımlılığı incelenerek MEMS benzeri uygulamalarda kullanılacak pompa tasarımları geliştirilmektedir [47-49]. Bunlara ek olarak, ideal ve gerçek gazların Knudsen yasası göz önünde bulundurularak özgül ısıları yeniden tanımlanmış ve H_2 gazı ele alınarak ortho ve para dönüşümleri için moleküler dinamik simülasyon ile analizler yapılmıştır [50]. Bu tez çalışmasında kuantum ölçek etkiler altında klasik Knudsen yasası da modifiye edilerek klasik davranıştan sapmanın tutuklamaya ve dejenerasyona bağlı değişimi analitik türetimler ve sayısal çözümlemeler yardımıyla incelenmiştir. Böylece sıcaklık gradyenine bağlı

yoğunluk gradyeninin yol açtığı elektriksel potansiyel gradyen olan termoölçek etkilerin kökeninde yatan Knudsen yasası üzerinde kuantum ölçek ve dejenerasyon etkileri de incelenmiştir.

Üretim kolaylığı ve kayda değer mertebelerdeki çıkış gerilim büyüklüğü açısından termoölçek etkili modüller termoelektrik yapılara alternatif olarak yeni nesil doğrudan enerji dönüşüm cihazlarının geliştirilmesine katkısı olacağı, ilaveten söz konusu eklemler kullanılarak oluşturulan bir ölçüm düzeneğinin termoölçek etkilerin deneysel doğrulanması amacıyla kullanılabileceği düşünülmektedir.

1.2 Tezin Yapısı ve Literatüre Katkılar

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen temel bulgular; termoelektrik ve termoölçek etkileri karakterize eden transport büyüklüklerin kuantum ölçek etkileri altında domen boyutları, sıcaklık, dejenerasyon gibi değişkenlere bağlı analizini içermektedir. Elde edilen temel sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- Durulma zamanı yaklaşımı altında Fermi gazında parçacık akısının sıfır olduğu koşul için Seebeck katsayısı tam ve analitik çözüm formlarında türetilmiş ve ilgili boyutsuzlaştırma işlemleri yardımıyla üç boyutlu (3D) yığın malzemelere göre tutuklamanın iyileştirme yönündeki etkileri incelenmiştir.
- Benzer şekilde, elektriksel iletkenlik için analitik türetimler gerçekleştirilmiş ve Seebeck katsayısı ile birleştirilerek güç faktörünün dejenarasyona ve tutuklama parametresine bağımlılığı incelenmiştir.
- Termoölçek etki kapsamında ise öncelikle toplam ölçek etki nedeniyle indüklenen elektrokimyasal potansiyel farkın sıcaklık ve yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi klasik ve kuantum ölçek bileşenlerine ayrılarak ortaya konmuştur.
- Yoğunluk ile kimyasal potansiyel arasındaki ilişki kullanılarak klasik Knudsen yasası modifiye edilmiş ve gerek zayıf gerekse de kuvvetli dejenerasyon koşulları için analitik ifadeler ve bunların asimptotik fonksiyonları verilmiştir. Bununla birlikte hem dejenerasyonun hem de tutuklamanın ayrı ayrı ve aynı anda etkilerinin sonuçları sayısal yöntemler kullanılarak incelenmiş, tutuklamanın etkisiyle klasik Knudsen yasasından boyutsuz bağıl sapmanın maksimum değeri sıcaklığın fonksiyonu olarak da araştırılmıştır.

Tez çalışması çerçevesinde elde edilen sonuçlar göz önün alındığında literatüre sağlanan temel katkılar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kuantum tutuklamaya ve dejenerasyona bağlı olarak Seebeck katsayısındaki salınımları literatürle uyumlu bir şekilde öngören bir model geliştirilmiş, salınımlı bu Seebeck katsayısının ortalama değişimini analitik olarak öngören ifadeler de türetilmiştir.
- Seebeck katsayındaki bu salınımlar, Fermi yüzeyi ve denge dışı dağılım fonksiyonu cinsinden ifade edilen standart sapmanın varlığı ile açıklanmıştır.
- Termoölçek etkiler kapsamında klasik termoölçek etkisi ile kuantum termoölçek etkisi bileşeni ayrıştırılmış ve kuantum ölçek etkisinin çıkış gerilim büyüklüğüne katkısı analiz edilmiştir.
- Kuantum ölçek etkiler altında dejenere olmayan gazlar için klasik Knudsen yasası, kuantum dejenerasyon ve kuantum ölçek etkileri göz önüne alacak şekilde modifiye edilmiş ve klasik öngörüden olan sapma miktarının sıcaklığa bağlı olarak bir maksimumdan geçtiği ve bu değerin 2D tutuklama koşulunda 1D koşuluna göre daha yüksek olduğu da gösterilmiştir.
- Türetilen modifiye Knudsen yasası yardımıyla salt dejenerasyonun etkisinin salt tutuklanma etkisine göre daha fazla değişime yol açtığı belirlenmiştir.

2. TEMEL KAVRAMLAR

Bu bölümde; kuantum dejenerasyon, kuantum tutuklama, kuantum ölçek etkileri, durulma zamanı yaklaşımı altında parçacık akısı, termoelektrik ve termoölçek etkiler gibi tezde kullanılan temel kavramlar ve bazı temel türetimler hakkında okuyucuya bilgi aktarımı hedeflenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda; ilgili kavram ve türetimler, yarı iletken yapıların üretiminde de sıklıkla tercih edilen dikdörtgen geometri esas alınarak incelenmiştir. Bu kapsamda dikdörtgen prizma şeklindeki bir yapıda bulunan parçacıkların yerel yoğunlukları, kuantum dejenerasyonu temsil eden kimyasal potansiyel cinsinden kuantum ölçek etkiler göz önüne alınarak türetilmiştir. Parçacık yoğunluğunun sonsuz toplam formundaki tam ifadesi kullanılarak boyutsuz kimyasal potansiyelin parçacık yoğunluğuna bağlı değişimi kuantum tutuklamanın varlığı ve yokluğu durumunda incelenmiştir. Bunun yanı sıra, diğer transport büyüklüklerin hesaplanmasında da kullanılacak olan Poisson toplam formülü yardımıyla analitik ifadeler de verilmiştir. Bu bağlamda simetrik fonksiyonların sonsuz toplamları;

$$\sum_{i=1}^{\infty} f(i) = \int_{0}^{\infty} f(i)\,di - \frac{f(0)}{2} + 2\sum_{s=1}^{\infty}\int_{0}^{\infty} f(i)\cos(2\pi s i)\,di \tag{2.1}$$

olarak bilinen Poisson toplam formülü ile hesaplanabilir. Burada ilk terim yığın, ikinci terim sıfır düzeltmesi, üçüncü terim ise süreksizlik düzeltme terimini temsil etmektedir. Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik gibi büyüklükleri tanımlamak için ilerleyen bölümlerde ihtiyaç duyulan parçacık akısının genel formu, durulma zamanı yaklaşımı altında verilmiştir. Bu bağlamda çarpışma frekansları ve dolayısıyla durulma zamanı, asimptotik limitler olan balistik ve hidrodinamik rejim koşulları altında ayrı ayrı verilmiştir. Ayrıca balistik rejim için durulma zamanı, yaklaşık ve yüksek doğruluklu olmak üzere iki ayrı bağıntı yardımıyla tanımlanmıştır. Son olarak, tez çalışmasında ele alınan Seebeck etkisi ve elektriksel iletkenlik ile güç faktörü termoelektrik ve termoölçek etkiler için ayrı ayrı incelenmiş ve bir termoölçek ekleminde indüklenen olası gerilim değerleri de sunulmuştur.

2.1 Kuantum Dejenerasyon ve Kuantum Ölçek Etkiler

2.1.1 Kuantum dejenerasyonu

Ölçüleri sırasıyla L_1, L_2 ve L_3 olan dikdörtgen bir yapıda tutuklanmış N sayıdaki parçacık ele alındığında; kuantum dejenerasyon açısından parçacıklar arası ortalama mesafenin ($\bar{d}$) parçacıklara eşlik eden en olası de Broglie dalga boyuna ($\tilde{\lambda}$) göre büyüklüğü önem taşımaktadır. Zira $\bar{d} >> \tilde{\lambda}$ koşulunun sağlandığı durumlarda parçacığın dalga karakteri ve dolayısıyla kuantum dejenerasyon ihmal edilebilir hale gelerek parçacıklar Maxwell-Boltzmann (MB) istatistiğine uygun şekilde davranır. Diğer koşullarda ise ortalama mesafe, dalga boyuna yaklaştıkça kuantum dejenerasyon artan bir şekilde önem kazanır ve parçacıklar özelliklerine bağlı olarak Fermi-Dirac (FD) ya da Bose-Einstein (BE) istatistiğine uyarlar. Parçacıklar arası ortalama mesafe ($\bar{d}$), yoğunluğun küp köküyle ters orantılıdır. En olası de Broglie dalga boyu ($\tilde{\lambda}$) ise, sıcaklığın ise kareköküyle ters orantılıdır. Böylece kuantum dejenerasyonun önemsiz olduğu koşullar yüksek sıcaklık ya da düşük yoğunluk koşullarıdır. Bunun tersi koşullarda kuantum dejenerasyon önem kazanır ve bu nedenle hesaplamalarda göz önüne alınması gerekir.

Kuantum tutuklama parametresi ya da kısaca tutuklama parametresi (confinement parameter) olarak adlandırılan büyüklük, dikdörtgen bir yapı için

$$\alpha_1 = \frac{\tilde{\lambda}}{2L_1},\ \alpha_2 = \frac{\tilde{\lambda}}{2L_2},\ \alpha_3 = \frac{\tilde{\lambda}}{2L_3} \tag{2.2}$$

olarak tanımlanır. Burada $\tilde{\lambda} = h \Big/ \sqrt{2m^* k_b T}$ olup h Planck sabitini, m^* etkin parçacık kütlesini, k_b Bolztmann sabitini ve T ise sıcaklığı temsil etmektedir. Sabit sıcaklıktaki bir gaz için domen boyutları L_1, L_2, L_3 azaldıkça diğer bir deyişle tutuklanma arttıkça α değerlerinin artacağı (2.2)'den kolayca görülmektedir. Tez çalışması çerçevesinde tutuklama parametrelerinin değişim aralığı $0 \le \alpha \le 1$ olarak seçilmiştir. $\alpha = 1$ değeri 300 K de bulunan serbest elektron gazı için ilgili yönde 3.8 nm'lik domen uzunluğuna karşılık gelmektedir. FD istatistiği ele alınarak parçacık sayısı

$$N = \sum_{\{i_1, i_2, i_3\}=1}^{\infty} \frac{\gamma_s}{\exp\left[-\Lambda + \tilde{\varepsilon}\right] + 1} \tag{2.3}$$

şeklinde tanımlanır. Burada, γ_s spin serbestlik derecesi olup değeri $\gamma_s = 2$ dir. Öte yandan μ kimyasal potansiyeli boyutsuz olarak $\Lambda = \mu / k_b T$ şeklinde tanımlanmıştır. Parçacıkların öteleme kinetik enerjileri parabolik dispersiyon bağıntısı yaklaşımı altında, Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen enerji özdeğerleri kullanılarak,

$$\varepsilon_{i_1,i_2,i_3} = \frac{h^2}{8m^*}\left[\left(\frac{i_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{i_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{i_3}{L_3}\right)^2\right] \tag{2.4}$$

olarak belirlenir ve gerekli dönüşüm basamakları sonucunda

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{i_1,i_2,i_3}}{k_b T} = (\alpha_1 i_1)^2 + (\alpha_2 i_2)^2 + (\alpha_3 i_3)^2 \qquad \{i_1, i_2, i_3\} = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.5}$$

boyutsuz formunda tutuklama parametreleri cinsinden elde edilir. Sonuçları analiz etmeyi kolaylaştırması açısından gerek fizik gerekse mühendislik hesaplamalarında boyutsuz büyüklükler ile çalışmak yaygın bir uygulamadır. Bu bağlamda boyutsuz parçacık yoğunluğu ifadesini belirlemek amacıyla gaz yoğunluğu, boyutları termal de Broglie dalga boyuna ($\lambda_{th} = \tilde{\lambda}/\sqrt{\pi}$) sahip bir kübik hacimdeki tekil parçacığın yoğunluğu olarak tanımlanan kuantum yoğunluğuna (n_q) bölünerek (2.3) ifadesi yardımıyla,

$$\tilde{n} = \frac{n}{n_q} = \frac{8\alpha_1\alpha_2\alpha_3}{\pi^{3/2}} \sum_{i_1=1}^{\infty}\sum_{i_2=1}^{\infty}\sum_{i_3=1}^{\infty} \frac{\gamma_s}{\exp\left[-\Lambda + (\alpha_1 i_1)^2 + (\alpha_2 i_2)^2 + (\alpha_3 i_3)^2\right] + 1} \tag{2.6}$$

olarak boyutsuzlaştırılır. Domen boyutlarının ortalama de Broglie dalga boyundan çok büyük olduğu makro ölçekte, $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\} \to 0$ koşulu sağlanacağından verilen bir Λ ve sıcaklık değeri için yoğunluk değeri; süreklilik yaklaşımı altında sonsuz toplamlar integraller ile yer değiştirilerek ihmal edilebilir bir hatayla boyutsuz

$$\tilde{n} = -\gamma_s Li_{3/2}\left[-e^{\Lambda}\right] \tag{2.7}$$

şeklinde analitik olarak hesaplanabilir. Burada Li_n, argümanı $-\exp(\Lambda)$ olan n. dereceden Polilogaritma fonksiyonu olup en genel haliyle $Li_n\left[-e^{\Lambda}\right]$ olarak ifade edilir. Verilen bir yoğunluk ve sıcaklık değeri için Λ değeri ise (2.7)'den ters çözüm yöntemiyle sayısal olarak

hesaplanabilir. (2.6) da verilen yoğunluk ve kimyasal potansiyel arasındaki ilişki parabolik dispersiyon bağıntısı göz önüne alınarak türetilmiştir. Lineer dispersiyon bağıntısı kullanıldığında bu tezde elde edilen tüm sonuçlar da beklenileceği üzere değişiklik gösterecektir.

2.1.2 Kuantum ölçek etkileri

Kuantum ölçek etkiler, parçacıkları barındıran yapının ölçüleri ile parçacıkların en olası de Broglie dalga boyunun büyüklük sıralamasına bağlıdır. Ölçek etkilerinin önemini temsil eden tutuklama parametreleri bire yakın değerler aldığında (2.6) ifadesindeki sonsuz toplamların hesabında Poisson toplam formülünün ilk terimi yeterli doğrulukta sonuç veremediğinden ancak ilk iki terimi kullanılarak doğru bir biçimde hesaplanabilir. İkinci terim aslında sonlu ölçülerdeki bir yapıda hapsedilmiş parçacıkların momentum özdeğerlerinin en düşük değerinin sıfir olamamasından kaynaklanır. İntegral yaklaşımda integralin alt sınırı sıfir değerinden başladığı için parçacıkların tutuklandığı yapının yüzeylerine paralel momentum modları varmış gibi hatalı bir katkı barındırır. Poisson toplam formülünün ikinci terimi bu hatalı katkıların ortadan kaldırılmasını sağlar ve kuantum ölçek etkilerinin de kökenini oluşturur. Bu çerçevede kimyasal potansiyelin yoğunluk ve sıcaklığa bağımlılığı için de (2.7) ifadesi yerine kuantum ölçek etkilerini göz önüne alan

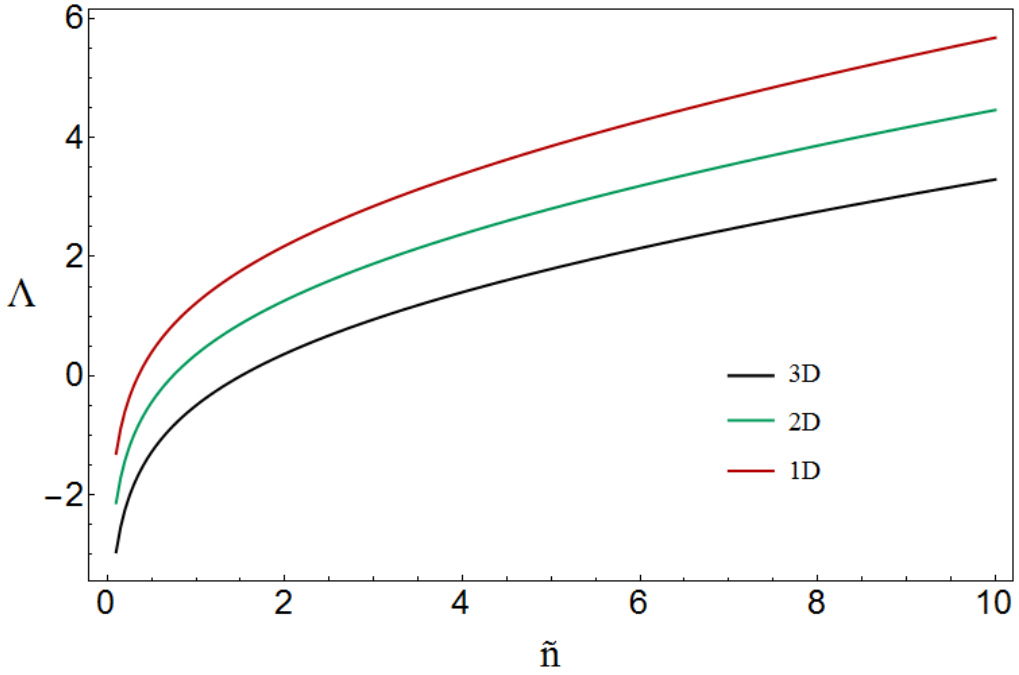
$$\tilde{n} = \gamma_s \left[-Li_{3/2} - \frac{(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)}{\sqrt{\pi}} Li_1 + \frac{(\alpha_1\alpha_2+\alpha_2\alpha_3+\alpha_1\alpha_3)}{\pi} Li_{1/2} - \frac{(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)}{\pi^{3/2}} Li_0 \right] \qquad (2.8)$$

analitik ifadesi elde edilir. (2.8)'de verilen analitik bağıntı kullanılarak belirli tutuklama koşulları için kimyasal potansiyelin yoğunluğa bağlı değişimi boyutsuz büyüklükler cinsinden Şekil 2.1'de verilmiştir. 3D, 2D, 1D ve 0D tutuklama koşullarına karşılık gelen tutuklama parametrelerin değerleri Çizelge 2.1 de verilmiştir. Tez kapsamında yapılan hesaplamalarda ilgili tutuklanmış yapılar için bu çizelgedeki $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$ set değerleri kullanılmıştır.

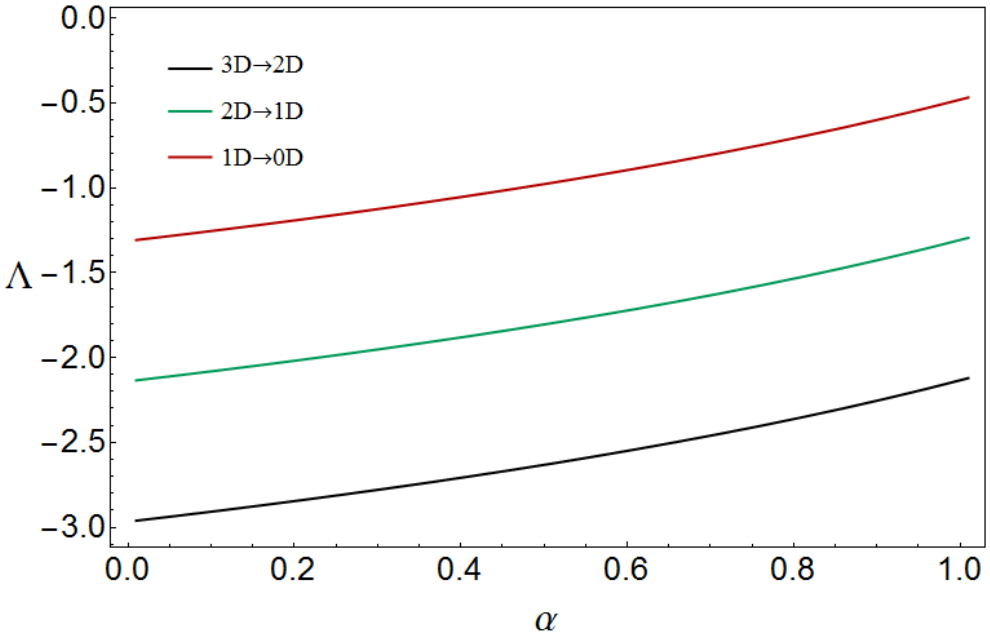
Çizelge 2.1 : Farklı domen boyutlarına karşılık gelen tutuklama parametreleri.

Domen boyutu	α_1	α_2	α_3
3D	0.01	0.01	0.01
2D	0.01	0.01	1
1D	0.01	1	1
0D	1	1	1

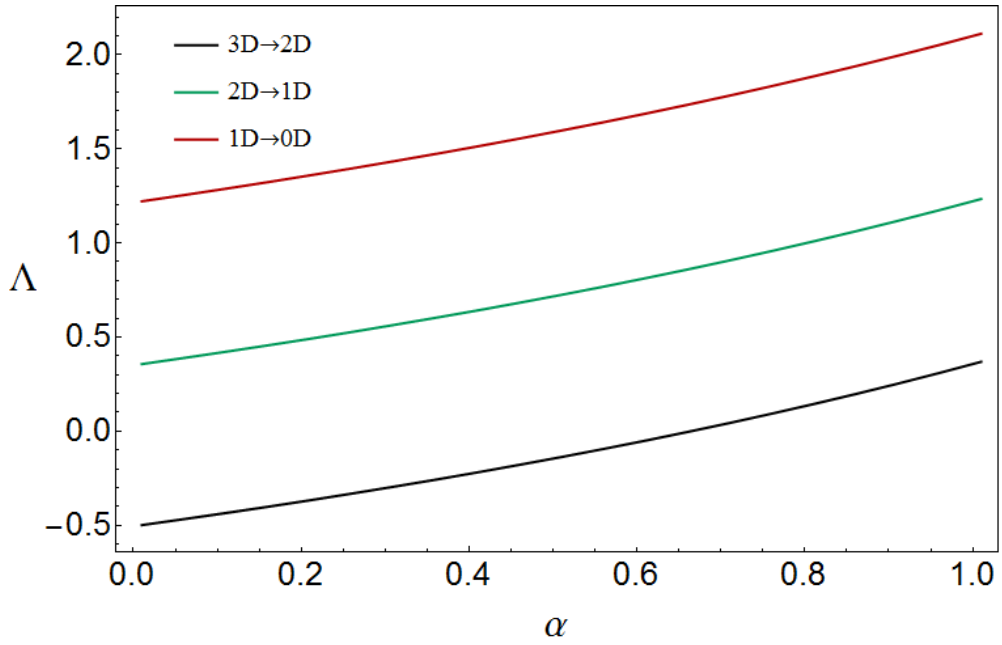
Kimyasal potansiyel üzerindeki kuantum ölçek etkiler ise iki farklı yoğunluk değerleri için Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bekleneceği üzere kimyasal potansiyelin tutuklama parametresi ile değişimi düşük ve yüksek yoğunluk koşullarında benzer olmakla beraber yüksek yoğunluk koşullarında kimyasal potansiyelin değeri pozitif değerlere doğru ötelenmektedir.



Şekil 2.1 : Farklı tutuklama koşulları için boyutsuz kimyasal potansiyelin boyutsuz yoğunlukla değişimi.

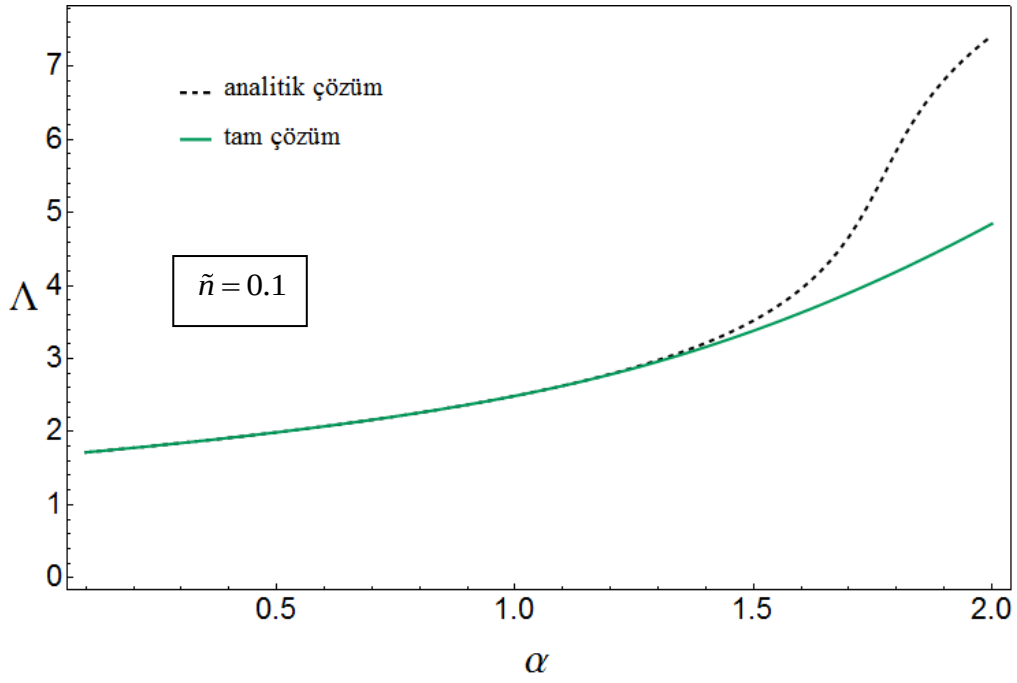


Şekil 2.2 : $\tilde{n} = 0.1$ için boyutsuz kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimi.

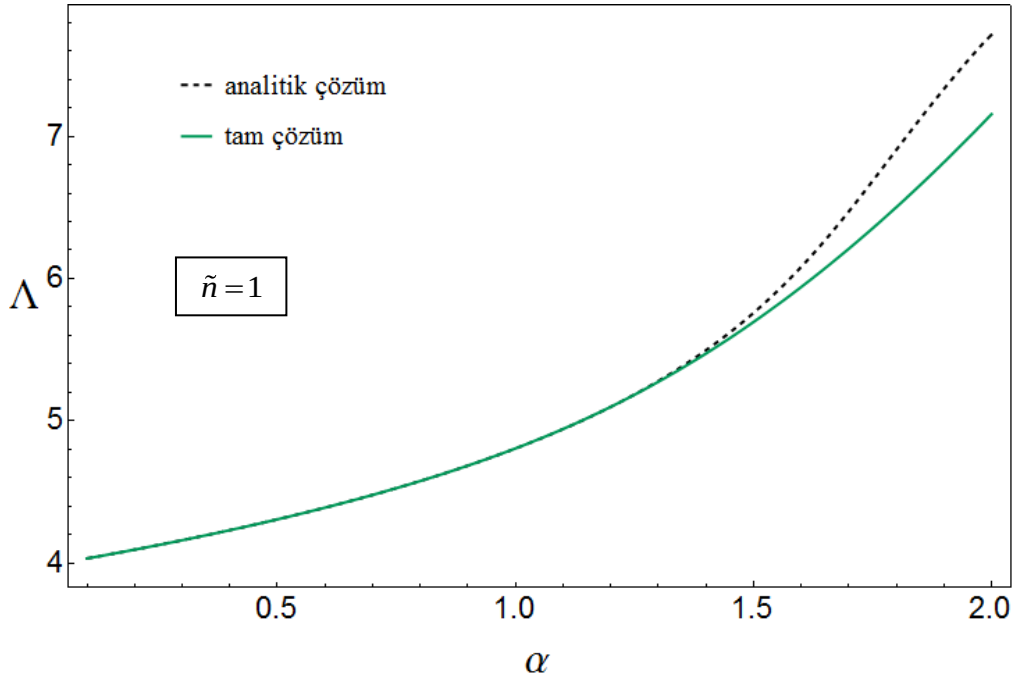


Şekil 2.3 : $\tilde{n}=1$ için boyutsuz kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimi.

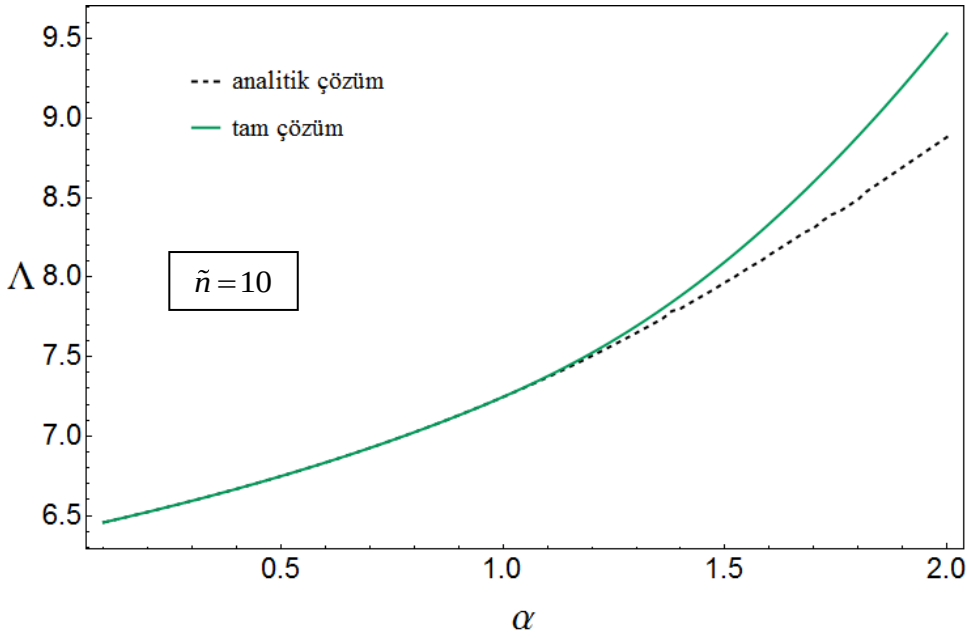
Poisson toplam formülünün çoğu zaman analitik çözümü mümkün kılan ilk iki terimi ile yapılan hesaplamaların yeterliliğinin ve güvenilirliğinin incelenmesi amacıyla iki doğrultuda tutuklanma durumu göz önüne alınarak doğrudan sayısal toplamlara dayanan tam çözüm ile Poission formülünün ilk iki terimi ile elde edilen analitik çözümler karşılaştırılmıştır. Bu çerçevede (2.6)'daki toplam ifadesi ile yine bu ifadenin Poisson toplam formülünün ilk iki terimi yardımıyla bulunan değerin tutuklama parametresi ile değişimi incelenmiştir. Poisson ifadesinin ilk iki teriminden elde edilen analitik ifadelerin sonuçlarının tam çözümlerden farklılaşmasına bakarak analitik ifadelerin güvenilirlik sınırı için en yüksek tutuklama değeri, $\alpha_{\max}$, belirlenmiştir. Bir boyuta tutuklanmış bir sistemde boyutsuz kimyasal potansiyelin analitik ve tam çözümleri içeren tutuklama parametresine bağlı değişimi düşük, orta ve yüksek yoğunluk değerleri için sırasıyla Şekil 2.4, 2.5 ve 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : $\tilde{n} = 0.1$ için boyutsuz kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimlerinin analitik ve tam çözüm için karşılaştırması.



Şekil 2.5 : $\tilde{n} = 1$ için boyutsuz kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimlerinin analitik ve tam çözüm için karşılaştırması.



Şekil 2.6 : $\tilde{n}=10$ için boyutsuz kimyasal potansiyelin tutuklamaya bağlı değişimlerinin analitik ve tam çözüm için karşılaştırması.

Bu bağlamda farklı yoğunluk koşulları altında tutuklama parametrelerinin $\alpha=1$'e kadarki değerleri için analitik çözümlerin hatalarının %0.01'in altında olduğu görülmektedir. Bu sebeple tez kapsamında tutuklama parametrelerin değişim aralığı $0\le\alpha\le1$olarak seçilmiştir. $\alpha>1$ değerleri için tam çözümden sapmanın başlaması nedeniyle bu ölçekteki tutuklama koşulları için Poisson toplam formülünün ilk iki teriminin uygulandığı analitik ifadeler yerine sonsuz toplamları içeren tam ifadelerin sayısal yöntemlerle hesaplanması daha uygun olacaktır.

2.2 Durulma Zamanı Yaklaşımı Altında Balistik Rejimde Parçacık Akısı

Genel olarak transport büyüklüklerin ilgili akı ve zayıf sürücü kuvvetler arasındaki doğrusal bağlantıyı veren katsayılar olduğu bilinmektedir. Tez kapsamında ele alınan Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik büyüklükleri için gerekli olan parçacık akısı,

$$J_N=\sum_{-\infty}^{\infty}v_r f \tag{2.9}$$

olarak tanımlıdır. Burada v_r parçacıkların r yönündeki hızını f ise dağılım fonksiyonunu temsil etmektedir. Kimyasal potansiyel, enerji ve sıcaklık gibi kontrol değişkenlerinin konum ve zaman bağımlılığı durumunda dağılım fonksiyonunda denge durumundan sapma meydana gelir. Bu kontrol değişkenlerinin gradyenlerinin

zayıf olması durumunda yol açtıkları akılar ile aralarında doğrusal bir ilişkinin olduğunu kabul edilerek durulma zamanı yaklaşımı altında dağılım fonksiyonu

$$f = f_o - \tau \frac{df_o}{dt} \tag{2.10}$$

şeklinde verilir. Burada, f_o denge dağılım fonksiyonu olup τ ise belirli hızdaki bir parçacığın ardışık iki çarpışması arasında geçen ortalama süre olarak tanımlanan durulma zamanıdır. (2.10) ifadesinin en sağında yer alan denge dağılım fonksiyonunun zamana bağlı tam türevi kontrol değişkenleri göz önüne alınarak

$$\frac{df_o}{dt} = \frac{\partial f_o}{\partial t} + v_r \left(\frac{\partial f_o}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x_r} + \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_r} + \frac{\partial f_o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_r} \right) \tag{2.11}$$

biçiminde ifade edilir. Burada parçacığın enerjisi ε olup x_r konum vektörünün r yönündeki bileşenidir. (2.11) eşitliğinin sağ tarafında yer alan kontrol değişkenlerinin gradyenleri kullanılarak,

$$F_r^{\mu} = -\frac{\partial \mu}{\partial x_r} \tag{2.12a}$$

$$F_r^{\varphi} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_r} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_r} \tag{2.12b}$$

$$F_r^{T} = -k_b \frac{\partial T}{\partial x_r} \tag{2.12c}$$

olarak sırasıyla kimyasal potansiyel, dış potansiyel ve sıcaklık gradyenlerinden kaynaklanan sürücü kuvvetler olarak tanımlanır. İlgili sürücü kuvvetler ve (2.11) ifadesi kullanılarak duraylı durum için denge dışı dağılım fonksiyonu

$$f = f_o + \tau v_r \left(\frac{\partial f_o}{\partial \mu} F_r^{\mu} - \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} F_r^{\varphi} + \frac{1}{k_b} \frac{\partial f_o}{\partial T} F_r^{T} \right) \tag{2.13}$$

şeklinde ifade edilir. Bu aşamada parçacık akısını belirlemek amacıyla (2.13) ifadesinde yer alan durulma zamanı için parçacık duvar etkileşmelerinin baskın olduğu balistik rejimde bileşke ve bileşen tabanlı iki farklı yaklaşım aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\tau = \frac{L_g}{|\mathbf{v}|} \quad , \quad L_g << l_o \tag{2.14a}$$

$$\tau = \left(\frac{v_1}{L_1} + \frac{v_2}{L_2} + \frac{v_3}{L_3} \right)^{-1} \quad , \quad \{L_1, L_2, L_3\} << l_o \tag{2.14b}$$

Burada L_g domen boyutları ele alınarak $L_g^{-1} = L_1^{-1} + L_2^{-1} + L_3^{-1}$ bağıntısıyla hesaplanan ortalama karakteristik domen ölçüsü; l_o ise parçacık-parçacık çarpışmaları için ortalama serbest yoldur. $\mathbf{v} = v_1\mathbf{i} + v_2\mathbf{j} + v_3\mathbf{k}$ bileşke hızıyla hareket eden parçacıklar göz önüne alındığında $L_g << l_o$ veya $\{L_1, L_2, L_3\} << l_o$ koşulları balistik rejimi temsil etmektedir. Ancak (2.14a)'da yapılan bileşke hız tabanlı τ hesabında parçacıkların transport yönüne bakılmaksızın domen boyutları üzerinden alınan bir ortalama uzunluk ve hız vektörünün bileşkesi hesaba katıldığı için özellikle güçlü tutuklanmış sistemler için durulma zamanının gerçek değerinden anlamlı sapmalar görülecektir. Bu bağlamda (2.14b)'deki gibi parçacığın her bir yöndeki hız bileşenini o yöndeki domen boyutuna bölerek hesaplanan durulma zamanı gerçeği daha doğru temsil ettiğinden daha doğru sonuçlar verecektir. Bununla birlikte tezi ileri aşamalarında da görüleceği gibi bileşke model analitik çözümlerin eldesini mümkün kılarken bileşen modeli daha hassas sonuç verebilmekle beraber analitik çözüme izin vermeyen ifadeler sunmaktadır.

(2.14a) ve (2.14b) ifadeleri (2.13)'teki dağılım fonksiyonunda yerine yazılarak FD için denge dışı parçacık akısı

$$J_r^N = \frac{1}{V} \frac{L_g}{k_b T} \sum_{i_1=-\infty}^{\infty} \sum_{i_2=-\infty}^{\infty} \sum_{i_3=-\infty}^{\infty} \frac{v_r^2}{|\mathbf{v}|} \left(F_r^{\Phi T} + \frac{\varepsilon}{k_b T} F_r^T \right) \frac{e^w}{\left(e^w + 1\right)^2} \tag{2.15a}$$

$$J_r^N = \frac{1}{V} \frac{1}{k_b T} \sum_{i_1=-\infty}^{\infty} \sum_{i_2=-\infty}^{\infty} \sum_{i_3=-\infty}^{\infty} \frac{v_r^2}{\left(\frac{v_1}{L_1} + \frac{v_2}{L_2} + \frac{v_3}{L_3} \right)} \left(F_r^{\Phi T} + \frac{\varepsilon}{k_b T} F_r^T \right) \frac{e^w}{\left(e^w + 1\right)^2} \tag{2.15b}$$

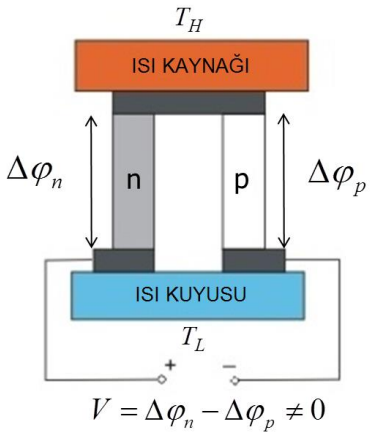
olarak bileşke ve bileşen tabanlı yaklaşımlarla belirlenir. Burada, $F_r^{\Phi T} = F_r^{\Phi} - \Lambda F_r^T$ olup $F_r^{\Phi} = F_r^{\varphi} + F_r^{\mu}$ ise elektrokimyasal sürücü kuvvettir. İlerleyen bölümlerde sonsuz

toplamları içeren fonksiyonlar tanımlanarak, parçacık akıları daha sade bir biçimde ifade edilecektir.

Durulma zamanı yaklaşımının geçerliliğini incelemek amacıyla ikinci Heisenberg belirsizlik ilkesinde zaman farkı için çarpışma zamanı enerji farkı için ise yaklaşık $k_b T$ alındığında, $\tau > \hbar / k_b T$ olduğu, eşitsizliğin her iki tarafını ortalama parçacık hızıyla çarparak ortalama serbest yolun ise $l > \lambda_{tr}$ koşulunu sağlaması gerektiği görülür [51]. İlk eşitsizlik; tutuklama parametresi bir değerinin altında kaldığında güvenle sağlanır. Yarıiletken malzemelerde elektronların ortalama serbest yolları termal de Broglie dalga boylarından genellikle büyük olduğu için de ikinci eşitsizlik sağlandığından tez kapsamında kullanılan durulma zamanı yaklaşımı altında yapılan türetimler geçerliliğini korumaktadır.

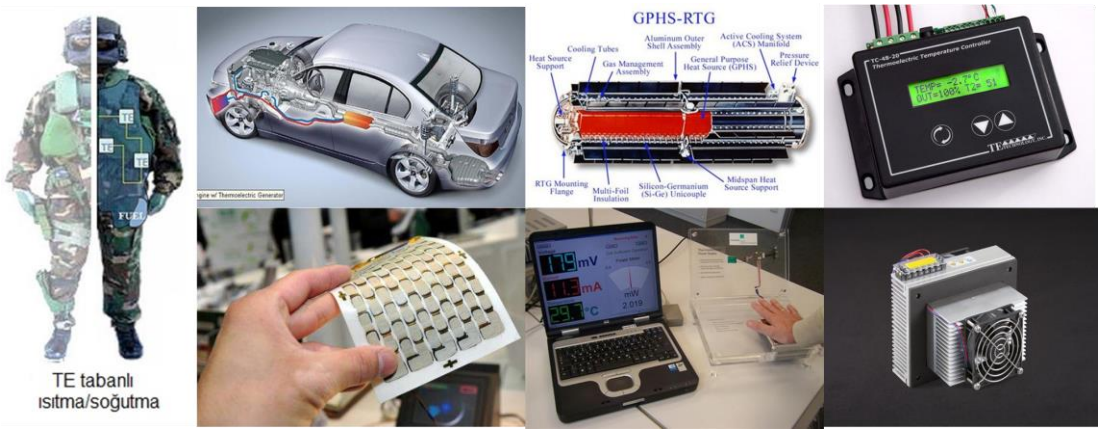
2.3 Termoelektrik ve Termoölçek Etkiler

Giriş bölümünde bahsedildiği gibi termoelektrik Seebeck etkisi elektriksel özellikleri iki farklı malzeme bir eklem halinde birleştirilip aynı sıcaklık gradyenine maruz bırakıldığında sıcaklık farkıyla orantılı olarak elektriksel gerilim çıkışı elde edilir. Açık devre gerilim koşulunda Fermi enerji seviyesini aşan yük taşıyıcılarının ortalama enerjisinin bir ölçüsü olan Seebeck katsayısı, elektriksel potansiyel gradyenin kendisini oluşturan dik yöndeki sıcaklık gradyenine oranı şeklinde tanımlanır. Elektronların enerjisinin Fermi seviyesinden farkları, parçacıklar tarafından taşınan ısı ile ilişkili olduğundan iki malzemenin Seebeck katsayılarının farkı, birim elektron başına entropiler arasındaki fark olarak da tanımlanabilir. Her malzeme için farklı değere sahip Seebeck katsayıları arasındaki fark büyüdükçe termoelektrik eklemdeki çıkış gerilimi de bekleneceği gibi daha yüksek değerler alır. Şekil 2.7'de p ve n tipi malzemeler içeren bir termoelektrik eklem şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.7 : Termoelektrik eklem.

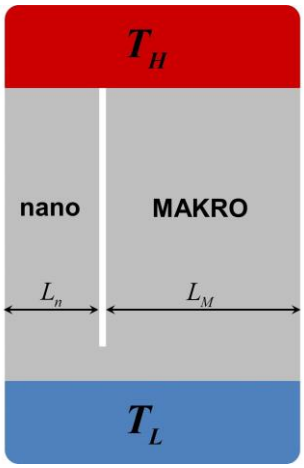
Termoelektrik cihazların performansını etkileyen tek unsur Seebeck katsayısı değildir. $ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e + \kappa_L} T$ biçiminde tanımlanan figure of merit büyüklüğü termoelektrik cihazların verimleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu çerçevede Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliği yüksek, elektronik ve kafes (lattice) ısıl iletkenliği (κ_e ve κ_L) düşük malzemeden üretilen termoelektrik cihazların verimi artmaktadır. Atık ısı geri kazanımı konusunda kendine önemli bir yer edinen termoelektrik dönüştürücülerin sağlık, askeri, uzay teknolojileri, mobil sistemler gibi birçok uygulama alanı vardır. Düşük verimlerine rağmen özellikle termoelektrik soğutucular mühendislik tasarımı optimize edildiğinde bakım onarım gerektirmeyecek şekilde sürdürülebilir cihazlardır. Şekil 2.8'de bazı termoelektrik dönüştürücü uygulamalarından örnekler verilmiştir.



Şekil 2.8 : Termoelektrik uygulamalardan örnekler.

Termoölçek etki kavramı ise aynı tür malzemelerde yalnızca büyüklük farklılığı sebebiyle elektriksel özelliklerin değişmesi ve termoelektriğe benzer davranışların sergilenmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu kapsamda yığın bir malzeme ile aynı

malzemenin ölçüleri nanometre mertebesine indirilmiş (tutuklanmış) hali birleştirilerek oluşturulan ve Şekil 2.9'da gösterilen termoölçek eklemde aynı sıcaklık farkı altında bir elektriksel gerilim indüklenmektedir.



Şekil 2.9 : Termoölçek eklem.

Kullanılan malzemenin taşıyıcı yük yoğunluğuna göre çıkış gerilim değeri de farklılık göstermektedir. Zira termoölçek etkiler sadece sıcaklığa bağlı klasik ölçek etkiler ve tutuklamayla değişen kuantum ölçek etkiler olarak iki bileşene sahiptir. Daha sonraki bölümlerde sıcaklık ve dejenerasyona bağımlılığı incelenecek olan bu ölçek etkilerin gerilim indükleme davranışlarındaki değişim, toplam termoölçek etkisinde farklılığa sebep olmaktadır.

3. YARI İLETKENLERDE KUANTUM ÖLÇEK ETKİLERİ ALTINDA TERMOELEKTRİK BÜYÜKLÜKLER

Önceki bölümde parçacık akısı bileşke ve bileşen tabanlı olmak üzere iki farklı durulma zamanı yaklaşımı altında türetilerek sırasıyla (2.14a) ve (2.14b) ifadeleri ile verilmiştir. Bu bölümde her iki yaklaşım ile elde edilen parçacık akıları ve sürücü kuvvetlerin yardımıyla sırasıyla Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü kuantum ölçek etkileri göz önüne alınarak türetilmiştir. Söz konusu termoelektrik büyüklüklerin, sabit sıcaklıkta dejenerasyonun bir ölçüsü olan boyutsuz kimyasal potansiyele, farklı tutuklanmış yapılar için taşıyıcı yük yoğunluğuna ve farkı yoğunluklar için tutuklama parametresine bağımlılığı bileşke ve bileşen tabanlı durulma zamanı yaklaşımları ele alınarak ayrı ayrı incelenmiştir.

Ele alınan termoelektrik büyüklerin matematiksel ifadelerinin tam çözümleri sonsuz toplamlar içermektedir. Tam çözümler toplamların ancak sayısal olarak hesaplanması ile elde edilmiştir. Bu toplamların üst sınırı için, hesaplanan ilgili büyüklüğün toplamın üst sınır ile olan değişiminin 0.01%'nin altında kalacak kadar küçüldüğü bir değer seçilmiştir. Analitik sonuçlar ise sonsuz toplamlara Poisson toplam formülünün ilk iki terimi uygulanarak elde edilmiştir. Bu bağlamda bileşke tabanlı durulma zamanı altında elde edilen sonuçlar hem analitik hem tam çözümleri içermekte olup Seebeck katsayısı özelinde analitik ifadenin bağıl hatası analiz edilmiştir. Bileşen tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında verilen sonuçlar ise karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla bileşke tabanlı yaklaşım sonuçları ile birlikte sunulmuştur. Bununla birlikte, bileşen tabanlı yaklaşımla elde edilen Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü büyüklükleri bileşke tabanlı yaklaşımla elde edilen sonuçlara bölünerek bağıl termoelektrik büyüklüklerin dejenerasyon, taşıyıcı yük yoğunluğu ve tutuklama parametresine bağlı değişimleri de verilmiştir. Son olarak figure of merit tanımın payını oluşturan güç faktörünün boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı için maksimum değerine göre normalize edilen sonuçlar farklı tutuklanmış yapılar için sunulmuştur.

3.1 Bileşke Tabanlı Termoelektrik Büyüklükler Üzerine Kuantum Ölçek Etkiler

Bu alt bölümde; durulma zamanı için bileşke tabanlı model esas alınarak Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü türetilmiş ve bu büyüklükler üzerinde kuantum ölçek etkileri incelenmiştir. İlgili büyüklüklerin farklı tutuklama durumları için dejenerasyonun ölçütü olan boyutsuz kimyasal potansiyel farka bağlı değişimleri hesaplanarak sonsuz toplamları içeren tam çözüm modelinin sonuçları ile birlikte verilmiştir. Yalın kuantum ölçek etkilerini gözlemlemek amacıyla termoelektrik büyüklükler, tutuklamanın ihmal edildiği 3D durumundaki değerlerine bölünerek boyutsuzlaştırılmış ve bu değerlerin yoğunluk ve tutuklama parametresi bağımlılığı ayrı ayrı incelenmiştir.

3.1.1 Bileşke tabanlı Seebeck katsayısı üzerine kuantum ölçek etkiler

Net parçacık akısının sıfır olduğu koşulda elektrokimyasal potansiyel gradyenin sıcaklık gradyenine oranının ters işaretlisi olarak tanımlanan Seebeck katsayısı; sürücü kuvvetler cinsinden

$$S = -\frac{k_b}{q_e}\left(\frac{F_r^{\Phi}}{F_r^{T}}\right)_{J_r^N=0} \tag{3.1}$$

biçiminde ifade edilir. Burada q_e yük taşıyıcılarının elektriksel yük değeri olup elektron ya da deşikler için $1.6\text{x}10^{-19}$ C değerine sahiptir. Tez çalışması kapsamında parçacıkların transport yönü bekleneceği gibi sıcaklık gradyeninin tersi yönünde seçilmiştir. Balistik rejim koşulunda bileşke hız ve ortalama geometrik uzunluk ölçeği, L_g, kullanılarak (2.15a) ile verilen parçacık akısı; daha sade bir formda

$$J_r^N = \frac{L_g}{k_b T V}\left(\frac{2k_b T}{m}\right)^{1/2}\left(g_0 F_r^{\Phi T} + g_2 F_r^{T}\right) \tag{3.2}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada g_0 ve g_2 fonksiyonları bileşke hız modeli için genelleştirilmiş şekilde

$$g_a = \sum_{\{i_1,i_2,i_3\}=-\infty}^{\infty} \frac{\gamma_s f_0'(1-f_0')(\alpha_1 i_1)^2}{\left[(\alpha_1 i_1)^2 + (\alpha_2 i_2)^2 + (\alpha_3 i_3)^2\right]^{\frac{1-a}{2}}} \tag{3.3}$$

olarak, $\{i_1, i_2, i_3\} \neq 0$ değerleri için tanımlanır [52]. Burada, f_0', FD istatistiği için spin durumu başına denge dağılım fonksiyonu olup

$$f_0' = \frac{f_0}{\gamma_s} = \frac{1}{\exp\left[-\Lambda + (\alpha_1 i_1)^2 + (\alpha_2 i_2)^2 + (\alpha_3 i_3)^2\right] + 1} \tag{3.4}$$

biçimde yazılır. Bu çerçevede (3.2) de verilen parçacık akısı sıfıra eşitlendiğinde sürücü kuvvetlerin oranı

$$\left(\frac{F_1^{\Phi}}{F_1^{T}}\right)_{J_1^N=0} = \Lambda - \frac{g_2}{g_0} \tag{3.5}$$

şeklini alır. Böylece Seebeck katsayısı (3.5) kullanılarak

$$S_g = \frac{k_b}{q_e}\left(\frac{g_2}{g_0} - \Lambda\right) \tag{3.6}$$

formunda elde edilir. (3.6) da bulunan g fonksiyonlarının hesaplanması için Poisson toplam formülü uygulandığında bileşke tabanlı Seebeck katsayısının analitik ifadesi, EK-A'da verilen matematiksel adımlar kullanılarak

$$S_g^A = \frac{k_b}{q_e}\left\{\frac{2Li_2}{Li_1}\left[\frac{1 - \dfrac{9\sqrt{\pi}(\alpha_2+\alpha_3)}{32}\dfrac{Li_{3/2}}{Li_2} + \dfrac{3(\alpha_2\alpha_3)}{4\pi}\dfrac{Li_1}{Li_2}}{1 - \dfrac{3\sqrt{\pi}(\alpha_2+\alpha_3)}{8}\dfrac{Li_{1/2}}{Li_1} + \dfrac{3(\alpha_2\alpha_3)}{2\pi}\dfrac{Li_0}{Li_1}}\right] - \Lambda\right\} \tag{3.7}$$

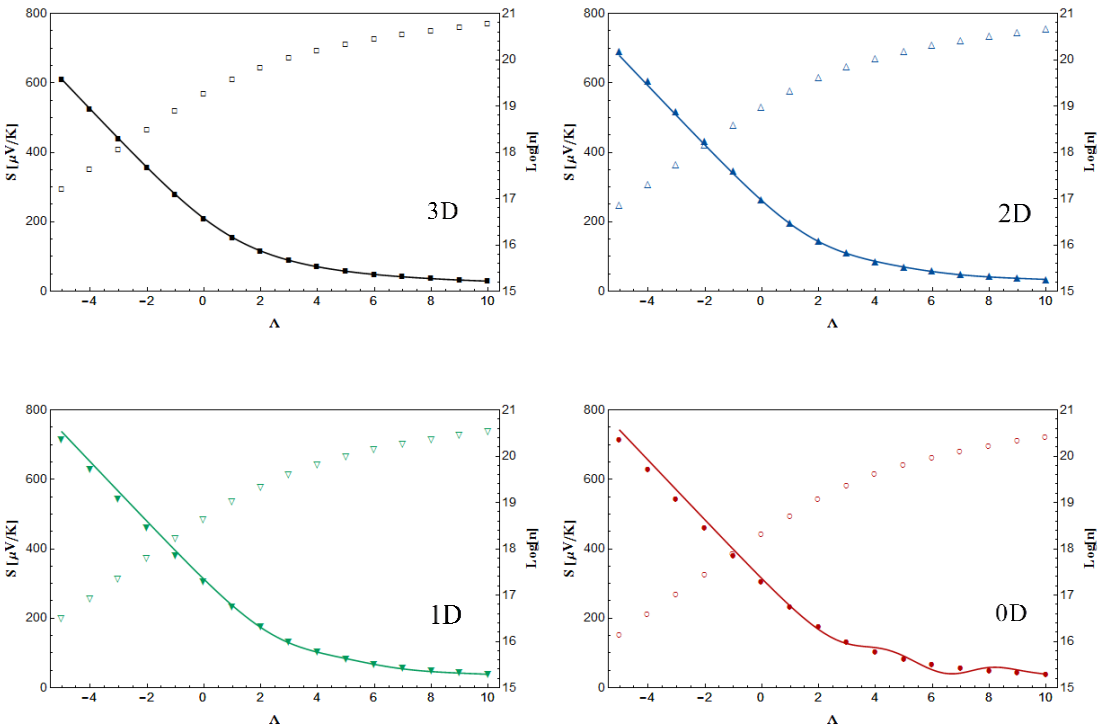
şeklinde elde edilir. Burada g indisi Seebeck katsayısının bileşke tabanlı g fonksiyonlarına göre hesaplandığını belirtmek amacıyla kullanılmıştır. Köşeli parantez içerisindeki ifadeler Seebeck katsayısı üzerinde kuantum ölçek etkilerini temsil eden düzeltme terimleridir. Türetimlerde sıcaklık gradyeni 1 yönünde seçilmiştir. Bu nedenle (3.3) ifadesinin payında yer alan $(\alpha_1 i_1)^2$ terimi sebebiyle Poisson toplam formülünün sıfır düzeltme teriminin katkısı 1 yönünde ortadan kalkmaktadır. Bu sebeple (3.7) ifadesi; kuantum ölçek etkilerini temsil eden düzeltme terimleri arasında α_1 terimini içermemektedir. Bu analitik ifade kullanılarak yapılan hesaplamalarda her bir yöndeki tutuklamanın şiddetini temsil eden α setleri daima

$(0,\alpha_2,\alpha_3)$ formunda seçilecektir. Yığın malzemeler için kuantum tutuklama tamamen ihmal edilebilir olduğundan, $\{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3\}\to 0$, (3.7) ifadesi sadeleşerek

$$S_g^{A,3D}=\frac{k_b}{q_e}\left(\frac{2Li_2}{Li_1}-\Lambda\right) \tag{3.8}$$

halini alır. Kuantum ölçek etkilerini de içeren ve (3.7) ifadesi ile verilen genelleştirilmiş Seebeck katsayını boyutsuzlaştırmak amacıyla (3.8) kullanılabilir. Böylece sadece kuantum ölçek etkilerinin katkısını incelemeye imkan sağlayan boyutsuz Seebeck katsayısı $\tilde{S}_g=S_g/S_g^{A,3D}$ formunda tanımlanır.

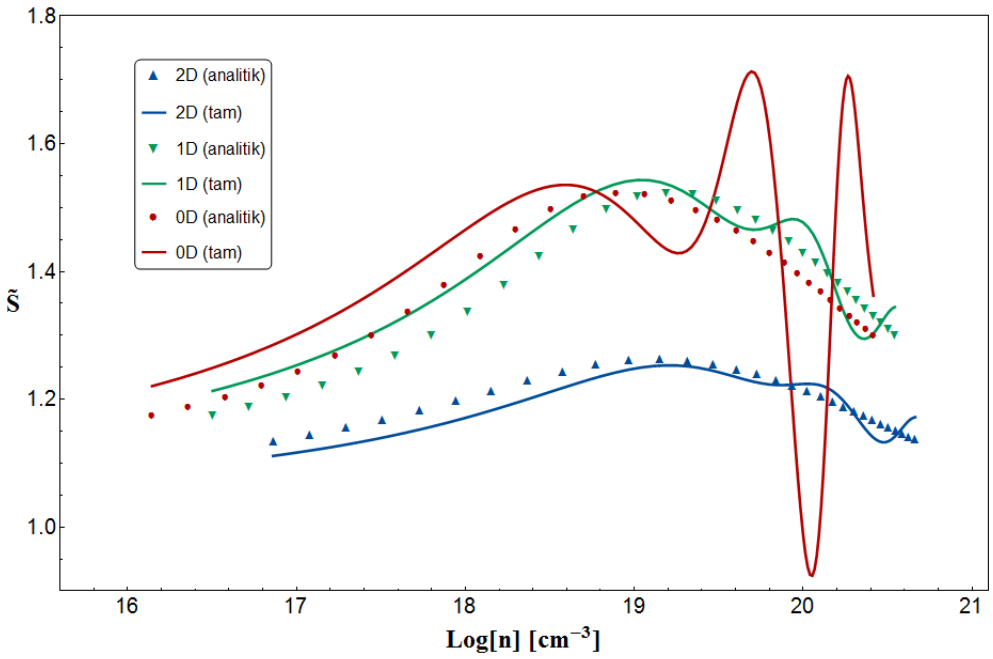
Seebeck katsayısı ve yük taşıyıcı yoğunluğunun dejenerasyonu temsil eden boyutsuz kimyasal potansiyele bağımlığı yığın malzeme (3D) ile farklı yönlerde giderek artan tutuklanma durumları (2D, 1D, 0D) için Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumları için electron gazına ait Seebeck katsayısı ve taşıyıcı yük yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

Burada eğriler ile gösterilen değişim Seebeck katsayısının (3.6) ile belirtilen sonsuz toplamların sayısal sonuçlarını temsil etmekte olup tutuklanmanın olmadığı doğrultular için tutuklama parametreleri $\alpha=0.01$ olarak belirlenmiştir. İçi dolu

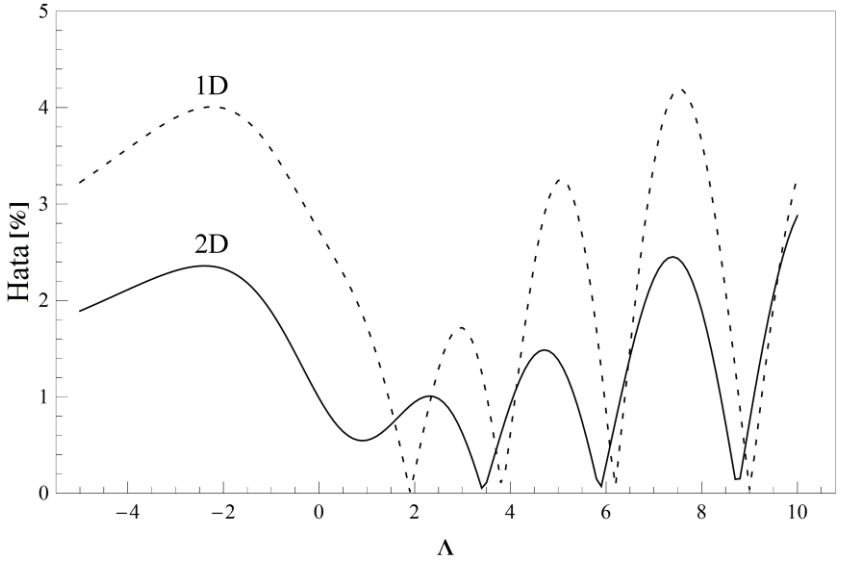
semboller ile temsil edilen değerler ise (3.7) de verilen analitik ifade sonuçlarıdır. Boşluklu semboller ise taşıyıcı yük yoğunluğunun kimyasal potansiyele bağlı değişimini (2.9) ifadesine göre göstermektedir. Bu çerçevede, Seebeck katsayısının bekleneceği üzere artan dejenerasyon ile azaldığı ve tam çözümler ile analitik çözümler arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Özellikle her üç yönde tutuklamanın olduğu 0D durumunda yüksek dejenere bölgede salınımlı davranışın ortaya çıktığı göze çarpmaktadır. Gerek salınımlı davranışı gerekse kuantum dejenere ve kuantum ölçek etkilerinin Seebeck katsayısı üzerine etkilerini daha belirgin analiz edebilmek amacıyla boyutsuz Seebeck katsayısının tutuklanmış domen durumları için yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi Şekil 3.2'de verilmiştir. Verilen bir yoğunluk değeri için Seebeck katsayısının eldesi için gerekli olan Λ değeri, sayısal olarak (2.9) ifadesinin ters çözümüyle hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 : Boyutsuz Seebeck katsayısının yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi.

Boyutlu ve boyutsuz Seebeck katsayısının yoğunluğa veya dejenerasyona bağlı sonuçları elde edilirken etkin elektron kütlesi için serbest elektronun kütlesi seçilmiş böylece her seçilen malzeme için değişen sonuçlar yerine sadece kuantum dejenerasyon ve sadece kuantum ölçek etkilerin analizine odaklanılmıştır. Öte yandan belirgin bir malzemenin seçimi sonucunda elektronun o malzemedeki etkin kütlesinin serbest kütlesinden farklı oluşu boyutsuz yani oransal olan bu sonuçları ve davranışları etkilememektedir. Zira (2.8) ile verilen boyutsuz parçacık yoğunluğu, kimyasal potansiyel ve tutuklama parametrelerinin fonksiyonudur. Dolayısıyla, etkin kütlenin

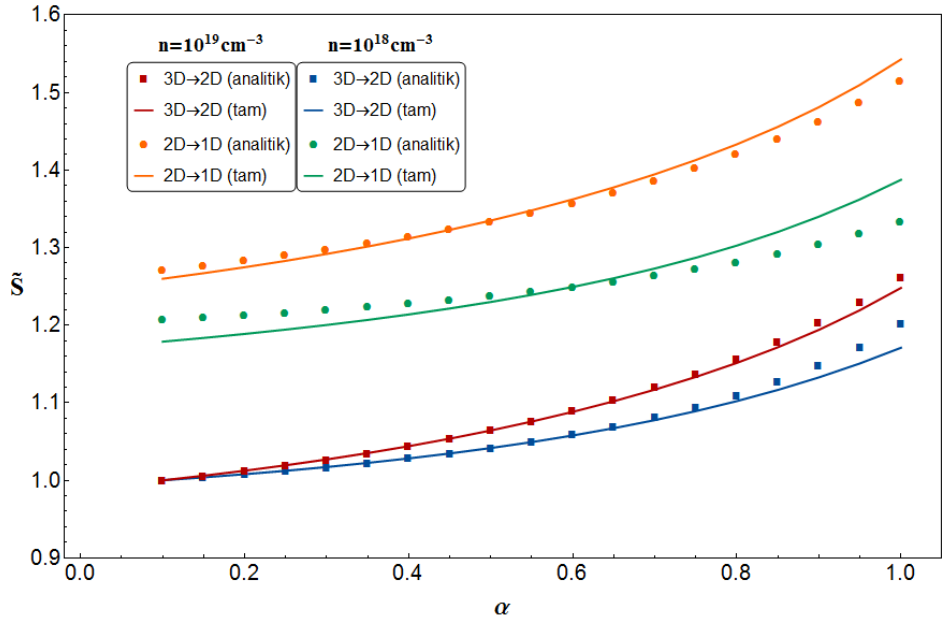
daha küçük veya daha büyük değerlerine karşılık gelen karakteristik uzunluk değeri değişirken belirli bir tutuklama parametresi ve kimyasal potansiyel değeri için taşıyıcı yük yoğunluğu etkin kütlenin değerinden bağımsızdır. Sabit bir α değeri için etkin kütlenin değişimi domen boyutlarının değişmesine neden olmaktadır. Termoelektrik cihazların yapısında kullanılan malzemelerin yük taşıyıcı yoğunlukları $10^{17} - 10^{20}$ cm^{-3} aralığında olduğundan Şekil 3.2'de parçacık yoğunluğu yatay eksende logaritmik ölçekte 16 – 21 aralığında verilmiştir. Burada Şekil 3.1'dekine benzer şekilde semboller analitik sonuçları eğriler ise tam çözümü temsil etmektedir. Bu bağlamda yüksek yoğunluk durumunda salınımlı davranış tam çözüm sonuçlarında gözlemlenirken; analitik sonuçlar, bu davranışın yalnızca ortalama değerlerini temsil edebilmektedir. Bununla birlikte tutuklanma arttıkça yığın malzemenin sahip olduğu Seebeck katsayısı değerinin üzerine çıkıldığı ve salınım genliğinin de önemli ölçüde arttığı görülmektedir. 2D ve 1D tutuklanma koşulları için analitik sonuçlar ile tam çözümlerin dejenerasyona bağlı bağıl hataları Şekil 3.3'te boyutsuz kimyasal potansiyele göre verilmiştir. Boyutsuz Seebeck katsayısına ait analitik ifadenin yönünde tutuklama parametresi içermemesi sebebiyle 0D sistemleri temsil edememektedir. Bu nedenle bağıl hata grafiğinde 0D koşulu ele alınmamıştır. Bununla birlikte, aynı yoğunluk aralığına karşılık gelen bağıl hataların maksimum değerleri 2D ve 1D tutuklaması için sırasıyla %3 ve %4 mertebesindedir.



Şekil 3.3 : Farklı tutuklama durumlarında Seebeck katsayısı için analitik sonuçların bağıl hatasının dejenerasyona bağlı değişimi.

Şekil 3.2 de gözlemlenen diğer bir sonuç ise her bir tutuklama durumu için belirli bir yük taşıyıcı yoğunluk değerine karşılık gelen maksimum boyutsuz Seebeck katsayısı

değerinin varlığıdır. Bu da malzeme üretiminde kontrol parametresi olan yük taşıyıcı yoğunluğunu Seebeck katsayısını maksimize edecek şekilde belirleme olanağı sağlamaktadır. Şekil 3.4 te boyutsuz Seebeck katsayısı değerlerinin tutuklamaya bağlı değişimi verilmiştir. Burada bir yönde tutuklama parametresi değiştirilip diğerleri sabit tutularak sırasıyla yığın malzemeden ince film (2D) sınıfındaki malzemeye, ince film malzemeden kuantum tel (1D) sınıfındaki malzemeye geçişe ait davranışlar gösterilmiştir. Burada sürekli eğri, $\tilde{S}$ değerinin boyutsal geçişleri ile ilgili tam çözümleri temsil ederken semboller analitik çözümlerin sonuçlarını temsil etmektedir. Tutuklama parametre setleri $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$; 3D den 2D ye geçişte $(0.01, 0.01, \alpha_3)$; 2D den 1D ye geçişte $(0.01, 1, \alpha_3)$ olarak seçilmiş α_3 değeri ise 0.01 ile 1 değeri arasında değiştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Boyutsuz Seebeck katsayısının farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Şekil 3.4'teki temel sonuçlardan biri de serbest elektron kütlesi ve 300 K sıcaklıkta yüksek tutuklama (1D) koşulu ele alındığında aynı malzeme için Seebeck katsayısında % 60 a varan bir yükselme olduğu görülmektedir. Bu da figue of merit değeri dolayısıyla termoelektrik cihazların verimi açısından çok önemli bir iyileştirme sağlamaktadır.

Termoelektrik dönüştürücülerin yapısında bulunan yarıiletken malzemelerden biri de PbTe dür. Bu çerçevede tez kapsamında ele anılan modelin deneysel verilerle uyumluluğunu karşılaştırmak amacıyla yığın ve ince film PbTe yapıdaki malzemenin

Seebeck katsayılarına ilişkin model öngörüleri deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu tez çalışmasında geliştirilen modelde ortalanmış tekil bir etkin kütle değeri kullanılmıştır. Bu değer ise modeli temsil eden (3.6)'dan elde edilen Seebeck katsayısının deneysel verilere göre bağıl hatasını minimize eden etkin kütle değeri olarak hesaplanmıştır. Belirli bir taşıyıcı yük yoğunluğu değeri sabit tutulup ortalanmış etkin kütle çakıştırma parametresi olarak seçilmiş ve yığın ile ince film için matematik modelin hata analizleri yapılmıştır. Çizelge 3.1'de ince film ve yığın haldeki PbTe malzeme için deneysel olarak elde edilen Seebeck katsayıları, tez çalışmasında ele alınan matematik model sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.1 : PbTe için Seebeck katsayısı üzerine analitik ve tam modelin deneysel veriler ile hata analizli karşılaştırılması.

Yapı	m^*/m_e	n $\left[10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}\right]$	$\lvert S_{lit}^{\exp}\rvert$ [μV/K]	$\lvert S\rvert$ [μV/K]	$\lvert S_a\rvert$ [μV/K]	Bağıl Hata [%] $\frac{(S-S_{lit}^{exp})}{S}$	Bağıl Hata [%] $\frac{(S_a-S_{lit}^{exp})}{S_a}$
İnce film (2.0 nm)	0.46	11.4	225.5	227.03	215.24	0.65	4.8
İnce film (5.3 nm)	0.46	7.26	180.3	180.64	185.43	0.16	2.76
Yığın	0.36	8.90	143.5	143.44	143.44	0.04	0.04
Yığın	0.36	13.0	118.5	118.48	118.48	0.02	0.02

Seebeck katsayılarının sırasıyla deneysel, tam çözüm ve analitik model değerlerini içeren Çizelge 3.1'in sağ kısmında matematik modelin bağıl hataları verilmiştir. Bu bağlamda yığın malzeme için tam çözüm ve analitik model çok yüksek doğrulukla deneysel değerleri öngörmekte, ince film koşulunda ise tam çözümü içeren modelin bağıl hatası %1'in altında kalmaktadır. Buna karşılık analitik modelin bağıl hatası artan tutuklamaya rağmen %5 i aşmamaktadır. Bu bağlamda herhangi bir yarıiletken malzeme için ortalanmış etkin kütle değeri deneysel veri yardımıyla bir kez belirlendikten sonra farklı sıcaklık, yoğunluk ve kalınlık koşulları için malzemeye ait Seebeck katsayısı söz konusu analitik model kullanılarak güvenle öngörülebilir, incelenebilir ve malzeme geliştirme çalışmaları için model yardımıyla en iyileme (optimizasyon) çalışmaları yapılabilir.

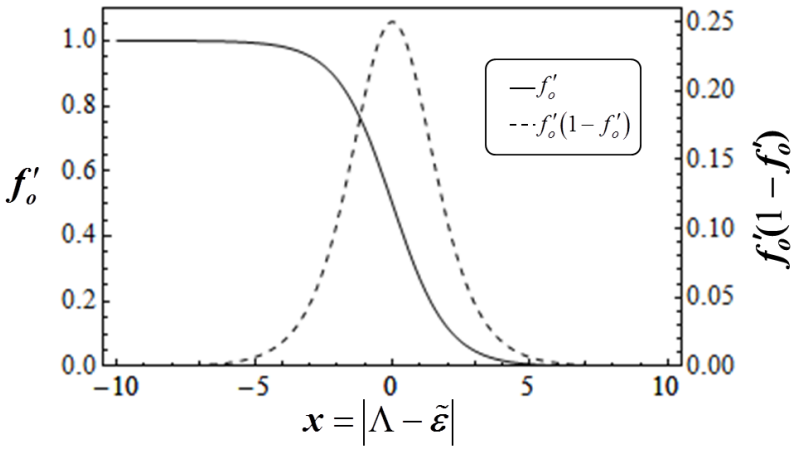
Seebeck katsayısı üzerine kuantum dejenere ve kuantum ölçek etkilerini irdelemek gerekirse; (3.3)'te yer alan $f_0'(1-f_0')$ terimi bir pencere fonksiyonu gibi çalışarak yalnızca Fermi seviyesi etrafındaki parçacıkların Seebeck katsayısı değerine katkı

sağlamalarına izin vermektedir. Artan kimyasal potansiyel, g fonksiyonlarının derecelerine bağlı olarak farklı oranlarda katkı sağlasa da g_2/g_o oranı yüksek yoğunluk seviyelerinde Λ değerine yakınsamaktadır. İlgili bu yakınsama hızı, tutuklama şiddetiyle ters orantılıdır. Diğer bir deyişle, Seebeck katsayısının artan dejenerasyonla sıfıra yaklaşması tutuklanmış domenlerde daha yavaştır.

Yığın malzemelere göre iyileşmenin açıkça görüldüğü Şekil 3.2'de gözlenen diğer bir sonuç, yüksek Λ bölgesinde artan dejenerasyon ve tutuklanmayla birlikte artan şiddette ortaya çıkan salınımsal davranışlardır. Bu davranışın fiziksel sebebi ise Fermi seviyesi civarındaki kuantum hallerini işgal eden parçacıkların sağladığı toplam katkının artan ve azalan bir şekilde salınımlı olmasıdır. Bununla birlikte toplam katkı sadece işgal edilen bu hallerin sayısına değil her bir halin katkısına da bağlıdır. Bu bağlamda bir kuantum halinin g fonksiyonuna olan toplam katkısında bir ağırlık faktörü görevi gören $f_0'(1-f_0')$ terimi her bir haldeki parçacık sayılarının varyansını temsil etmektedir. İlgili bu terim

$$f_0'(1-f_0') = \frac{1}{2+2\cosh(x)} \tag{3.9}$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada, $x = |\Lambda - \tilde{\varepsilon}|$ parçacıkların kimyasal potansiyel ve kinetik enerji farkını temsil etmektedir. (3.4)'te verilen denge dışı dağılım fonksiyonu ile (3.9)'da verilen varyans fonksiyonun enerjinin Fermi seviyesinden farkına bağlı değişimi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. $\Lambda = \tilde{\varepsilon}$ koşulunda diğer bir deyişle kuantum halleri Fermi yüzeyinde olduğunda (3.9) ifadesi en yüksek değeri olan 1/4 e ulaşmaktadır. Fermi yüzeyinden uzaklaştıkça üstel olarak azalan $f_0'(1-f_0')$ fonksiyonunun yarı maksimum yüksekliğine karşılık gelen nokta (3.9)'dan $x_{1/8} = \operatorname{arccosh}(3) \cong 1.76$ olarak bulunur.



Şekil 3.5 : f_0' FD dağılım fonksiyonu ve $f_0'(1-f_0')$ varyans fonksiyonu.

Buradan hareketle, kalınlığı $2x_{1/8}$ olan ve kuantum haller için ağırlık faktörü 1/8 ile 1/4 arasında değişen bir Fermi kabuğu tanımlanabilir. Daha genel olarak bir belirli bir ağırlık faktörüne karşılık gelen x_m değeri için Fermi kabuğu,

$$\Lambda - x_m \le (\alpha_1 i_1)^2 + (\alpha_2 i_2)^2 + (\alpha_3 i_3)^2 \le \Lambda + x_m \tag{3.9}$$

şeklinde tanımlanır. Burada $x_m = \operatorname{arccosh}\left[1/(2m)-1\right]$ olarak genelleştirilebilir. Artan tutuklanma ile birlikte Fermi kabuğu içindeki hallerin sayısı azaldığından bağıl standart sapma artmaktadır. Buna ek olarak, varyans fonksiyonunun Fermi kabuğu içindeki haller üzerinden toplamı, Seebeck katsayısındaki salınımsal davranışın doğasını anlamak için etkin bir araç görevi görmektedir. Bu çerçevede Fermi kabuğu içinde bulunan parçacık sayısının toplam bağıl standart sapmasının artan dejenerasyon ve tutuklanma ile şiddetlenmesi sebebiyle $f_0'(1-f_0')$ terimini içeren tüm transport büyüklüklerde kuantum dejenerasyon ve kuantum ölçek etkilerinin artışıyla salınımlı davranışlar ortaya çıkmaktadır.

3.1.2 Bileşke tabanlı elektriksel iletkenlik üzerine kuantum ölçek etkiler

Seebeck katsayısı gibi termoelektrik malzemelerinin güç faktörü teriminde bulunan diğer transport büyüklük elektriksel iletkenlik olup

$$\sigma = q_e^2 \frac{J_r^N}{F_r^\varphi} \tag{3.10}$$

biçiminde tanımlanır. (2.14a)'dan hareketle yalnızca elektriksel potansiyel gradyenin varlığı durumunda parçacık akısı balistik rejim için

$$J_1^N = \frac{F_1^{\varphi}}{\sqrt{2m^* k_b T}} \frac{L_g}{V} \sum_{\{i_1,i_2,i_3\}=-\infty}^{\infty} \left[\frac{(\alpha_1 i_1)^2}{\sqrt{(\alpha_1 i_1)^2 + (\alpha_2 i_2)^2 + (\alpha_3 i_3)^2}} \right] f_0'(1 - f_0') \tag{3.11}$$

olarak ifade edilir. $G = 2q_e^2/h$ kuantum iletkenlik olmak üzere bileşke tabanlı elektriksel iletkenlik (3.10) ve (3.11) kullanılarak

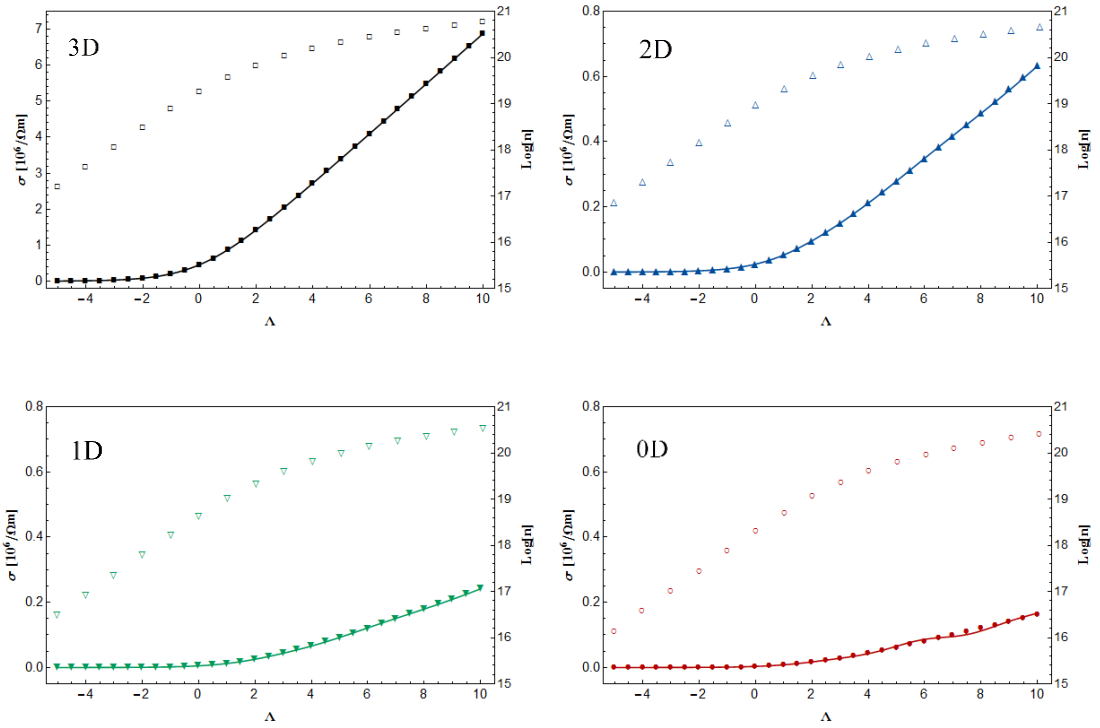
$$\sigma_g = \frac{4\alpha_1\alpha_2\alpha_3}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \frac{G}{\tilde{\lambda}} g_0 \tag{3.12}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada g indisi Seebeck katsayısının bileşke tabanlı g fonksiyonlarına göre hesaplandığını belirtmek amacıyla kullanılmıştır. Hatırlatma amacıyla; parçacıkların en olası de Broglie dalga boyu, $\tilde{\lambda} = h/\sqrt{2m^* k_b T}$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada g_0 fonksiyonunda bulunan sonsuz toplamlar Poisson toplam formülünün ilk iki terimi ile temsil edildiğinde bileşke tabanlı elektriksel iletkenliğin analitik ifadesi tutuklama parametreleri ve Polilogaritma fonksiyonu cinsinden

$$\sigma_g^A = -\frac{8\pi}{3(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)} \frac{G}{\tilde{\lambda}} Li_1 \left[1 - \frac{3\sqrt{\pi}(\alpha_2 + \alpha_3)}{8} \frac{Li_{1/2}}{Li_1} + \frac{3(\alpha_2\alpha_3)}{2\pi} \frac{Li_0}{Li_1} \right] \tag{3.13}$$

olarak elde edilir. Burada boyutsuz kimyasal potansiyele bağlı Polilogaritma fonksiyonları elektriksel iletkenliğin dejenerasyon ile ilişkisinden sorumluyken α_1, α_2 ve α_3 değerleri tutuklama şiddetine bağlı değişimi belirlemektedir.

Seebeck katsayısından farklı olarak elektriksel iletkenlik değerinde g fonksiyonlarının oranı değil kendisi bulunduğundan sonuçlar balistik ya da hidrodinamik rejime göre farklılık göstermektedir. Balistik rejim koşullarında artan taşıyıcı yük yoğunluğu ile Fermi seviyesi yükselir ve bu da $Li_1 = Li_1\left[-\exp(\Lambda)\right]$ fonksiyonunun değerinin artmasına yol açarak iletkenlik değerinin yükselmesine yol açar. Bu durum açık olarak Şekil 3.6'da görülmektedir. Şekilde bileşke tabanlı yaklaşımla hesaplanan balistik rejim elektriksel iletkenliğinin ve yük taşıyıcı yoğunluğunun 300 K sıcaklıkta 3D, 2D, 1D ve 0D durumlar için boyutsuz kimyasal potansiyel ile değişimi verilmiştir.

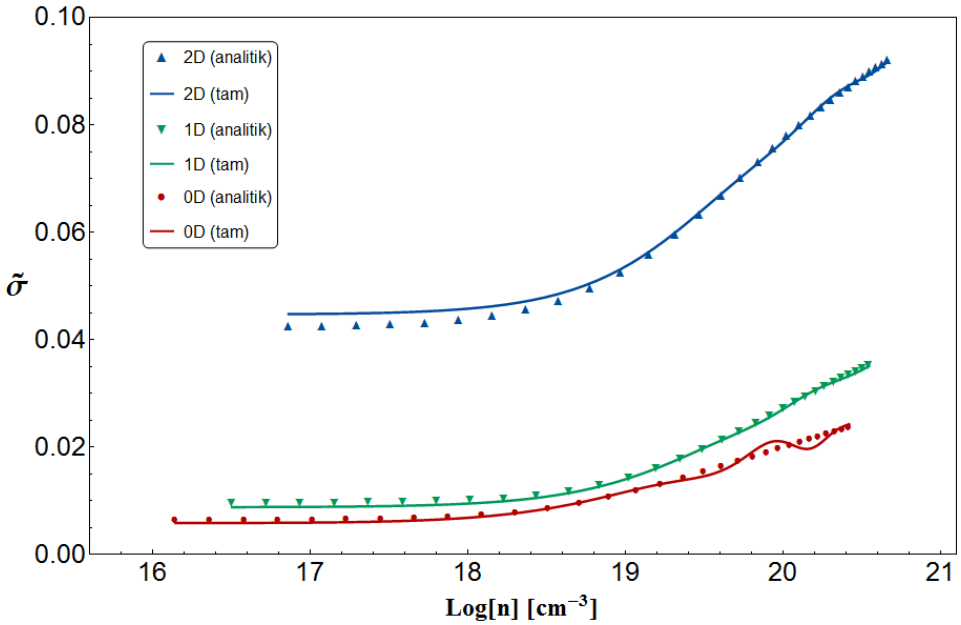


Şekil 3.6 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumlarında elektron gazı için elektriksel iletkenlik ve taşıyıcı yük yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı

Burada, Şekil 3.1'e benzer şekilde, sürekli eğriler her biri için ilgili tutuklama parametre setleri alınarak (3.12) ifadesinin sayısal sonuçlarını, içi dolu semboller ise (3.13)'te verilen analitik ifadenin sonuçlarını içermektedir. Boyutsuz kimyasal potansiyel değerinden yük taşıyıcı yoğunluk değerine geçiş için ise boşluklu semboller kullanılmaktadır. (3.13) ifadesinde bulunan $1/(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)$ çarpanının L_g/L_c olduğuna ve balistik rejim koşulunu temsil ettiğine dikkat edilmelidir. Diğer yandan hidrodinamik rejimde; L_g 'nin işlevini yoğunlukla ters orantılı olan ortalama serbest yol üstlenir ve bu nedenle iletkenlik değerinin $Li_1/Li_{3/2}$ ile orantılı olmasına neden olur. Bunun sonucunda da hidrodinamik rejim koşulunda elektriksel iletkenlik artan Fermi seviyesi ile $Li_{3/2}$'nin Li_1'e göre daha hızlı artması nedeniyle balistik rejimin tersine azalır. Nitekim yığın formundaki bakır alüminyuma göre daha düşük Fermi seviyesine sahip olmasına rağmen daha yüksek iletkenlik değerine sahiptir. Bu tez çalışmasında "yığın malzeme" ifadesi ya da koşulu ile kuantum ölçek etkilerinin ihmal edilebilir mertebede olduğu ancak balistik rejimin koşullarının hala devam ettiği durumlar ifade edilmektedir. Kuantum ölçek etkilerin önem kazandığı kuvvetli tutuklanmış yapıların ölçüleri ortalama serbest yoldan da küçük olduğundan kuvvetli

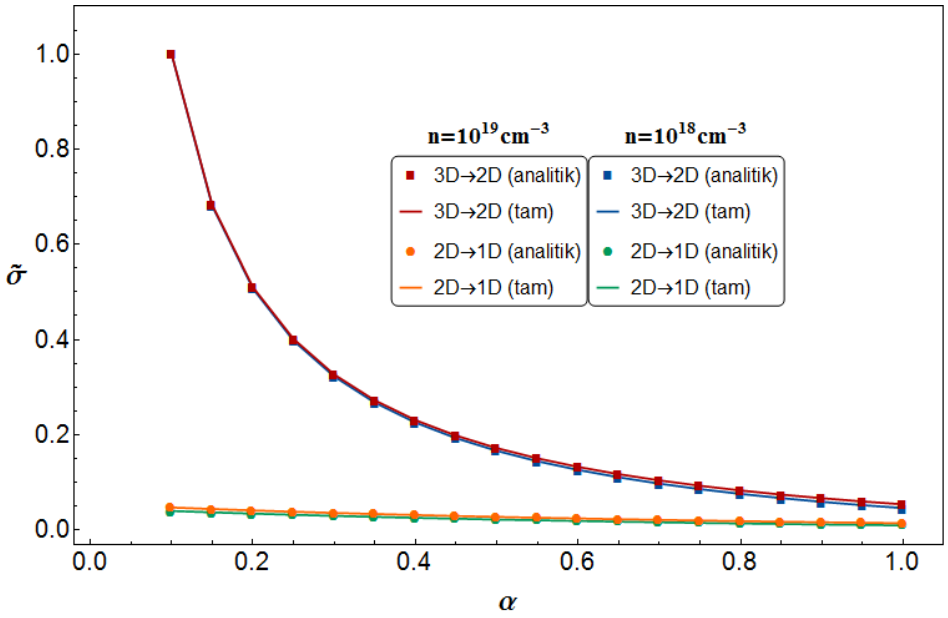
tutuklanmış yapılar aynı zamanda balistik rejimin de geçerli olduğu yapılardır. Türetilen ifadeleri yığın malzeme olarak tanımlı kuantum ölçek etkilerinden arınmış balistik rejim sonuçlarına bölerek sadece kuantum ölçek etkilerinin sonuçlarını yansıtan boyutsuz büyüklükler elde edilebilir. Bu çerçevede; tutuklamanın söz konusu olmadığı 3D yapılar için (3.13) ifadesinde tutuklama parametreleri $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0.01$ olarak seçilmiş ve $\tilde{\sigma}_g = \sigma_g / \sigma_g^{A,3D}$ şeklinde boyutsuzlaştırılmıştır.

Şekil 3.7'de bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin 2D, 1D ve 0D tutuklama durumları için yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimleri verilmiştir. Verilen bir yoğunluk değeri için iletkenliğin hesabında gerekli olan Λ değeri, sayısal olarak (2.9) ifadesinin ters çözümüyle hesaplanır.



Şekil 3.7 : Boyutsuz elektriksel iletkenliğin yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi.

Burada sürekli eğriler tam çözüm sonuçlarını; ilgili renk kodundaki semboller ise analitik sonuçları temsil etmektedir. Belirli bir yoğunluk değeri için (~10^{18} cm^{-3}) 2D yapıdaki elektriksel iletkenliğin yığın malzemedeki değerine göre 1/20 oranında azaldığı, 1D ve 0D koşullarında ise bu düşüşün ortalama 1/100 seviyelerinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte özellikle 0D yapı için yüksek dejenere durumda genliği artan salınımlar tam çözüm sonuçlarında belirginleşmektedir. İki farklı taşıyıcı yoğunluk değeri için bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin tutuklamaya bağlı değişimi ise Şekil 3.8'de verilmiştir.

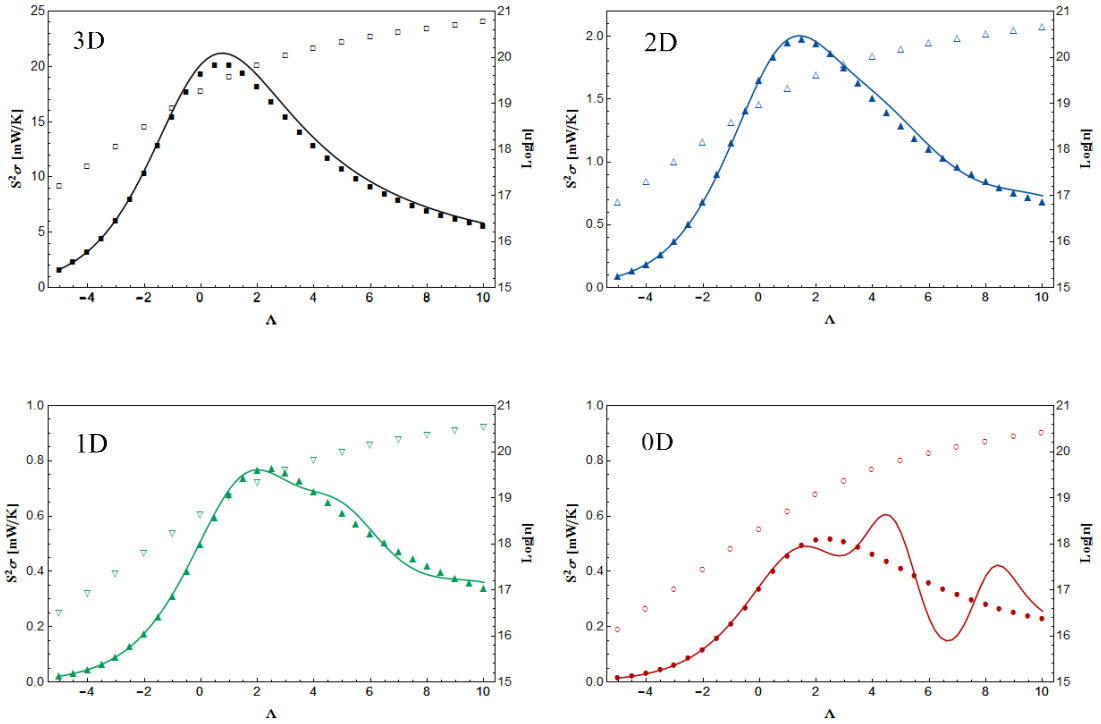


Şekil 3.8 : Boyutsuz elektriksel iletkenliğin farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Boyut geçişinin artan α değerleri ile temsil edildiği Şekil 3.8'de elektriksel iletkenlik değerindeki belirgin düşüş (~22 kat) 3D yapıdan 2D yapıya doğru olduğu görülmektedir. Buna karşın, 2D tutuklama durumundan 1D duruma geçişte elektriksel iletkenlik değerindeki düşüş göreceli olarak azdır (~5 kat).

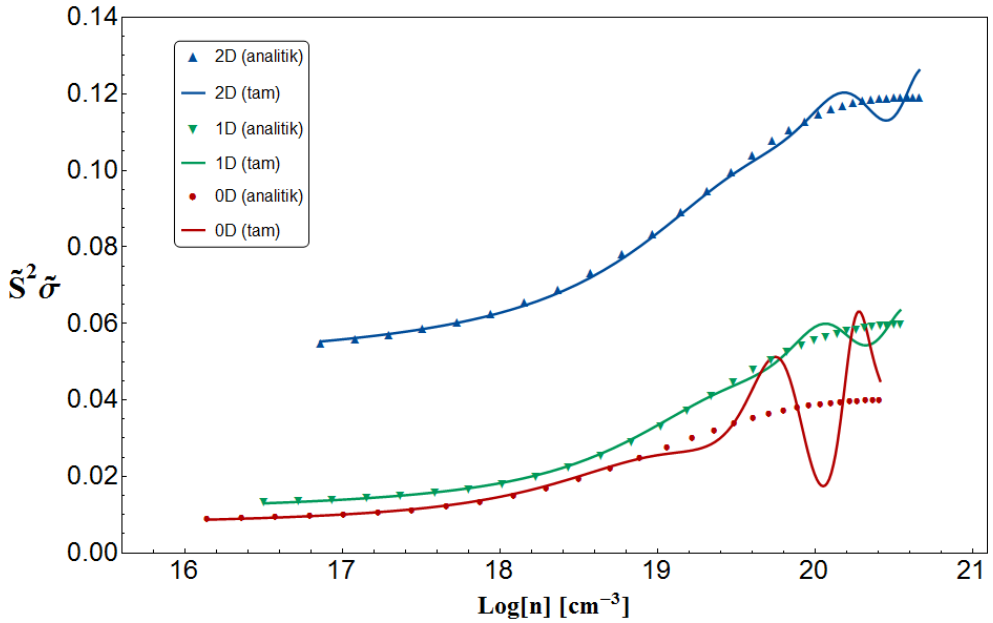
3.1.3 Bileşke tabanlı güç faktörü üzerine kuantum ölçek etkiler

Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik değerleriyle $S_g^2\sigma_g$ olarak tanımlanan bileşke tabanlı güç faktörü dejenerasyona, yük taşıyıcı yoğunluğuna ve tutuklanmaya bağlı olarak incelenmiştir. Bu çerçevede Şekil 3.9'da güç faktörünün ve yoğunluğun boyutsuz kimyasal potansiyel ile değişimleri farklı tutuklanmış domenler için verilmiştir. Sürekli çizgilerin tam çözümleri, sembollerin ise analitik sonuçları gösterdiği Şekil 3.9'daki gibi tüm tutuklama durumları için bileşke tabanlı güç faktörü değerlerinin belirli bir yük taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen bir maksimum değeri bulunmaktadır. Bununla birlikte yığın malzeme için en büyük güç faktörü değeri 22 W/mK^2 değerinden 0D koşulunda 0.6 W/mK^2 seviyelerine kadar düşmektedir. Ek olarak, dejenerasyona bağlı salınımlı davranış ve tutuklanmayla birlikte artan genlikler güç faktörü değeri için de gözlemlenmektedir.



Şekil 3.9 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D ve 0D tutuklama durumunda elektron gazı için güç faktörü ve taşıyıcı yük yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

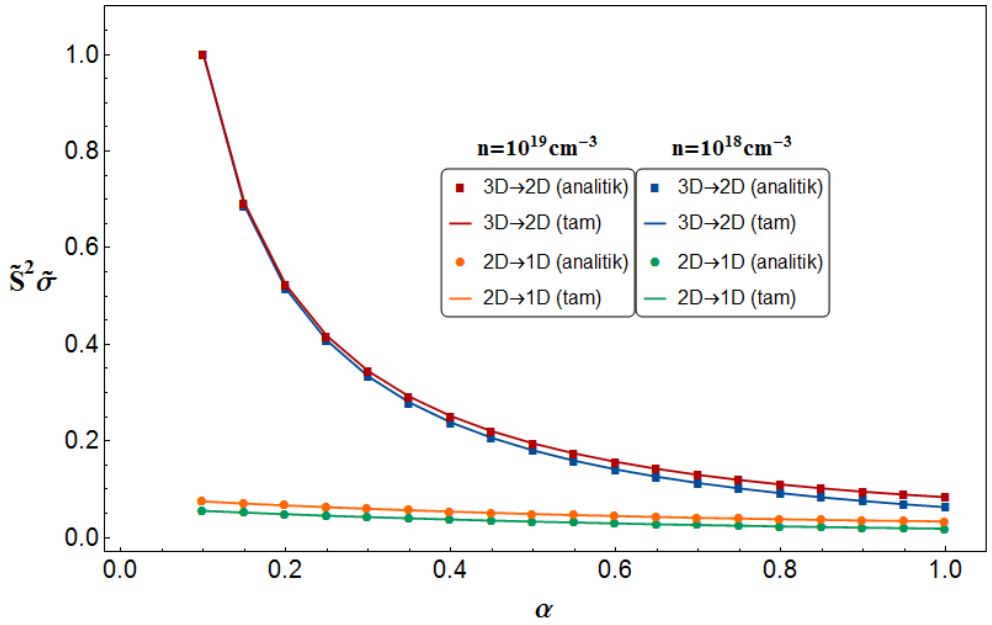
Bileşke tabanlı güç faktörü ifadesinin yığın yapılar için elde edilen değerlere bölünmesiyle boyutsuzlaştırılmış, $\tilde{S}_g^2\tilde{\sigma}_g$ büyüklüğünün yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10 : Boyutsuz güç faktörünün yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi.

Artan parçacık yoğunluğu ile birlikte artış gösteren boyutsuz güç faktörü değerleri için analitik sonuçlar, dejenerasyona bağlı salınımlı davranışı öngöremezken tam çözüm sonuçları tutuklanmış domenlerde artan genlikli salınım davranışını içermektedir.

Şekil 3.11 de yük taşıyıcı yoğunluğunun 10^{18} cm^{-3} ve 10^{19} cm^{-3} değerleri için bileşke tabanlı boyutsuz güç faktörünün boyut geçişine ait tam ve analitik çözüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.11 : Boyutsuz güç faktörünün farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Şekil 3.4'te gösterildiği gibi bileşke tabanlı Seebeck katsayısı tutuklanmış yapılarda daha yüksek değerler almasına rağmen Şekil 3.8'de görüldüğü üzere elektriksel iletkenliğin artan tutuklanmayla azalma eğilimi baskın geldiğinden bileşke tabanlı güç faktörü değeri de özellikle 3D domenden 2D domen geçişte %90 oranında azalmaktadır.

3.2 Bileşen Tabanlı Termoelektrik Büyüklükler Üzerine Kuantum Ölçek Etkiler

Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörünün bileşen tabanlı durulma zamanı yaklaşımı esas alınarak türetildiği bu bölümde kuantum ölçek etkiler altındaki termoelektrik büyüklüklerin farklı tutuklanma ve yoğunluk koşullarındaki davranışları incelenmiştir. Bileşen tabanlı model kullanılarak elde edilen sonuçlar Bölüm 3.1'deki bileşke tabanlı sonuçlar ile birlikte verilmiştir.

3.2.1 Bileşen tabanlı Seebeck katsayısı üzerine kuantum ölçek etkiler

Balistik rejim koşulunda bileşen tabanlı durulma zamanı kullanılarak (2.14b) ile verilen parçacık akısı

$$J_1^N = \frac{1}{V}\frac{\tilde{\lambda}}{\sqrt{2mk_bT}}\left(h_0 F_1^{\Phi T} + h_2 F_1^T\right) \tag{3.14}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, h_o ve h_2 fonksiyonları genelleşmiş şekilde

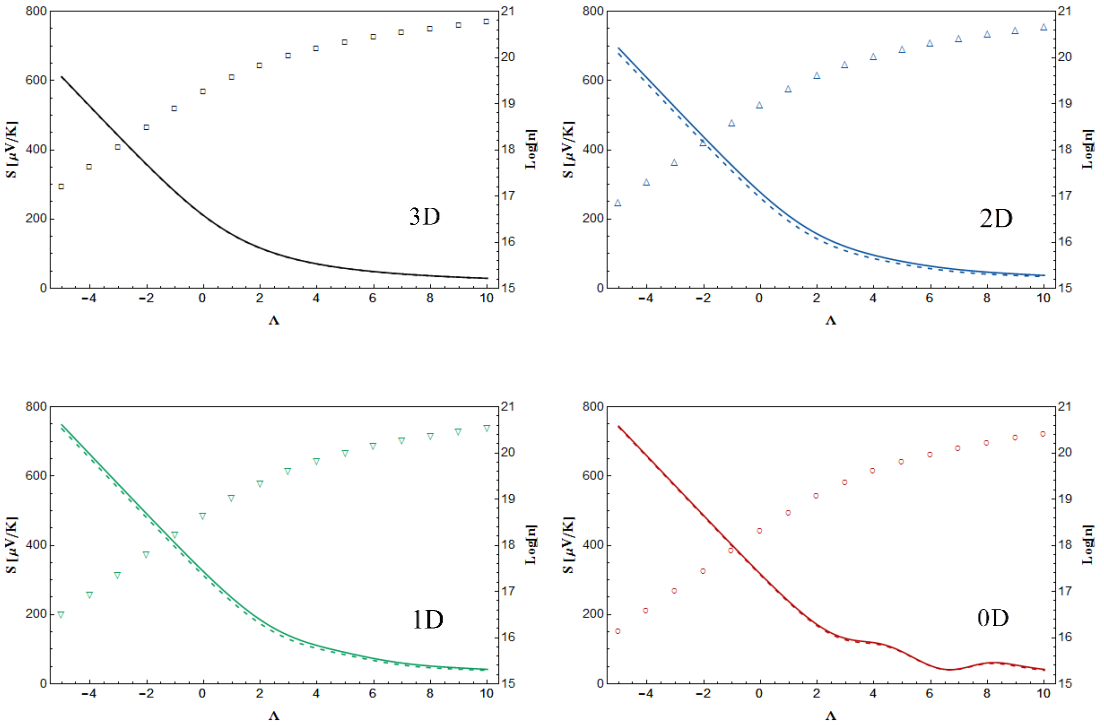
$$h_a = \sum_{\{i_1,i_2,i_3\}=1}^{\infty}\left[\frac{\gamma_s f_0'(1-f_0')(\alpha_1 i_1)^2\left[(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2\right]^{\frac{a}{2}}}{\alpha_1\sqrt{(\alpha_1 i_1)^2}+\alpha_2\sqrt{(\alpha_2 i_2)^2}+\alpha_3\sqrt{(\alpha_3 i_3)^2}}\right] \tag{3.15}$$

olarak tanımlanır. Bu bağlamda (3.14) ile verilen parçacık akısı sıfıra eşitlenip (3.1) deki tanım kullanılarak bileşen tabanlı Seebeck katsayısı

$$S_h = \frac{k_b}{q_e}\left(\frac{h_2}{h_0}-\Lambda\right) \tag{3.16}$$

biçiminde elde edilir. h_a fonksiyonunun çift fonksiyon özelliğine sahip olması dolayısıyla Poisson toplam formülü uygulanabilir olmasına rağmen (3.3)'te verilen g_a fonksiyonlarının analitik ifadesinin eldesi için uygulanan ve EK A'da detayları verilen yöntem (3.15) ifadesinin tutuklama parametrelerine bağlı paydası sebebiyle uygulanamamaktadır. Sonuç olarak, bileşke tabanlı Seebeck katsayısının analitik ifadesi Poisson toplam formülü ile (3.7)'deki gibi verilebilirken bileşen tabanlı Seebeck katsayısının analitik ifadesi türetilememektedir. Ancak sonraki bölümde bileşen ve bileşke tabanlı yaklaşımların sayısal hesaplama ile elde edilen tam çözümleri karşılaştırılacaktır.

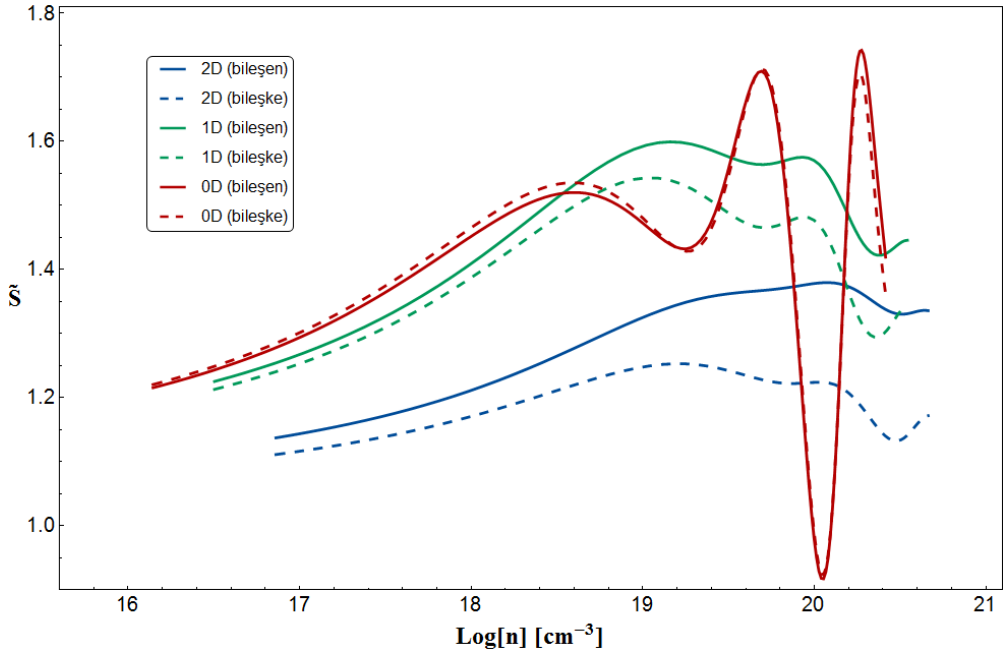
Bileşen ve bileşke tabanlı Seebeck katsayıları ile yük taşıyıcı yoğunluğun 3D, 2D, 1D, ve 0D yapılarda 300 K sıcaklık koşulu için boyutsuz kimyasal potansiyele bağlı değişimi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bileşen ve bileşke tabanlı Seebeck katsayıları ile taşıyıcı yük yoğunluklarının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

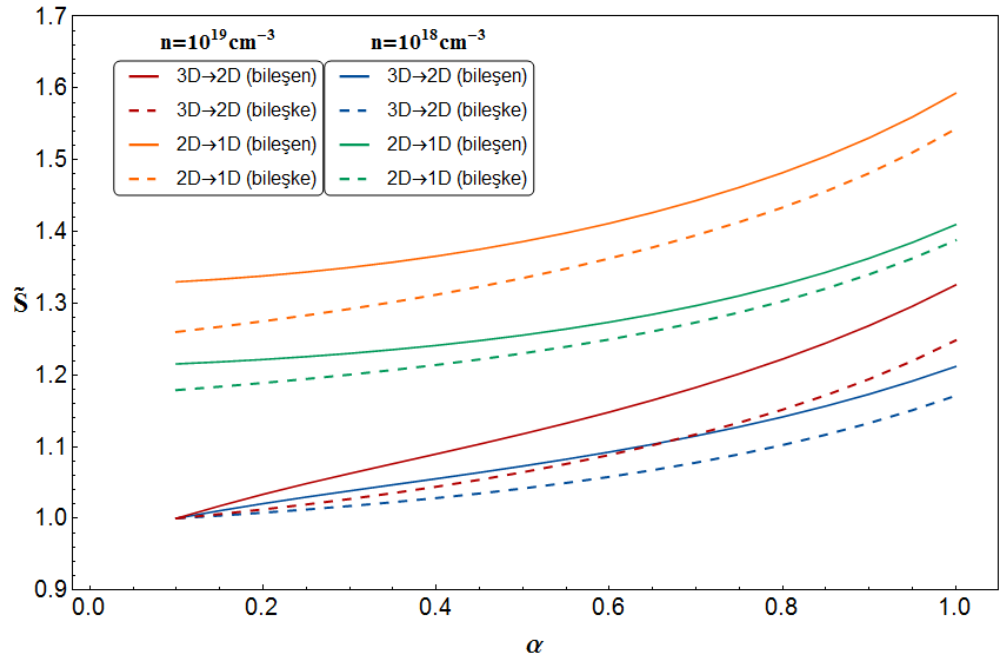
Bileşen tabanlı Seebeck katsayısının sürekli eğriler, bileşke tabanlı Seebeck katsayısının kesikli eğriler ile temsil edildiği Şekil 3.12'de artan dejeneresyonla birlikte azalan Seebeck katsayısı değerlerinin tutuklanmış domenlerde yığın malzemeye göre daha yüksek değerler aldığı görülmektedir.

Yığın malzemeye kıyasla tutuklanmış yapılarda bileşen tabanlı Seebeck katsayısının yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimini incelemek amacıyla boyutsuz Seebeck katsayısı $\tilde{S}_h = S_h / S_h^{3D}$ biçiminde tanımlanmış ve her iki yaklaşıma ait sonuçlar Şekil 3.13'te verilmiştir. Burada S_h^{3D} terimi yığın yapıların bileşen tabanlı Seebeck katsayısını temsil etmekte olup tutuklama parametre seti $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0.01$ değerlerinde seçilerek sonuçlar sayısal olarak hesaplanmıştır. Durulma zamanı yaklaşımındaki farkın Seebeck katsayısı sonuçları üzerine etkisi özellikle yüksek yoğunluk koşulları için değerler arasındaki ayrım ile kendini göstermektedir. Bununla birlikte her iki yaklaşım altında dejenere durum için salınımsal davranış gösteren boyutsuz Seebeck katsayıları arasındaki ayrımın tutuklanma şiddeti arttıkça azaldığı Şekil 3.13'te görülmektedir.



Şekil 3.13 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz Seebeck katsayısının yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi.

Şekil 3.14'te bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz Seebeck katsayısının farklı yük taşıyıcı yoğunluk değerleri için tutuklama bağımlılığı verilmiştir.



Şekil 3.14 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz Seebeck katsayısının farklı yük taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

3.2.2 Bileşen tabanlı elektriksel iletkenlik üzerine kuantum ölçek etkiler

Termoelektrik malzemeler için bir diğer transport büyüklük olan elektriksel iletkenlik sürücü kuvvetler cinsinden

$$\sigma = q_e^2 \frac{J_r^N}{F_r^\varphi} \tag{3.10}$$

biçiminde tanımlanır. (2.14b)'den hareketle yalnızca elektriksel potansiyel gradyenine sahip ve FD istatistiğine uyan parçacıklar için parçacık akısı bileşen tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında

$$J_1^N = \frac{\tilde{\lambda} F_1^\varphi}{V\sqrt{2m^* k_b T}} \sum_{\{i_1,i_2,i_3\}=-\infty}^{\infty} \left[\frac{(\alpha_1 i_1)^2}{\alpha_1\sqrt{(\alpha_1 i_1)^2} + \alpha_2\sqrt{(\alpha_2 i_2)^2} + \alpha_3\sqrt{(\alpha_3 i_3)^2}} \right] f_0'(1 - f_0') \tag{3.11}$$

olarak ifade edilir. Böylece bileşen tabanlı elektriksel iletkenlik (3.10) ve (3.11) yardımıyla

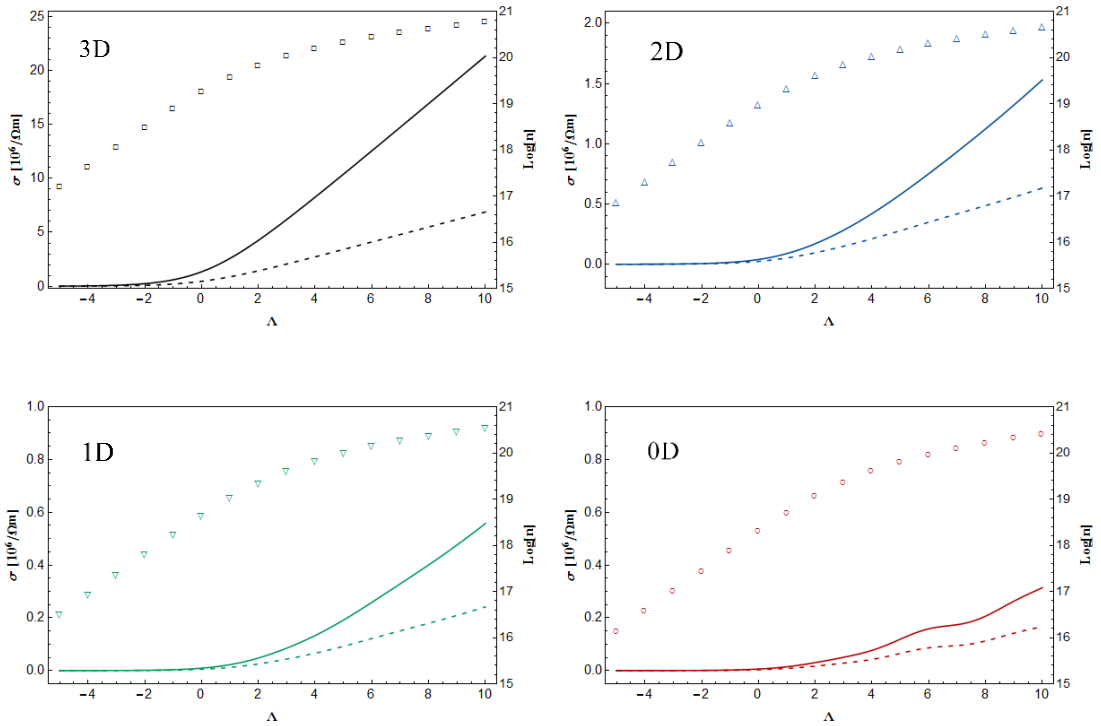
$$\sigma = 4\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \frac{G}{\tilde{\lambda}} h_o \tag{3.12}$$

şeklini alır. Burada, $G = 2q^2/h$ kuantum iletkenlik olmak üzere bileşke tabanlı g_o fonksiyonundan farklı olarak h_o fonksiyonu bileşen tabanına göre,

$$h_o = \sum_{\{i_1,i_2,i_3\}=1}^{\infty} \left[\frac{(\alpha_1 i_1)^2}{\alpha_1\sqrt{(\alpha_1 i_1)^2} + \alpha_2\sqrt{(\alpha_2 i_2)^2} + \alpha_3\sqrt{(\alpha_3 i_3)^2}} \right] \frac{e^{-\Lambda+(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_1 i_1)^2}}{\left(e^{-\Lambda+(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_1 i_1)^2}+1\right)^2} \tag{3.13}$$

biçiminde ifade edilmekte olup kimyasal potansiyel fark ve tutuklama parametreleri cinsinden sonsuz toplam ifadesi şeklinde verilmektedir.

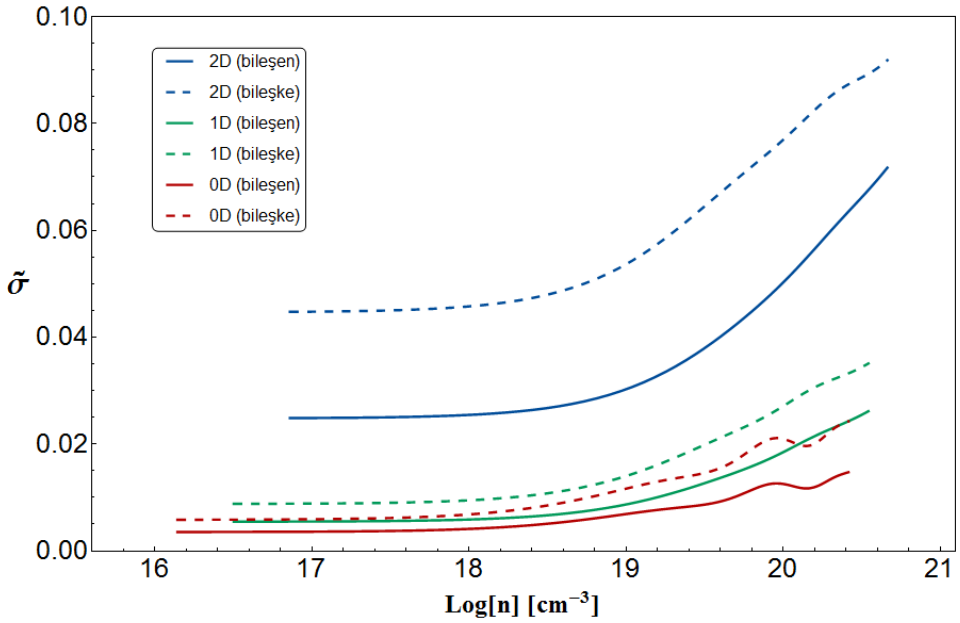
Şekil 3.15'te bileşen ve bileşke tabanlı elektriksel iletkenlik ile yük taşıyıcı yoğunluğunun boyutsuz kimyasal potansiyel ile değişimi 300 K sıcaklıkta farklı tutuklanmış yapılar için gösterilmiştir.



Şekil 3.15 : 300K sıcaklıkta ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumlarında elektron gazı için bileşen ve bileşke tabanlı elektriksel iletkenlik ile taşıyıcı yük yoğunluklarının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

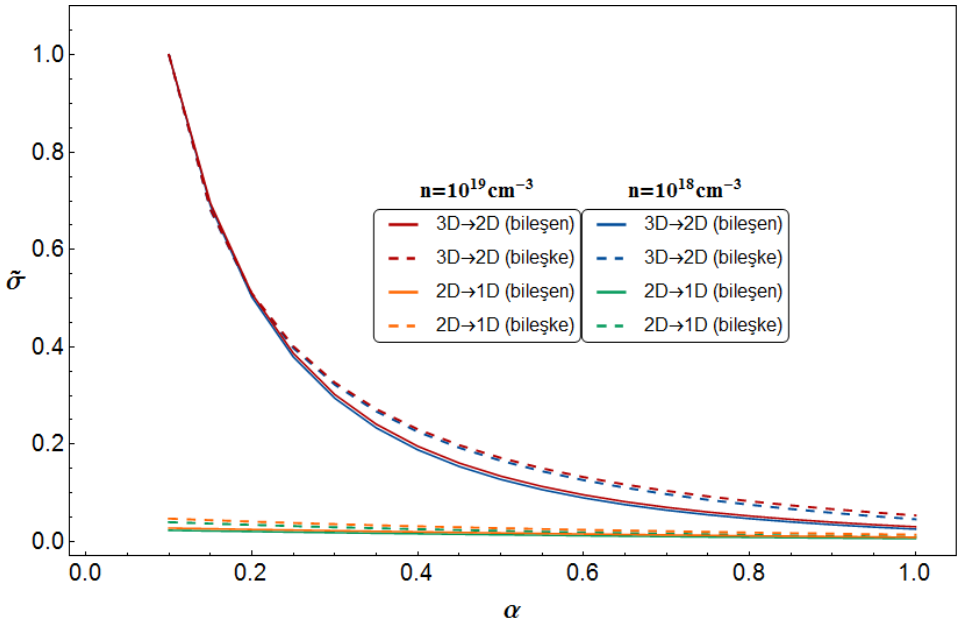
Sırasıyla sürekli ve kesikli eğrilerle temsil edilen bileşen ve bileşke tabanlı durulma yaklaşımı altında elde edilen sonuçlar incelendiğinde iki farklı yaklaşımla elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri arasındaki farkın dejenerasyon ve dolayısıyla parçacık yoğunluğu ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 3.16 da bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin yük taşıyıcı yoğunluğu ile değişimi farklı ölçekte tutuklanmış yapılar için sürekli ve kesikli eğriler halinde verilmiştir. Durulma zamanı yaklaşımlarındaki farkın elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisi daha belirgin olarak görülmektedir. Bu bağlamda 2D yapılarda 10^{19} cm^{-3} civarındaki parçacık yoğunluğu için bileşen tabanlı yaklaşımı altında boyutsuz elektriksel iletkenlik bileşke tabanlı değerinden yaklaşık %60 daha düşüktür.



Şekil 3.16 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi.

Farklı yük taşıyıcı yoğunluğu koşulları için bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin tutuklama parametresine bağlı değişimi Şekil 3.17'de verilmiştir.



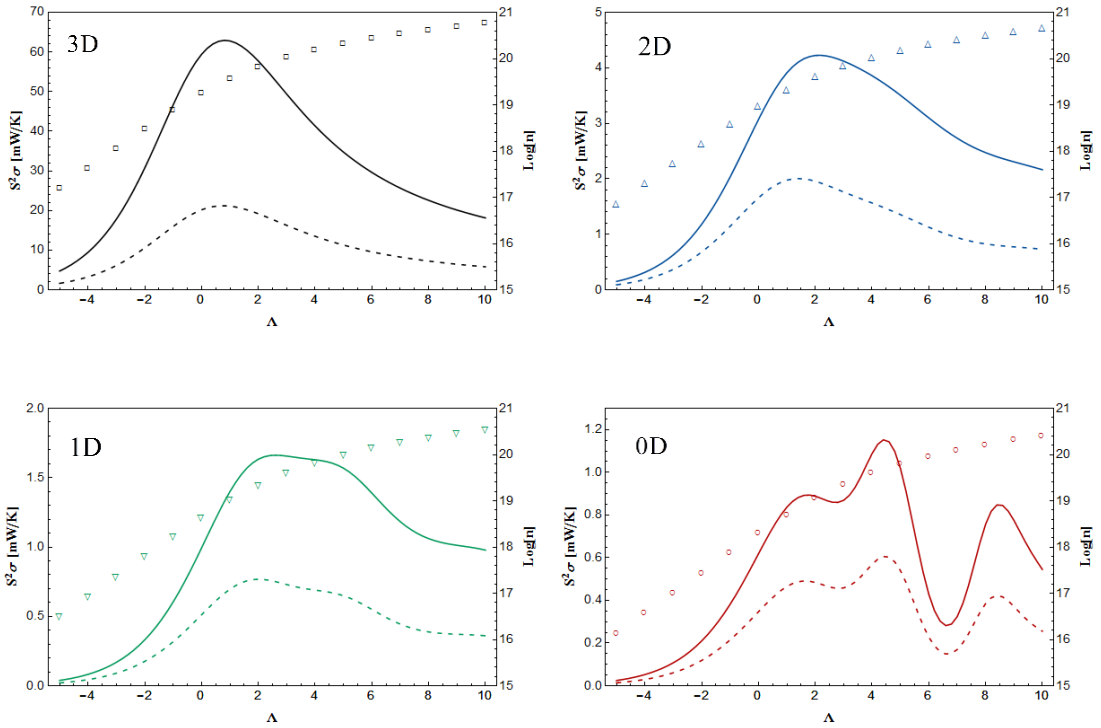
Şekil 3.17 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz elektriksel iletkenliğin farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Boyut geçişinin artan α değerleri ile temsil edildiği Şekil 3.17'de elektriksel iletkenlik değerindeki belirgin düşüş 3D yapıdan 2D yapıya doğru olduğu görülmektedir. Buna

karşın, diğer yönde de uygulanan tutuklamanın elektriksel iletkenlik üzerinde dikkate değer bir etkisi yoktur.

3.2.3 Bileşen tabanlı güç faktörü üzerine kuantum ölçek etkiler

Bileşen tabanlı güç faktörü yine bileşen tabanlı Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik cinsinden $S_h^2\sigma_h$ olarak tanımlanır. Şekil 3.18'de güç faktörünün bileşke ve bileşen tabanlı değerlerinin boyutsuz kimyasal potansiyele bağlı değişimi yük taşıyıcı yoğunluğu ile birlikte tüm tutuklama koşulları için verilmiştir.

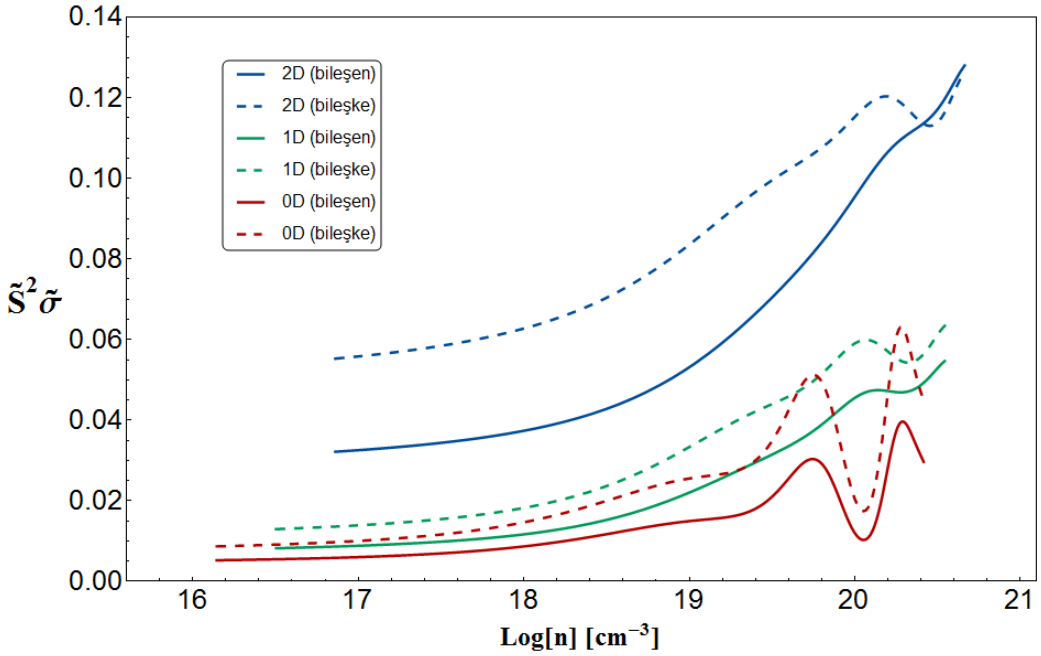


Şekil 3.18 : 300K sıcaklık ve 3D, 2D, 1D, 0D tutuklama durumunda elektron gazı için bileşen ve bileşke tabanlı güç faktörü ile taşıyıcı yük yoğunluklarının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

Karşılaştırmayı kolaylaştırmak için bileşen tabanlı güç faktörü sürekli eğriler ile bileşke tabanlı güç faktörü ise kesikli eğriler ile temsil edilmiştir. Semboller ise belirli bir kimyasal potansiyele karşılık gelen güç faktörü değerinden yük taşıyıcı yoğunluğunun logaritmik değerine geçişi sağlamaktadır. Bileşen tabanlı güç faktörünün dejenerasyona bağlı davranışı bileşke tabanlı sonuçlara benzer olmak ile birlikte bileşen tabanlı değerlerin genliklerinde belirgin bir artış vardır. Ele alınan yoğunluk aralığında güç faktörünün en yüksek değerini veren boyutsuz kimyasal potansiyel değerleri, her iki yaklaşım için de birbirine yakındır. Bununla birlikte, artan

tutuklama şiddeti ile gözlenen Seebeck katsayısındaki artışa rağmen elektriksel iletkenlikteki baskın düşüş sebebiyle tutuklanmış yapılardaki güç faktörü değeri yığın malzemedeki değerinin altında kalmaktadır.

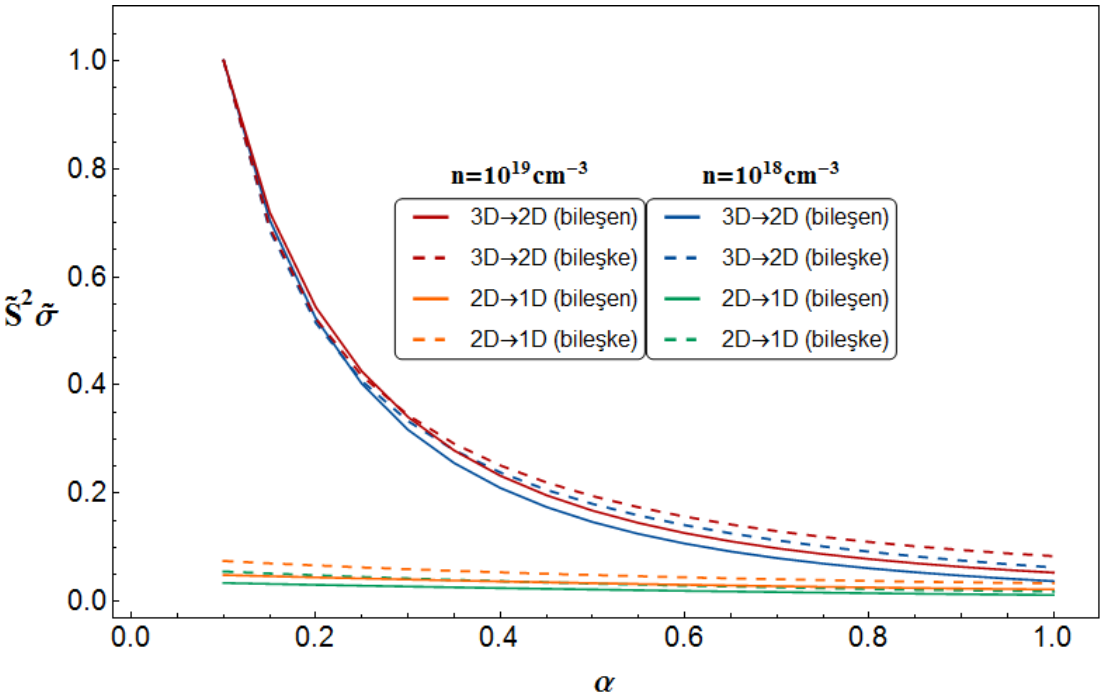
Yığın yapılar için hesaplanan bileşen tabanlı güç faktörü ile boyutsuzlaştırılmış $\tilde{S}_h^2\tilde{\sigma}_h$ büyüklüğünün, daha önceki bölümde elde edilen ve incelenen bileşke tabanlı değeriyle birlikte yük taşıyıcı yoğunluğuna bağımlı değişimi farklı tutuklanmış yapılar için Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz güç faktörünün yük taşıyıcı yoğunluğuna göre değişimi.

Sürekli eğriler ile temsil edilen 10^{20} cm^{-3} mertebesindeki yüksek yoğunluk değerinde artan parçacık yoğunluğu ile birlikte artış gösteren boyutsuz güç faktörü değerleri için analitik sonuçlar, dejenerasyona bağlı salınımlı davranışı öngöremezken tam çözüm sonuçları tutuklanmış domenlerde artan genlikli salınım davranışını içermektedir. Şekil 3.13 ve Şekil 3.16 birlikte incelendiğinde bileşen ve bileşke model sonuçlarındaki farkın elektriksel iletkenlik değerlerinde Seebeck katsayısına göre daha belirgin olması Şekil 3.19'da verilen boyutsuz güç faktörü değerlerinin düşük yoğunluk koşullarında dahi ayrılmasını açıklamaktadır. Dejenere bölgede güç faktörünün artan eğilimli davranışın elektriksel iletkenliğin karakterinden kaynaklandığı söylenebilir.

Şekil 3.20'de yük taşıyıcı yoğunluğunun 10^{18} cm^{-3} ve 10^{19} cm^{-3} değerleri için bileşke tabanlı boyutsuz güç faktörünün boyut geçişine ait tam ve analitik çözüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.20 : Bileşen ve bileşke tabanlı boyutsuz güç faktörünün farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

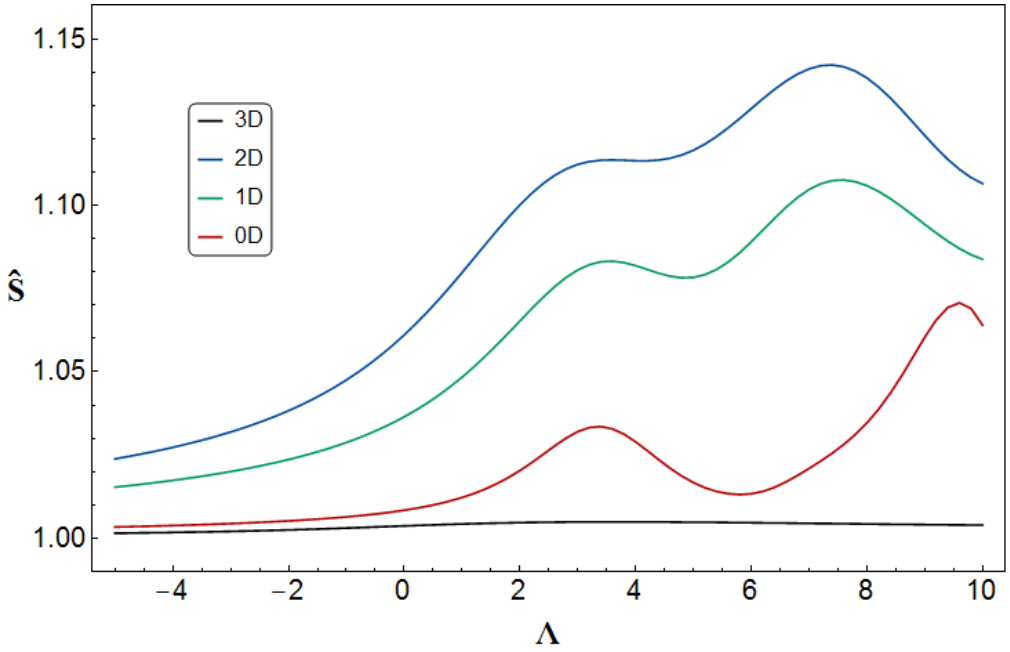
Şekil 3.4'te gösterildiği gibi bileşke tabanlı Seebeck katsayısı, tutuklanmış yapılarda daha yüksek değerler almasına rağmen elektriksel iletkenliğin artan tutuklanmayla azalma eğilimi baskın geldiğinden bileşke tabanlı güç faktörü değeri de özellikle 3D domenden 2D domene geçişte %90 oranında azalmaktadır. Burada verilen sonuçların Şekil 3.17'de gösterilen elektriksel iletkenlik davranışına paralellik göstermesi güç faktörünün gerek yük taşıyıcı yoğunluğu gerekse tutuklama parametresine bağımlılığında elektriksel iletkenliğin Seebeck katsayına göre daha baskın bir rol üstlendiği görülmektedir.

3.3 Bileşen ve Bileşke Tabanlı Termoelektrik Büyüklüklerin Karşılaştırılması

Bölüm 3.2'deki sonuçlarda bir arada verilen bileşen ve bileşke tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında termoelektrik büyüklüklerin sonuçları arasında karşılaştırma yapmak amacıyla sırasıyla Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü büyüklüklüleri, kendi aralarında oranlanarak bağıl termoelektrik büyüklükler elde

edilmiş ve bu büyüklükler üzerindeki kuantum dejenerasyon ve kuantum ölçek etkileri incelenmiştir.

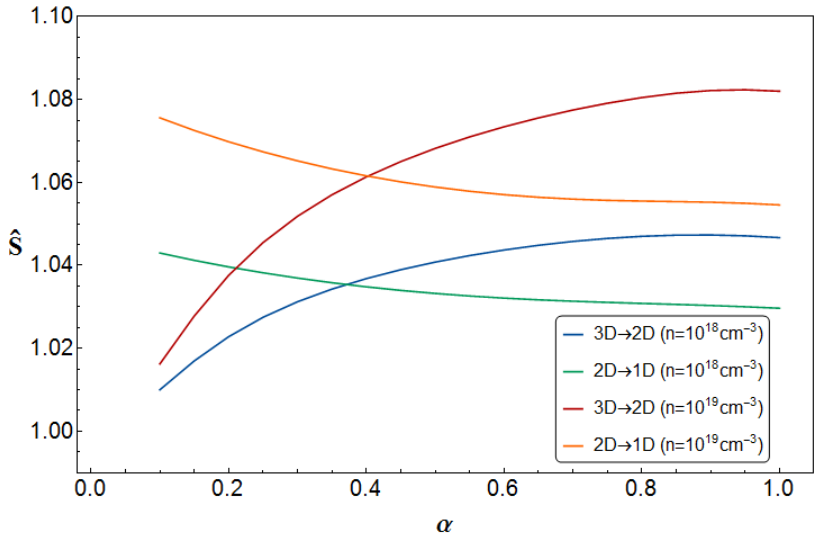
$\hat{S} = S_h / S_g$ biçiminde tanımlanan bağıl Seebeck katsayısının farklı tutuklanmış yapılarda boyutsuz kimyasal potansiyel ile değişimi Şekil 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.21 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumunda elektron gazı için bağıl Seebeck katsayısının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

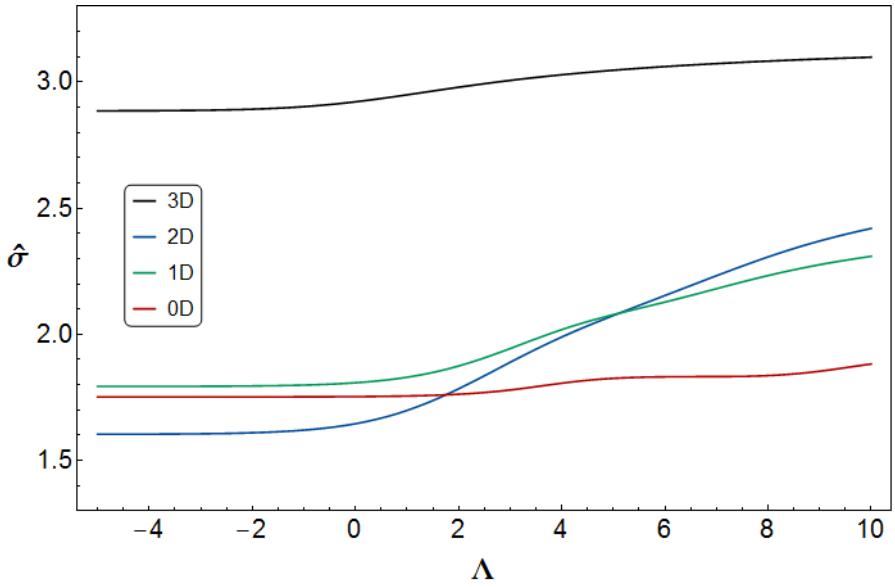
Yığın malzeme için bileşen ve bileşke tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında Seebeck katsayılar arasında neredeyse fark yokken, artan dejenerasyon ile birlikte fark açılmakta, buna karşın kuantum ölçek etkinin bağıl Seebeck katsayısını azaltıcı yönde olduğu görülmektedir. Yüksek yük taşıyıcı yoğunluk bölgelerinde karakteristik bir durum olan salınımlı davranışın 2D,1D ve 0D yapılarda artan tutuklamayla birlikte bileşen ve bileşke tabanlı yaklaşımlar ile elde edilen sonuçlar arasındaki farkın kapandığı gözlemlenmiştir.

Şekil 3.22 de iki farklı yük taşıyıcı yoğunluk değeri için bağıl Seebeck katsayısının tutuklama parametresine bağlı değişimi verilmiştir. 3D yapıdan 2D yapıya geçişte her iki yoğunluk değeri için sırasıyla %5 ve %8'lere varan bir artış bulunurken, diğer yönde devreye giren tutuklama sonucunda bileşen tabanlı Seebeck katsayısı değeri bileşke tabanlı değerine yaklaşmaktadır.



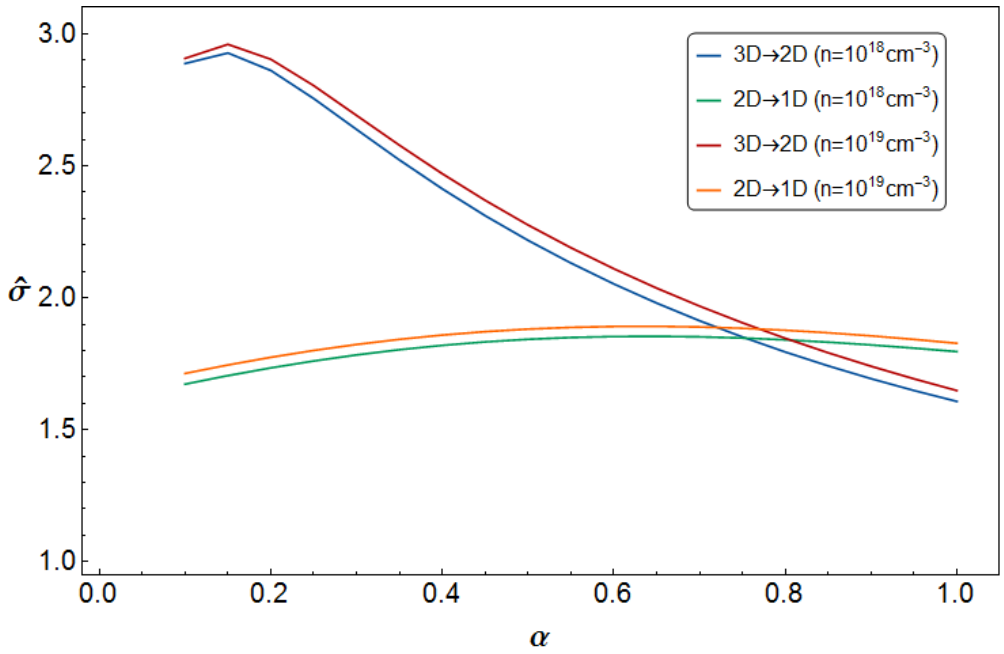
Şekil 3.22 : Bağıl Seebeck katsayısının farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Bileşen tabanlı elektriksel iletkenliğin bileşke tabanlı ifadesine $\hat{\sigma} = \sigma_h / \sigma_g$ biçiminde bölünerek elde edilen bağıl elektriksel iletkenliğin dejenerasyon ölçütü olan boyutsuz kimyasal potansiyel ile değişimi Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Bağıl Seebeck katsayısı sonuçlarından farklı olarak, tutuklamanın olmadığı 3D yapılarda bileşen tabanlı elektriksel iletkenliğin bileşen tabanlı değerinin ortalama 3 katı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, tutuklanmanın gerçekleştiği durumlarda bağıl elektriksel iletkenliğin değeri yığın malzeme koşuluna göre azalmış ancak dejenerasyona bağımlılığı özellikle 2D ve 1D domenlerde belirginlik kazanmıştır.



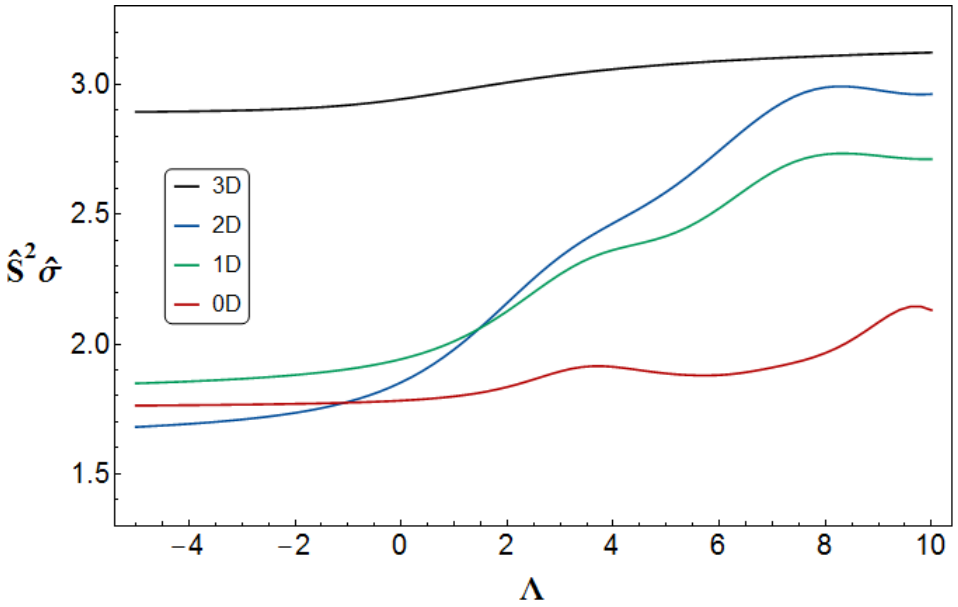
Şekil 3.23 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D yapılardaki elektron gazı için bağıl elektriksel iletkenliğin boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

Şekil 3.24'te bağıl elektriksel iletkenliğin tutuklama bağımlılığı verilmiştir. Tüm tutuklanma koşullarında bileşke tabanlı değerinden yüksek olduğu bileşen tabanlı elektriksel iletkenliğin yığın yapıdan 2D yapıya geçişte azalan bir eğilim göstermektedir. Buna karşın, her iki yönde tutuklama söz konusu olduğunda bağıl elektriksel iletkenlikteki değişim hızı görece zayıftır.



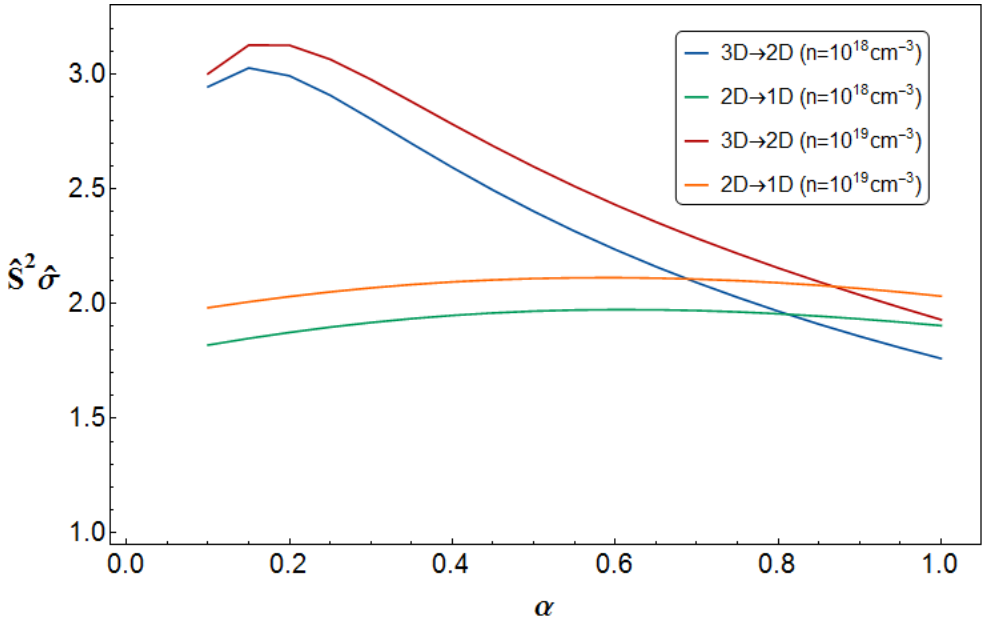
Şekil 3.24 : Bağıl elektriksel iletkenliğin farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Bağıl Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik değerleriyle elde edilen bağıl güç faktörünün farklı tutuklanmış yapılar için dejenerasyona bağlı değişimi Şekil 3.25'te verilmiştir. Genlikler söz konusu olduğunda bağıl elektriksel iletkenliğin bağıl Seebeck katsayısını domine etmesi sebebiyle bileşen tabanlı güç faktörü değeri bileşke tabanlı değerinin ortalama 2.5 katıdır. Özellikle boyutsuz kimyasal potansiyel pozitif olduğu bölgede dejenerasyona bağlı değişim hızının en yüksek olduğu koşul ise bir yöndeki tutuklama durumudur.



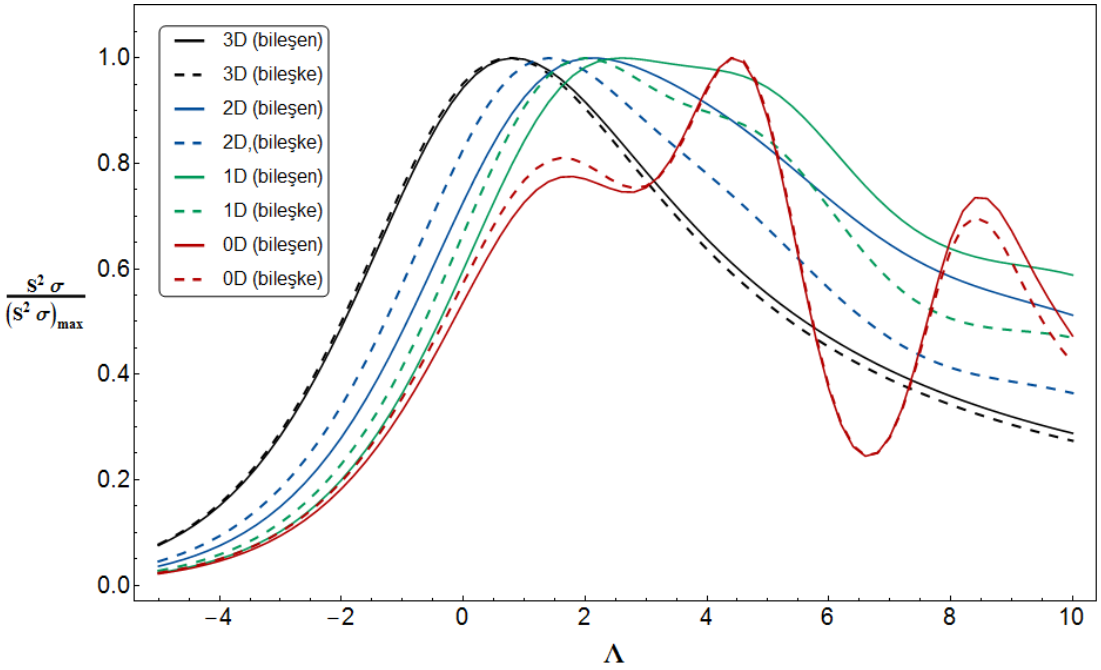
Şekil 3.25 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumunda elektron gazı için bağıl güç faktörünün boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

Şekil 3.26'da bağıl güç faktörünün farklı yoğunluk durumları için tutuklama koşulları arası geçişler verilmiştir. Bağıl güç faktörünün tutuklama parametresine bağlı davranışı Şekil 3.24'te verilen bağıl elektriksel iletkenliğe benzer olmakla birlikte bileşen ve bileşke tabanlı güç faktörü değerlerdeki yük taşıyıcı yoğunluğundan kaynaklanan fark, bağıl elektriksel iletkenliğe göre daha fazladır.



Şekil 3.26 : Bağıl güç faktörünün farklı taşıyıcı yoğunluk koşulları için tutuklama parametresi ile değişimi.

Bağıl termoelektrik büyüklükler ile yapılan karşılaştırmaya ek olarak bileşke ve bileşen tabanlı güç faktörünün boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı için aldığı en yüksek değere normalize edilmiş sonuçları Şekil 3.27'de verilmiştir. Tutuklanmanın şiddetlenmesi ile birlikte güç faktörünün maksimize eden Λ değerleri de artmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 3.18'de görülen bileşen ve bileşke tabanlı güç faktörlerinin dejenerasyona bağlı davranışları farklılık gösterse de düşük ve orta yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip yapıların normalize güç faktörü sonuçlarında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Diğer taraftan yüksek dejenere durumda da 3D ve 0D yapılarda geçerli olan bu durum 2D ve 1D domen için geçerliliğini kaybederek farklı durulma zamanı yaklaşımı için sonuçlar ayrışmaktadır.



Şekil 3.27 : 300K sıcaklık ve 3D,2D,1D,0D tutuklama durumunda elektron gazı için maksimum değerine göre normalize edilmiş bağıl güç faktörünün boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı.

4. FERMİ GAZI İÇİN TERMOÖLÇEK BÜYÜKLÜKLER ÜZERİNE KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER

Farklı yarıiletken malzemelerden üretilmiş bir termoelektrik eklemde sıcaklık gradyeni altında elektriksel potansiyel fark indüklenmesi olarak tanımlanan Seebeck etkisine benzer olarak aynı tür malzeme içeren ancak farklı kalınlık veya boyutta imal edilmiş ve sıcaklık farkına maruz bırakılmış bir eklemde de elektriksel potansiyel fark elde edilmesi olayına termoölçek etki adı verilmektedir. Özellikle nano ölçekte malzemelerin transport büyüklüklerinde boyutun kendisi klasik ve kuantum ölçek etkilerin varlığı sebebiyle bir kontrol parametresidir. Bu yüzden farklı büyüklüğe sahip aynı türden malzemeler farkı özelliklere sahiptir. Klasik ölçek etkisinin bilinen en önemli sebebi domenin karakteristik uzunluğu parçacıkların ortalama serbest yol mertebesine yaklaştıkça transport rejiminin hidrodinamikten balistik rejime dönüşmesidir. Yarıiletken malzemelerde dahi elektronlar için parçacıkların kendi aralarındaki çarpışmalarına bağlı ortalama serbest yol, malzemenin ölçülerinden olduğu kadar elektron-safsızlık ve elektron-fonon arası çarpışmalara bağlı serbest yoldan da küçük olduğu sürece hidrodinamik tanımlama kullanılabilmektedir [53].

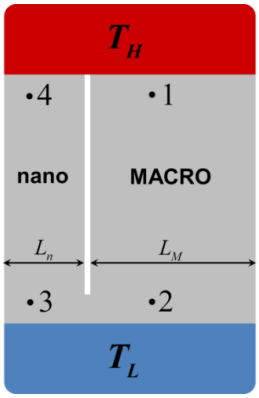
Termoölçek eklem olarak tanımlanan aynı elektriksel özelliklere sahip farklı büyüklüklerdeki malzemelerin bir araya getirilerek oluşturulduğu ve aynı sıcaklık farkına maruz bırakıldığı bir eklemde transport rejimindeki farklılık, klasik termoölçek etkiyi ortaya çıkarmaktadır. Benzer şekilde malzemenin geometrik uzunluklarından en az biri parçacıkların termal de Broglie dalga boyu seviyesine indirgendiğinde kuantum ölçek etkiler ölçülebilir hale gelerek termodinamik ve transport büyüklükleri uzunluk ve şekil bağımlı haline getirmektedir. Bu bağlamda yeterince tutuklanmış bir malzemeyle yığın yapıdaki hali ile birleştirilerek elde edilen eklemde sıcaklık gradyeni altında kuantum termoölçek etkiler sebebiyle bir elektrokimyasal fark indüklenmektedir. Çoğu durumda, yarı iletken malzemelerde yük taşıyıcıların ortalama serbest yolunun termal de Broglie dalga boyuyla yaklaşık aynı mertebede olması klasik ölçek etkiler olmadan yalnızca kuantum termoölçek etkilerin gözlenmesini olanaklı kılmamaktadır. Bu yüzden, klasik ve kuantum termoölçek

etkiler genellikle eş zamanlı olarak oraya çıkmakta ve genellikle ters yönde elektriksel potansiyel fark indüklemektedir. Sonuç olarak her iki etkiyi ayrıştıracak bir model geliştirmek, olası deneysel doğrulama açısından önem taşımaktadır. Son yıllarda, kavramsal olarak klasik ve kuantum termoölçek etkileri ile çalışan termodinamik çevrimlerin analizleri üzerine bazı çalışmalar yayınlanmıştır [33-41]. Tüm bu çalışmalarda; ya klasik ya da kuantum termoölçek etkiler, çoğu durumda birlikte var olmalarına rağmen, tek başına ele alınmış olup türetimler de sadece zayıf tutuklama durumları ve atomik gaz varsayımlarına dayanmaktadır. Diğer yandan termoölçek etkilerinin olası bir deneysel doğrulması için en pratik yol; zayıf tutuklanmış atomik gazlarda kimyasal potansiyel farkın dolaylı ölçümlerini yapmak yerine, şiddetli tutuklanmış yarı iletken ya da iletken yapılarda toplam (klasik ve kuantum) elektriksel termoölçek potansiyelinin ölçülmesidir. Bu sebeple, bu bölümün amacı şiddetli tutuklanmış dejenere Fermi gazı için toplam termoölçek potansiyel farkı hesaplayan ve bu farkın klasik ve kuantum bileşenlerini ayrıştıran bir model ortaya koymaktır. Bu bağlamda, sırasıyla 2D/3D ve 1D/3D konfigürasyona sahip iki termoölçek eklem için klasik ve kuantum ölçek etkiler kaynaklı indüklenen termoölçek potansiyel farklar hesaplanarak dejenerasyon, sıcaklık ve tutuklanma bağımlılıkları incelenmiştir.

4.1 Elektrokimyasal Potansiyel Fark Üzerine Klasik ve Kuantum Ölçek Etkilerin Dejenerasyon Bağımlılığı

Şekil 4.1'de verilen termoölçek eklemde aralarında yalıtkan bulunan ve sınırlı bir bölgede elektron geçişine izin verilmiş tekil elektriksel özelliğe sahip malzemelerin aynı sıcaklık farkı altında elektriksel potansiyel fark eldesinin temel nedeni yalnızca nano ve makro ölçek şeklinde iki farklı kalınlığa sahip olmalarıdır. Çalışmada ele alınan 2D ve 1D domenli nano yapıdan kasıt sıcaklık gradyenine dik yönlerin biri veya her ikisinde de tutuklamanın uygulanmasıdır. Bu bağlamda ilgili tutuklama parametresi seti 2D yapılar için $\alpha_1 = 0.01,\ \alpha_2 = 0.01,\ \alpha_3 = 1$, 1D yapılar için $\alpha_1 = 0.01,\ \alpha_2 = 1,\ \alpha_3 = 1$ olarak alınmıştır. Her üç yönde de tutuklamanın ihmal edildiği makro domendeki hesaplamalar için ise tutuklama seti $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0.01$ şeklinde seçilmiştir. Termoölçek eklemde sıcaklık gradyeninin doğrudan indüklediği büyüklük yoğunluk gradyenidir. Eklemin kuantum ölçek etkiler altındaki nano tarafında balistik rejim koşulu sıcaklık gradyeninin sebep olduğu yoğunluk ve

dolayısıyla elektrokimyasal potansiyel gradyeninin değerini belirler. Diğer taraftan, ölçek etkilerin bulunmadığı makro domende potansiyel gradyen şiddetinden hidrodinamik transport rejimi sorumludur. Nano ve makro domende farklı şiddette indüklenen elektrokimyasal potansiyel, termoölçek eklemin elektron transportuna izin veren bağlantı sebebiyle 2 ve 3 noktalarında aynı iken 1 ve 4 noktalarında bir net elektrokimyasal farka olanak sağlar.



Şekil 4.1 : Sıcaklık gradyeni altındaki termoölçek eklem.

Dejenere veya on dejenere yarı iletkenlerden oluşturulmuş bir eklem çıkışında elde edilen termoölçek potansiyel farka sebep olan ölçek etkileri klasik ve kuantum olarak ayrıştırmak mümkündür. Bu bağlamda dikdörtgensel domende bulunan bir Fermi gazı için sıcaklık ve elektrokimyasal potansiyele bağlı değişen net parçacık akısı değerinin sıfır olduğu durumda sıcaklık gradyeni ter yöndeki elektrokimyasal gradyen kompanze eder. Bu durumda belirli bir sıcaklık farkı altında domendeki elektrokimyasal potansiyel dağılımı sıcaklık dağılımı cinsinden hesaplanabilir. Bileşke tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında kimyasal potansiyelin sıcaklığa bağlı diferansiyel denklemi,

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{\mu}{T} = -k_b \frac{g_2}{g_0} \tag{4.1}$$

biçiminde elde edilir. Bölüm 3'te verilen g fonksiyonlarının analitik ifadesi kullanılarak (4.1) denklemi, argümanı $-\exp(\Lambda)$ olan polilogaritma fonksiyonları ve tutuklama parametresi cinsinden,

$$\frac{d\Lambda}{dT}=-\frac{1}{T}\frac{2Li_2}{Li_1}\left[\frac{1-\dfrac{9\sqrt{\pi}\left(\alpha_2+\alpha_3\right)}{32}\dfrac{Li_{3/2}}{Li_2}+\dfrac{3\left(\alpha_2\alpha_3\right)}{4\pi}\dfrac{Li_1}{Li_2}}{1-\dfrac{3\sqrt{\pi}\left(\alpha_2+\alpha_3\right)}{8}\dfrac{Li_{1/2}}{Li_1}+\dfrac{3\left(\alpha_2\alpha_3\right)}{2\pi}\dfrac{Li_0}{Li_1}}\right] \tag{4.2}$$

şeklini alır. (4.2) denkleminin sınır koşulu düşük sıcaklık tarafında $\left(T=T_L \text{ de}\right)$ $\Lambda=\Lambda_L$ olarak tanımlıdır. Böylece nano taraftaki elektrokimyasal potansiyelin sıcaklık ve tutuklama parametresi bağımlılığı (4.2)'nin sayısal çözümüyle elde edilir. Bu sayısal çözümün örtülü ifadesi,

$$T^2Li_2\left[-\exp\left(\Lambda\right)\right]\left[1+h\left(\Lambda,\alpha_2,\alpha_3\right)\right]=\text{sbt.} \tag{4.3}$$

biçiminde verilebilir. Burada $h\left(\Lambda,\alpha_2,\alpha_3\right)$ fonksiyonu yalnızca sayısal olarak belirlenebilen ve kuantum ölçek etkilerden kaynaklanan düzeltme terimini temsil etmektedir. Tutuklamanın ihmal edildiği durumda ortadan kalkarak (4.2) denkleminin analitik çözümü olan $T^2Li_2\left[-\exp\left(\Lambda\right)\right]=\text{sbt.}$ ifadesi sağlanmış olur. Bununla birlikte, (4.1) de bulunan g_2/g_0 oranının sonsuz toplamlar içeren tam tanımı kullanıldığında daha doğru sonuçlara ulaşılır. Çalışma kapsamında gerek analitik ifade kullanılarak gerekse tam ifadelerin sayısal hesaplamaları kullanılarak sonuçlar elde edilmiş ve bağıl hatalar hesaplanmıştır. Makro tarafta tutuklama parametreleri sıfıra yaklaştığında domenin karakteristik uzunluğu yük taşıyıcıların ortalama serbest yolundan çok daha büyük olduğundan transport rejim hidrodinamik olarak sınıflanmaktadır. Bu koşul için net parçacık akısı sıfır olduğu durumda basınç sabit bir büyüklük haline gelerek sıcaklık ile kimyasal potansiyel arasındaki ilişki,

$$T^{5/2}Li_{5/2}\left[-\exp\left(\Lambda\right)\right]=\text{sbt.} \tag{4.4}$$

şeklinde verilir. Termoölçek eklemdeki 3 ve 4 noktalarının sıcaklık ve kimyasal potansiyel değerleri (4.3) eşitliğinde, 1 ve 2 noktalarının değerleri ise (4.4) eşitliğinde kullanıldığında sırasıyla,

$$T_H^2Li_2\left[-\exp\left(\Lambda_4\right)\right]\left[1+h\left(\Lambda_4,\alpha_2,\alpha_3\right)\right]=T_L^2Li_2\left[-\exp\left(\Lambda_3\right)\right]\left[1+h\left(\Lambda_3,\alpha_2,\alpha_3\right)\right] \tag{4.5a}$$

$$T_H^{5/2} Li_{5/2}\left[-\exp\left(\Lambda_1\right)\right] = T_L^{5/2} Li_{5/2}\left[-\exp\left(\Lambda_2\right)\right] \tag{4.5b}$$

eşitlikleri elde edilir. Eklemin düşük sıcak tarafındaki bağlantı sebebiyle 2 ve 3 noktalarının kimyasal potansiyel değerleri birbirine eşittir $\left(\Lambda_2 = \Lambda_3 = \Lambda_L\right)$. Böylece 4 noktasının elektrokimyasal potansiyeli T_L, T_H, Λ_L, α_2 ve α_3 bilinenleriyle (4.5a) yardımıyla sayısal olarak hesaplanabilir. Benzer şekilde Λ_3 değeri de T_L, T_H ve Λ_L nin fonksiyonu olarak (4.5b)'nin çözümünden elde edilir. Sonuç olarak yüksek sıcaklık tarafındaki 4 ve 1 noktalarındaki net elektrokimyasal potansiyel fark,

$$\Delta\mu_{TSE} = k_b T_H \left(\Lambda_4 - \Lambda_1\right) \tag{4.6}$$

ifadesiyle hesaplanır. Bununla birlikte termoölçek etkilere katkıda bulunan klasik ve kuantum ölçek etkiler,

$$\Delta\mu_{QTSE} = k_b T_H \left(\Lambda_4 - \Lambda_4^o\right) \tag{4.7}$$

$$\Delta\mu_{CTSE} = k_b T_H \left(\Lambda_4^o - \Lambda_1\right) \tag{4.8}$$

biçiminde ayrıştırılabilir. Burada $\Delta\mu_{QTSE}$, kuantum ölçek etki sebebiyle elde edilen kimyasal potansiyel farkı, $\Delta\mu_{CTSE}$ klasik ölçek etkinin kimyasal potansiyel farka katkısını, Λ_4^o ise 4 noktasının tutuklamanın ihmal dildiği durumdaki boyutsuz elektrokimyasal potansiyelini ifade etmektedir. Bu değeri hesaplayabilmek için (4.5a) eşitliğindeki $h\left(\Lambda, \alpha_2, \alpha_3\right)$ terimi sıfıra götürülerek,

$$T_H^2 Li_2\left[-\exp\left(\Lambda_4^o\right)\right] = T_L^2 Li_2\left[-\exp\left(\Lambda_L\right)\right] \tag{4.9}$$

eşitliği kullanılır. Dejenere olmayan durumda $\left(\Lambda \to -\infty\right)$ (4.2) ifadesindeki polilogaritma fonksiyonları $Li_n\left[-\exp\left(\Lambda\right)\right] \to -\exp\left(\Lambda\right)$ şekline dönüşerek sadeleşir ve nano tarafta boyutsuz elektrokimyasal potansiyel fark,

$$\Lambda_4 - \Lambda_L = 2\ln\left(\frac{T_L}{T_H}\right) + \ln\left[\frac{1-\dfrac{3\sqrt{\pi}\left(\alpha_2^L+\alpha_3^L\right)}{8}+\dfrac{3\alpha_2^L\alpha_3^L}{2\pi}}{1-\dfrac{3\sqrt{\pi}\left(\alpha_2^H+\alpha_3^H\right)}{8}+\dfrac{3\alpha_2^H\alpha_3^H}{2\pi}}\right] \tag{4.10}$$

şeklinde elde edilir. Burada α_i^H ve α_i^L, sırasıyla *i* yönündeki T_H ve T_L sıcaklığındaki tutuklama parametrelerini temsil etmektedir. Benzer şekilde (4.5b) eşitliğinde bulunan polilogaritma fonksiyonlarının asimptotik biçimleri kullanıldığında dejenere olmayan durum için makro domendeki boyutsuz kimyasal potansiyel fark,

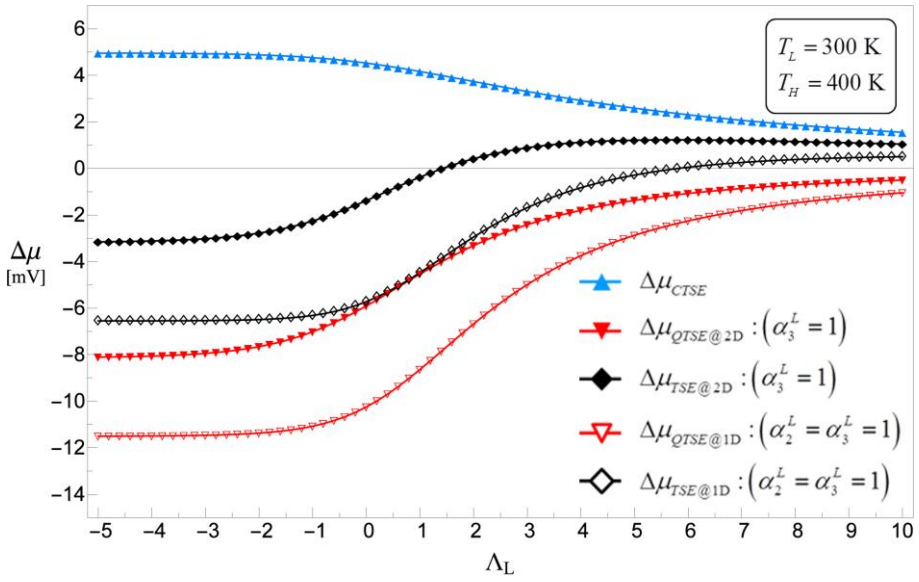
$$\Lambda_1 - \Lambda_L = \frac{5}{2}\ln\left(\frac{T_L}{T_H}\right) \tag{4.11}$$

olarak ifade edilir. Buradan hareketle (4.10) ve (4.11) eşitlikleri farkı (4.6) da yerine yazıldığında dejenere olmayan durum için termoölçek etkili elektrokimyasal potansiyel fark,

$$\Delta\mu_{TSE} = -\frac{1}{2}k_bT_H\ln\left(\frac{T_L}{T_H}\right) + k_bT_H\ln\left[\frac{1-\dfrac{3\sqrt{\pi}\left(\alpha_2^L+\alpha_3^L\right)}{8}+\dfrac{3\alpha_2^L\alpha_3^L}{2\pi}}{1-\dfrac{3\sqrt{\pi}\left(\alpha_2^H+\alpha_3^H\right)}{8}+\dfrac{3\alpha_2^H\alpha_3^H}{2\pi}}\right] \tag{4.12}$$

şeklinde elde edilir. (4.12) ifadesinin yalnızca sıcaklığa bağlı ilk terimi klasik ölçek etkilerin; tutuklama parametrelerine bağlı ikinci terimi ise kuantum ölçek etkilerin dejenere olmayan durumda kimyasal potansiyel farka katkılarını temsil etmektedir.

Şekil 4.2'de 2D ve 1D tutuklama koşulları için termoölçek potansiyel farkın 300 K sıcaklıktaki boyutsuz kimyasal potansiyele $\left(\Lambda_L\right)$ bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 4.2 : 2D/3D ve 1D/3D yapılı eklemlerdeki termoölçek potansiyelin dejenerasyon bağımlılığı.

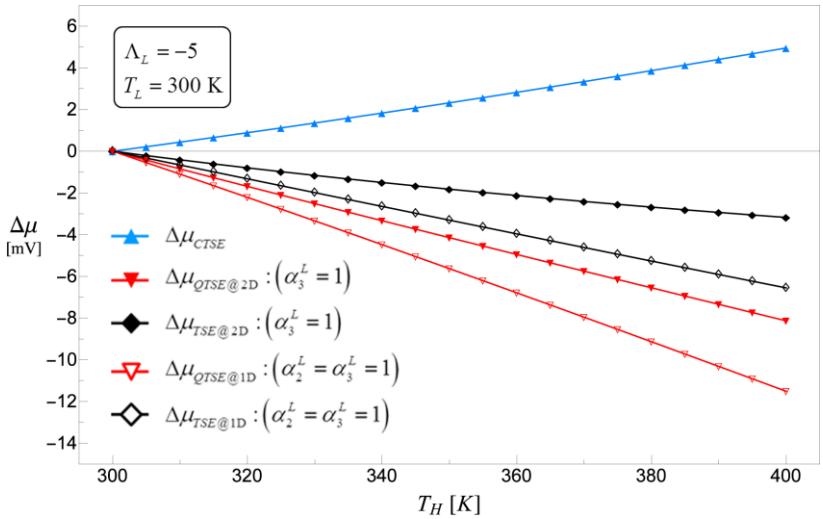
Transport yönünde dik olan yönlerden birine ait $T_L = 300$ K deki tutuklama parametresi $\alpha_3^L = 1$ değerinde seçilerek 2D konfigürasyon; $\alpha_2^L = \alpha_3^L = 1$ değerleri seçilerek iki yönde de tutuklamanın olduğu 1D konfigürasyon için sonuçlar verilmiştir. Yalnızca sıcaklığın fonksiyonu olan klasik termoölçek potansiyel mavi eğri ile termoölçek potansiyelin kuantum bileşeni kırmızı eğriler ile temsil edilmektedir. mV mertebesindeki toplam termoölçek potansiyel ise siyah eğrilerle gösterilmiştir. Bununla birlikte içi dolu sembolleri içeren eğriler 2D/3D yapıya ait termoölçek eklemde indüklenen potansiyel farkı, içi boş olanlar ise 1D/3D şeklindeki eklemde elde edilen termoölçek potansiyel farkı temsil etmektedir.

Ele alınan dejenerasyon aralığının tümünde kuantum termoölçek etkinin klasik ölçek etkinin ters işaretli olduğu, bunun sonucu olarak da toplam termoölçek potansiyelin büyüklüğünün klasik ve kuantum bileşenlerinden daha düşük bir değer aldığı görülmektedir. Ek olarak düşük dejenere durumdan yüksek dejenere duruma geçildiğinde artan dejenerasyon ile birlikte etkisini yitiren kuantum termoölçek potansiyel nedeniyle toplam termoölçek etkinin işaret değiştirdiği gözlemlenmiştir. Yüksek dejenere durumda gerek klasik gerekse kuantum ölçek etkinin genliğindeki düşüşün sebebi yük taşıyıcıların de Broglie dalga boyundaki giderek kısalmasıdır. İlgili zayıflama kuantum termoölçek daha şiddetli olduğundan yük taşıyıcı yoğunluğu büyük olan malzemeler için klasik termoölçek etkiler daha baskın gelecektir. Toplam termoölçek potansiyel değerinde ortaya çıkan işaret değişikliği ve birbirini

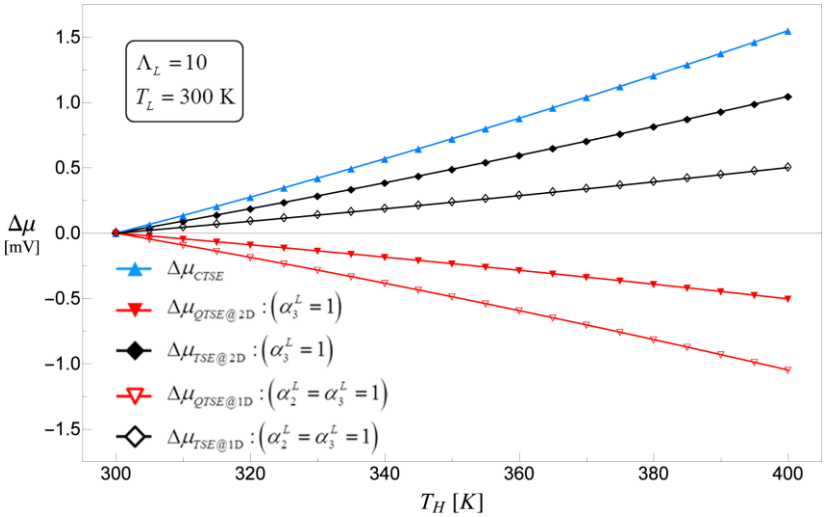
sönümleyici davranış sergileyen klasik ve kuantum ölçek etkiler sebebiyle net termoölçek potansiyeli sıfır yapan tekil bir kimyasal potansiyel değerin varlığı kuantum ölçek etkinin deneysel doğrulamasında taşıyıcı yoğunluğunun etkili bir kontrol parametresi olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bunun dışında 1D/3D konfigürasyonuna sahip eklemde kuantum ölçek etkinin indüklediği elektrokimyasal potansiyel fark 2D/3D yapıdaki değerine göre beklenildiği gibi daha şiddetlidir. İki konfigürasyon için potansiyeller arasındaki farkın en büyük olduğu taşıyıcı yük yoğunluğu değeri $1.1\text{x}10^{-19}$ cm^{-3} civarındadır.

4.2 Elektrokimyasal Potansiyel Fark Üzerine Klasik ve Kuantum Ölçek Etkilerin Sıcaklık Bağımlılığı

Termoölçek potansiyelin sıcaklığa bağlı değişimi sırasıyla dejenere olmayan ve dejenere durum için Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Eğrilerin renk ve sembol kodları Şekil 4.2'deki ile aynı olmakla birlikte sıcaklık gradyeni arttıkça sıcak taraftaki tutuklama parametresinin azalması ve (4.12) de bulunan T_H çarpanı nedeniyle klasik ve kuantum ölçek etkili elektrokimyasal potansiyel değerinin lineere yakın bir davranışta olduğu görülmektedir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi dejenere durumda termoölçek potansiyel farkın genliği dejenere olmayan durumdaki sonuçlara kıyasla düşük olmasına rağmen benzer davranış gözlemlenmiştir. Gerek dejenere gerekse dejenere olmayan durumda 1D/3D konfigürasyonuna sahip termoölçek eklemde indüklenen net elektrokimyasal potansiyel farkın büyüklüğü 2D/3D yapıdaki değerinden daha yüksektir. Yüksek dejenerasyon durumunda kuantum ölçek etki klasik ölçek etkinin altında kalmasıyla birlikte toplam termoölçek potansiyelin işareti pozitiftir.



Şekil 4.3 : Dejenere olmayan koşulda 2D/3D ve 1D/3D yapılar için termoölçek potansiyelin sıcaklık bağımlılığı.

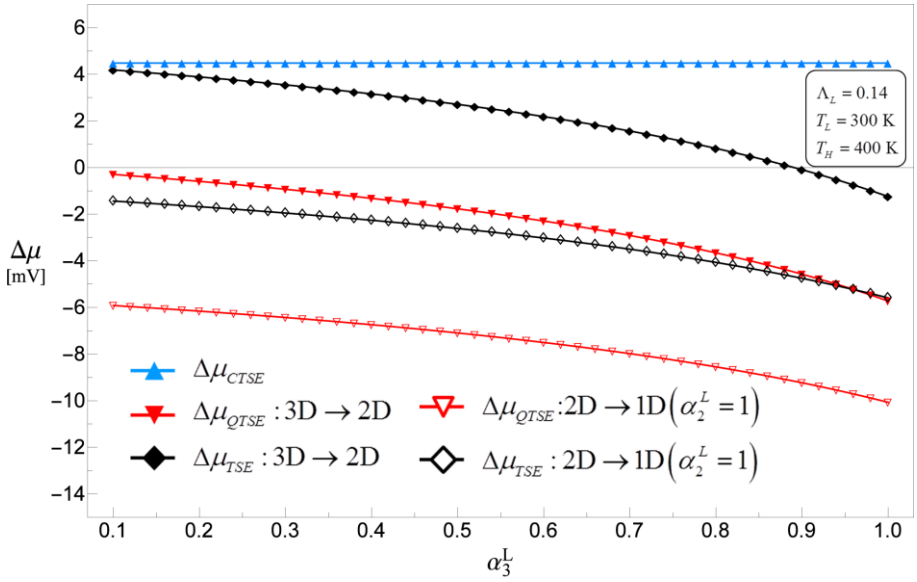


Şekil 4.4 : Dejenere koşulda 2D/3D ve 1D/3D yapılar için termoölçek potansiyelin sıcaklık bağımlılığı.

4.3 Elektrokimyasal Potansiyel Fark Üzerine Klasik ve Kuantum Ölçek Etkilerin Tutuklama Parametresi Bağımlılığı

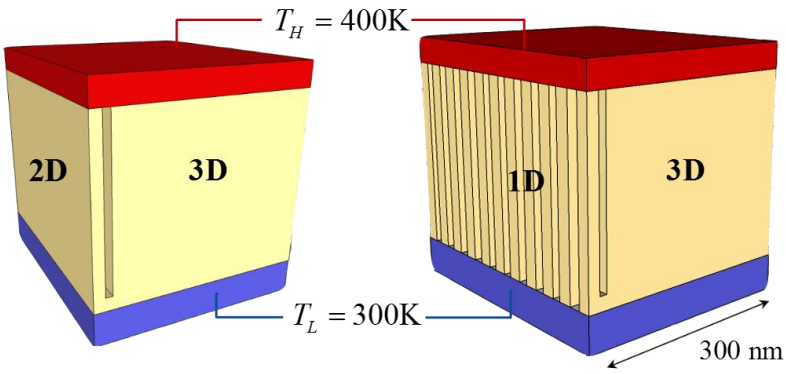
Termoölçek eklemin soğuk ve sıcak taraf sıcaklıkları sırasıyla 300 K ve 400 K seçilerek $\Lambda_L = 0.14$ değeri için termoölçek potansiyel farkın $T_L = 300$ K sıcaklığında 3 yönündeki tutuklama parametresine bağlı değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. Burada ele alınan soğuk tarafın boyutsuz kimyasal potansiyel değeri, 2D/3D ve 1D/3D konfigürasyonlarında elde edilen kuantum termoölçek potansiyel değerlerindeki farkın en büyük olduğu dejenerasyona karşılık gelmektedir (Şekil 4.3). Yalnızca sıcaklığa

bağlı olarak değişen klasik termoölçek etkili potansiyel farkın değişmediği açıkça görülürken, yüksek tutuklama koşulunda kuantum ölçek etkinin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, yığın malzemeden bir yöndeki tutuklama koşuluna geçişte net termoölçek potansiyel farkın sıfır yapan belirli bir α_3^L değeri, klasik ve kuantum termoölçek etkilerin karşıt yöndeki davranışını doğrulama açısından önemli bir göstergedir.



Şekil 4.5 : Zayıf dejenere koşulda 2D/3D ve 1D/3D yapılar için termoölçek potansiyelin soğuk taraf tutuklama parametresine bağımlılığı.

$T_L = 300\,\mathrm{K}$ ve $T_H = 400\,\mathrm{K}$ sıcaklık koşulları altında iki farklı konfigürasyona sahip termoölçek eklem düzenekleri Şekil 4.6'da verilmiştir. 2D/3D yapıdaki eklemde kuantum kuyu formundaki ince yapı ile yığın yapıdaki malzeme nano ölçekteki bir yalıtkan malzeme ile ayrılmıştır. 1D/3D konfigürasyonunda ise yığın yapıdaki malzemenin yüzeyini kaplayacak şekilde sıralanmış kuantum tel formunda yapılar yine yalıtkan malzeme ile birbirinden ayrılarak yerleştirilmiştir.



Şekil 4.6 : 2D/3D ve 1D/3D konfigürasyonuna sahip termoölçek eklemler.

Farklı dejenerasyon değeri ve eklem konfigürasyonu koşulları için hesaplanmış termoölçek potansiyeller Çizelge 4.1'de verilmiştir. Birim eklem kalınlığı başına indüklenen termoölçek potansiyel fark $\Delta\mu'$ ile sembolize edilmiştir. Kalınlığı 300 nm olarak seçilen eklemin nano tarafının kalınlığı 3.8 nm iken makro tarafın kalınlığı 296.2 nm dir. Elektron – elektron ortalama serbest yol uzunluğu 30 nm civarında olduğundan makro tarafın kalınlığı hidrodinamik transport rejim koşullarını sağlamaktadır. Diğer taraftan 3.8 nm büyüklüğü 300 K de tutuklama parametresini bir yapan değerdir.

Çizelge 4.1 : Farklı konfigürasyon ve dejenerasyon koşuları altında $T_L = 300\,\text{K}$ ve $T_H = 400\,\text{K}$ için birim eklem kalınlığı başına termoölçek potansiyel farklar.

	2D/3D $(L_n = 3.8\text{ nm}\quad L_M = 296.2\text{ nm})$			1D/3D $(L_n \times L_n = 3.8 \times 3.8\text{ nm}\quad L_M = 296.2\text{ nm})$		
Λ_L	$\Delta\mu'_{TSE}$ $[\mu\text{V/nm}]$	$\Delta\mu'_{CTSE}$ $[\mu\text{V/nm}]$	$\Delta\mu'_{QTSE}$ $[\mu\text{V/nm}]$	$\Delta\mu'_{TSE}$ $[\mu\text{V/nm}]$	$\Delta\mu'_{CTSE}$ $[\mu\text{V/nm}]$	$\Delta\mu'_{QTSE}$ $[\mu\text{V/nm}]$
–5	–10.5	16.5	–27.0	–21.8	16.5	–38.3
10	3.5	5.2	–1.7	1.7	5.2	–3.5

Dejenerasyonun klasik ve kuantum termoölçek etkilerini azaltması sebebiyle her iki konfigürasyon için dejenere olmayan yarıiletken eklemlerde birim kalınlıktaki termoölçek potansiyel farkın daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, artan tutuklama nedeniyle 1D/3D konfigürasyona sahip dejenere olmayan eklemde indüklenen net potansiyel farkın büyüklüğü en yüksek değerini almaktadır. Çizelge 1'de verilen sonuçların hesaplanması sırasında değerler arasında malzeme bilgisinden bağımsız bir karşılaştırma yapmak amacıyla yük taşıyıcıların etkin kütle değeri için serbest elektron kütlesi seçilmiştir. Olası bir deneysel doğrulamada kullanılacak yarı iletken malzemenin etkin kütle değeri ele alınarak bu çalışmada sunulan model ile hesaplama yapılmalıdır. Diğer taraftan şekiller ile verilen sonuçlar

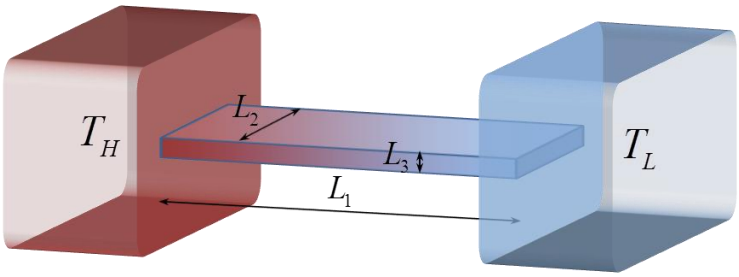
etkin kütle ve malzeme boyutlarına ayrı ayrı bağlı değil doğrudan tutuklama parametrelerine bağlıdır.

Bu bölümde kuantum ölçek etkilerin makroskopik seviyede gözlemlenmesine olanak sağlayacak deney düzenekleri önerilmektedir. Termoölçek potansiyel fark ölçümlerine dayalı bu düzeneklerde kullanılacak yarıiletken tabanlı termoölçek eklemlerin üretilmesi ve ölçümlenmesi sırasında malzeme seçimi, sabit sıcaklık gradyen koşulları, boyutlandırma gibi yapısal faktörlerin yanında, özellikle tutuklanmış yapıya geçiş bölgelerinde ortaya çıkabilecek ve salt kuantum ölçek etkilerini maskeleyebilecek tünelleme ve diğer Coulombik etkileri elimine edecek yöntemlerin de göz önüne bulundurulması gerekmektedir. Deneysel doğrulamanın ardından termoelektrik cihazlara benzer şekilde kademeli termoölçek eklemlerden oluşturulmuş cihazların doğrudan enerji dönüşüm teknolojilerinde yer alması ön görülmektedir. Bu ikinci fazda; malzeme, konfigürasyon sıcaklık aralığı gibi etkenler çeşitlendirilerek termoölçek cihazların gelişim sürecinin ivmeli bir şekilde başlayacağı ve kuantum aygıtlar alanında önemli bir yer edineceği umulmaktadır.

5. KNUDSEN YASASI ÜZERİNE KUANTUM ÖLÇEK ETKİLER

Termoölçek potansiyelin indüklenmesinde sürücü kuvvetin kimyasal potansiyel fark olduğu önceki bölümde gösterilmiştir. Sıcaklık gradyenine maruz bırakılmış tekil malzemeden bir kanal boyunca kimyasal potansiyelde farkı ortaya çıkaran etki ise sıcaklığa bağlı parçacık yoğunluğu değişimidir. Bu bölümde termoölçek etki mekanizmasını daha derinlemesine irdelemek amacıyla genellikle seyreltik atomik gazların davranışını inceleyen Knudsen yasası, Fermi gazı göz önüne alınarak dejenere ve kuantum ölçek etkiler altında modifiye edilmiş, yük taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi, boyutsuz büyüklükler cinsinden farklı dejenerasyon ve tutuklama koşullarında ayrı ayrı incelenmiştir.

Sıcaklık gradyeni uygulanmış bir kanaldaki seyreltik klasik (Maxwell) gaz transportunda yoğunluk ve sıcaklık arasındaki Knudsen Yasası olarak bilinen ilişki daimi rejim ve sıfır akış koşulu göz önüne alınarak $n/\sqrt{T} = sbt$ biçiminde tanımlanır. Isıl transpirasyon olayına dayanan bu yasa, balistik transport rejim koşullarını sağlayan çok düşük yoğunluk veya parçacıklarının ortalama serbest yoluna yakın büyüklükteki dar kanaldaki transport durumları için geçerlidir. Bu bağlamda Knudsen yasası, balistik rejim koşulları için elektronlar gibi Fermi gazlarına da uygulanabilir. Şekil 5.1'de gösterilen dikdörtgen kesitli dar bir kanalda yüksek ve düşük sıcaklık rezervuarlarında bulunan, atomik gazlara kıyasla büyük de Broglie dalga boyuna sahip elektronlar ele alınmıştır.



Şekil 5.1 : Sıcaklık gradyeni altında Fermi gazı (elektron) içeren dikdörtgen kesitli kanal.

Balistik rejim koşullarını sağlamak üzere transport yönüne dik olan doğrultudaki L_2 ve L_3 uzunlukları L_1 e göre dar seçilmiştir. Söz konusu kanalın transport yöne dik ölçülerinin parçacıkların de Broglie dalga boylarına da yakın olması durumunda Knudsen yasası üzerine kuantum ölçek etkileri de gözönüne alınmalıdır. Ayrıca parçacık yoğunluğunun yüksek olması halinde kuantum dejenerasyon da önem kazanacağından Knudsen yasasına etkileri hesaba katılmalıdır. Yoğunluğun Maxwell istatistiğinin koşullarını sağlaması halinde ise salt kuantum ölçek etkileri altında Knudsen yasasının incelenmesine olanak sağlanmaktadır. Yüksek dejenerasyon ve zayıf tutuklama koşulları altında ise salt dejenerasyon etkilerini incelemek mümkündür.

5.1 Sıcaklık Gradyeni Altındaki Kapalı Bir Nano Kanalda Yoğunluk ve Sıcaklık İlişkisi

Bileşke tabanlı durulma zamanı yaklaşımı göz önüne alınarak boyutsuz kimyasal potansiyele ait sıcaklığa bağlı diferansiyel denklem,

$$\frac{g_0}{g_2} d\Lambda = -\frac{1}{T} dT \tag{5.1}$$

şeklinde ifade edilir. Transport yönünün 1 olarak seçildiği problemde Bölüm 2'de elde edilen boyutsuz yük taşıyıcı yoğunluğu ifadesi,

$$\tilde{n} = \gamma_s \left[-Li_{3/2} - \frac{(\alpha_2 + \alpha_3)}{\sqrt{\pi}} Li_1 + \frac{(\alpha_2 \alpha_3)}{\pi} Li_{1/2} \right] \tag{5.2}$$

biçimde verilir. Knudsen yasası üzerine dejenere ve kuantum ölçek etkilerini belirlemek amacıyla uygulanacak genel yöntem (5.1)'in çözümü olan boyutsuz kimyasal potansiyeli (5.2) yardımıyla elimine ederek bağıl yük taşıyıcı yoğunluğu, $\hat{n} = n/n_L$ ve boyutsuz sıcaklık, $\tilde{T} = T_L/T$ arasındaki ilişkiyi elde etmektir. Polilogaritma fonksiyonlarına bağlı olarak genelleştirilmiş g_a ifadesinin Bölüm 3'te verilen salt dejenere etki ve salt kuantum etkiler göz önünde bulundurularak hesaplanmış analitik ifadeleri yardımıyla bu bölümde modifiye Knudsen yasası için analitik sonuçlar ayrı ayrı elde edilmiştir. Bununla birlikte güçlü dejenere ve tutuklama koşullarının aynı anda geçerli olduğu durumda sonuçlar, verilen bir $\tilde{n}_L = n_L/n_q$ değeri

ve düşük sıcaklık tarafındaki tutuklama parametreleri $\alpha_2(T_L)=\alpha_2^L$ ve $\alpha_3(T_L)=\alpha_3^L$ için sayısal olarak elde edilmiştir.

5.1.1 Salt dejenere etkiler altındaki Knudsen yasası

Yalnızca dejenere etkileri ele almak amacıyla (3.3) ifadesinde yer alan tutuklama parametreleri sıfıra götürülerek (5.1) eşitliği,

$$\frac{Li_1}{Li_2}d\Lambda=-\frac{1}{T}dT \tag{5.3}$$

biçiminde sadeleşir. (5.3) denkleminin analitik çözümü ise,

$$T^2Li_2\left(-e^{\Lambda}\right)=sbt \tag{5.4}$$

şeklinde ifade edilir. Boyutsuz sıcaklık tanımı kullanılarak (5.4) ifadesi,

$$\tilde{T}^2=\frac{Li_2\left(-e^{\Lambda}\right)}{Li_2\left(-e^{\Lambda_L}\right)} \tag{5.5}$$

olarak boyutsuzlaştırılır. Burada Λ_L, T_L sıcaklığındaki boyutsuz kimyasal potansiyeli temsil etmektedir. Bununla birlikte salt dejenere koşulda (5.2) ifadesi $\gamma_s=2$ olmak üzere,

$$\tilde{n}=-2Li_{3/2}\left(-e^{\Lambda}\right) \tag{5.6}$$

şeklinde kısalır. Şiddetli dejenere koşul için $(\Lambda>>1)$ Polilogaritma fonksiyonlarının asimptotik yaklaşımları,

$$Li_2\left(-e^{\Lambda}\right)\cong\Lambda^2\left(1+\frac{\pi^2}{3\Lambda^2}\right) \tag{5.7a}$$

$$Li_{3/2}\left(-e^{\Lambda}\right)\cong\frac{8}{3\sqrt{\pi}}\Lambda^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\Lambda^2}\right) \tag{5.7b}$$

biçiminde verilir. Buradan, (5.5) ve (5.6) ifadelerinin asimptotik halleri,

$$\tilde{T}^2 \cong \frac{\Lambda^2\left(1+\frac{\pi^2}{3\Lambda^2}\right)}{\Lambda_L^2\left(1+\frac{\pi^2}{3\Lambda_L^2}\right)} \tag{5.8a}$$

$$\tilde{n} \cong \frac{8}{3\sqrt{\pi}}\Lambda^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\Lambda^2}\right) \tag{5.8b}$$

şeklini alır. (5.8b)'nin ters çözümünden, boyutsuz yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı kimyasal potansiyel ifadesi,

$$\Lambda = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}\tilde{n}^{2/3}\left[1-\frac{4\pi}{9}\left(\frac{\pi}{3\tilde{n}^4}\right)^{1/3}\right] \tag{5.9}$$

olarak elde edilir. (5.9) ifadesi (5.8a)'da yerine konularak şiddetli dejenere koşul için boyutsuz Knudsen yasasının asimptotik formu,

$$\hat{n} = \frac{n}{n_L} \cong 1+\frac{8\pi^{4/3}}{3^{7/3}\tilde{n}_L^{4/3}}\left(1-\frac{1}{\tilde{T}^2}\right) \tag{5.10}$$

biçiminde ifade edilir. Tam dejenere durum için $\left(\Lambda \to \infty \text{ veya } \tilde{n}_L \to \infty\right)$ (5.10) ifadesinin ikinci terimi düşerek beklenildiği gibi parçacık yoğunluğu n_L değerinde sabit kalır. Benzer şekilde, zayıf dejenere koşul için $\left(\Lambda << -1\right)$ Polilogaritma fonksiyonlarının asimptotik ifadeleri,

$$Li_2\left(-e^{\Lambda}\right) \cong -e^{\Lambda}\left(1-\frac{e^{\Lambda}}{4}\right) \tag{5.11a}$$

$$Li_{3/2}\left(-e^{\Lambda}\right) \cong -e^{\Lambda}\left(1-\frac{e^{\Lambda}}{2\sqrt{2}}\right) \tag{5.11b}$$

şeklindedir. Buradan, (5.5) ve (5.6) ifadeleri (5.11a) ve (5.11b) yardımıyla birleştirilerek zayıf dejenere durum için boyutsuz Knudsen yasası,

$$\hat{n} = \sqrt{\tilde{T}}\left[1 - \frac{\tilde{n}_L}{8}\left(1 - \tilde{T}^2\right)\right] \tag{5.12}$$

biçiminde modifiye edilir. Dejenere olmayan koşul $\left(\Lambda \to -\infty \text{ veya } \tilde{n}_L \to 0\right)$ için (5.12) ifadesinin klasik Knuden yasasını $\left(\hat{n} = \sqrt{\tilde{T}}\right)$ sağladığı görülmektedir. Salt dejenere etkiler altında modifiye edilmiş Knudsen yasasının farklı dejenerasyon koşulları için geçerli analitik ifadeleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Salt Kuantum Dejenere Etkiler Altında Modifiye Knudsen Yasası.

Dejenerasyon	$\hat{n} = n/n_L$
$\Lambda \to \infty$	1
$\Lambda >> 1$	$1 + \frac{8\pi^{4/3}}{3^{7/3}\tilde{n}_L^{4/3}}\left(1 - \frac{1}{\tilde{T}^2}\right)$
$\Lambda << -1$	$\sqrt{\tilde{T}}\left[1 - \frac{\tilde{n}_L}{8}\left(1 - \tilde{T}^2\right)\right]$
$\Lambda \to -\infty$	$\sqrt{\tilde{T}}$

(5.5) ve (5.6) ifadelerinin birlikte sayısal çözümü ile yaklaşım yapmadan elde edilebilen Knudsen yasasından %1'in altında bağıl sapma ile doğru sonucu öngörebilme koşulu; (5.10) ifadesi için $\hat{n}_L > 159$ $\left(n_L > 3.78\times10^{22}\,\text{cm}^{-3}\right)$ ve (5.12) ifadesi için ise $\hat{n}_L < 0.1$ $\left(n_L < 2\times10^{19}\,\text{cm}^{-3}\right)$ olmaktadır. Bu yoğunluk koşulları arasında ise sayısal çözüm gerekmektedir.

5.1.2 Salt tutuklama etkileri altındaki Knudsen yasası

Dejenere olmayan durumda, (3.3) ifadesinde yer alan Polilogaritma fonksiyonları sadeleşerek *g* fonksiyonlarının oranı,

$$\left(\frac{g_0}{g_2}\right)_{MB} = \frac{1}{2}\frac{1 - \frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\alpha_2 + \alpha_3\right) + \frac{3\alpha_2\alpha_3}{2\pi}}{1 - \frac{9\sqrt{\pi}}{32}\left(\alpha_2 + \alpha_3\right) + \frac{3\alpha_2\alpha_3}{4\pi}} \tag{5.13}$$

şeklinde ifade edilir. (5.13) eşitliği kullanılarak (5.3) diferansiyel denkleminin sıcaklığa bağlı genel çözümü analitik olarak,

$$\Lambda(T) = 2\ln\left(\frac{T_L}{T}\right) + \ln\left[\frac{1-\frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\alpha_2^L+\alpha_3^L\right)+\frac{3\alpha_2^L\alpha_3^L}{2\pi}}{1-\frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\alpha_2+\alpha_3\right)+\frac{3\alpha_2\alpha_3}{2\pi}}\right] + \Lambda_L \tag{5.14}$$

biçimde elde edilir. Diğer taraftan, Maxwell gazları için parçacık sayısı,

$$N = e^{\Lambda}\xi \tag{5.15}$$

ile temsil edilir. Burada, ξ bölüşüm fonksiyonu olmak üzere,

$$\xi = \sum_{i_1,i_2,i_3=1}^{\infty} e^{-(\alpha_1 i_1)^2-(\alpha_2 i_2)^2-(\alpha_3 i_3)^2} \tag{5.16}$$

şeklinde tanımlanır. (5.16) ifadesine Poisson toplam formülünün ilk iki terimi uygulandığında boyutsuz bölüşüm fonksiyonu,

$$\tilde{\xi} = \frac{\xi}{\xi_{cl}} = 1-\frac{\alpha_2+\alpha_3}{\sqrt{\pi}}+\frac{\alpha_2\alpha_3}{\pi} \tag{5.17}$$

biçiminde ifade edilir. Burada ξ_{cl}, V hacmine sahip yığın domendeki parçacıklar için klasik bölüşüm fonksiyonu olup,

$$\xi_{cl} = \gamma_s V\left(\frac{2\pi m k_b T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{5.18}$$

olarak tanımlanır. Yerel denge koşulları altında boyutsuz kimyasal potansiyel ifadesi,

$$\Lambda(T) = \ln\left(\frac{\hat{n}}{2}\right) - \ln\left(1-\frac{\alpha_2+\alpha_3}{\sqrt{\pi}}+\frac{\alpha_2\alpha_3}{\pi}\right) \tag{5.19}$$

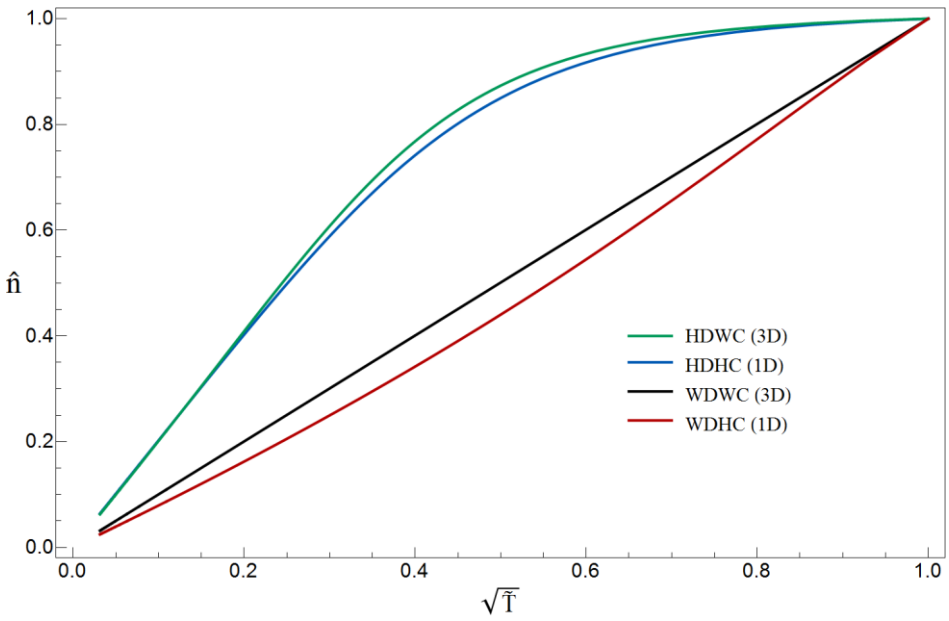
şeklinde verilir. Son olarak, (5.14) ve (5.19) ifadeleri birleştirilip $\alpha = \alpha^L\sqrt{\tilde{T}}$ bağıntısı kullanılarak salt kuantum ölçek etkiler altında modifiye edilmiş boyutsuz Knudsen yasası,

$$\hat{n}=\sqrt{\tilde{T}}\left[\frac{1-\frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\alpha_2^L+\alpha_3^L\right)+\frac{3\alpha_2^L\alpha_3^L}{2\pi}}{1-\frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\alpha_2^L+\alpha_3^L\right)\sqrt{\tilde{T}}+\frac{3\alpha_2^L\alpha_3^L}{2\pi}\tilde{T}}\right]\left(\frac{1-\frac{\alpha_2^L+\alpha_3^L}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\tilde{T}}+\frac{\alpha_2^L\alpha_3^L}{\pi}\tilde{T}}{1-\frac{\alpha_2^L+\alpha_3^L}{\sqrt{\pi}}+\frac{\alpha_2^L\alpha_3^L}{\pi}}\right) \tag{5.20}$$

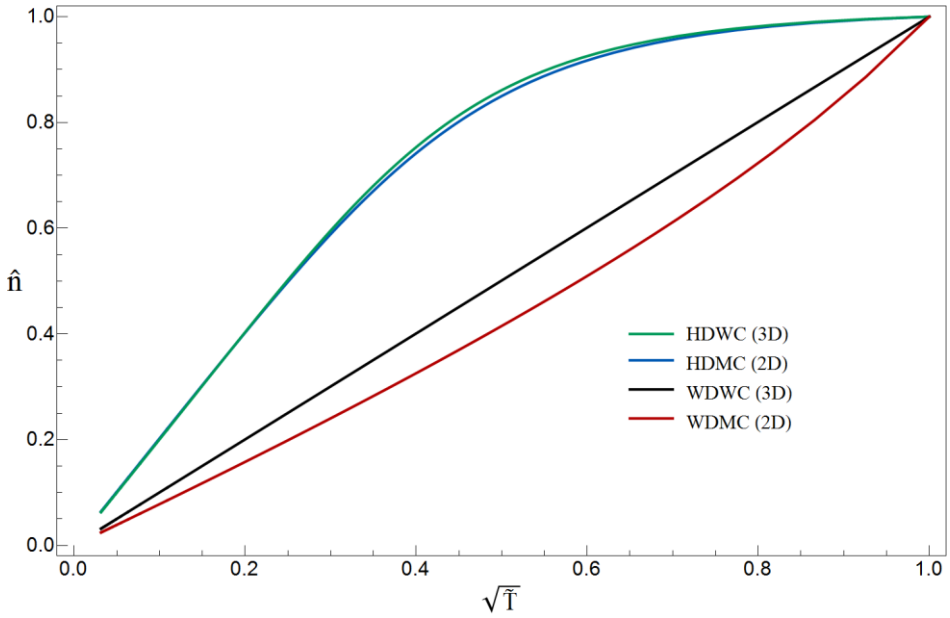
şeklinde elde edilir.

5.2 Kuantum Dejenerasyon ve Kuantum Ölçek Etkiler Altında Knudsen Yasası

Farklı dejenerasyon ve tutuklama koşulları ele alınarak Knudsen yasası modikikasyonu için elde edilen sonuçlar, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te verilmiştir. Burada, zayıf dejenere ve zayıf tutuklama koşulunun aynı anda geçerli olduğu durumu temsil eden siyah eğri, klasik Knudsen yasasına karşılık gelmektedir. Kırmızı eğri Şekil 5.2 de salt kuantum ölçek etkiler altında 1D yapılar için, Şekil 5.3'te ise 2D tutuklama koşulu için yoğunluk ve sıcaklık ilişkisini temsil etmektedir. Salt dejenere etkinin sonuçlarını göstermek amacıyla zayıf tutuklama koşulu için yeşil eğri, güçlü tutuklama koşulları için mavi eğri kullanılmıştır.



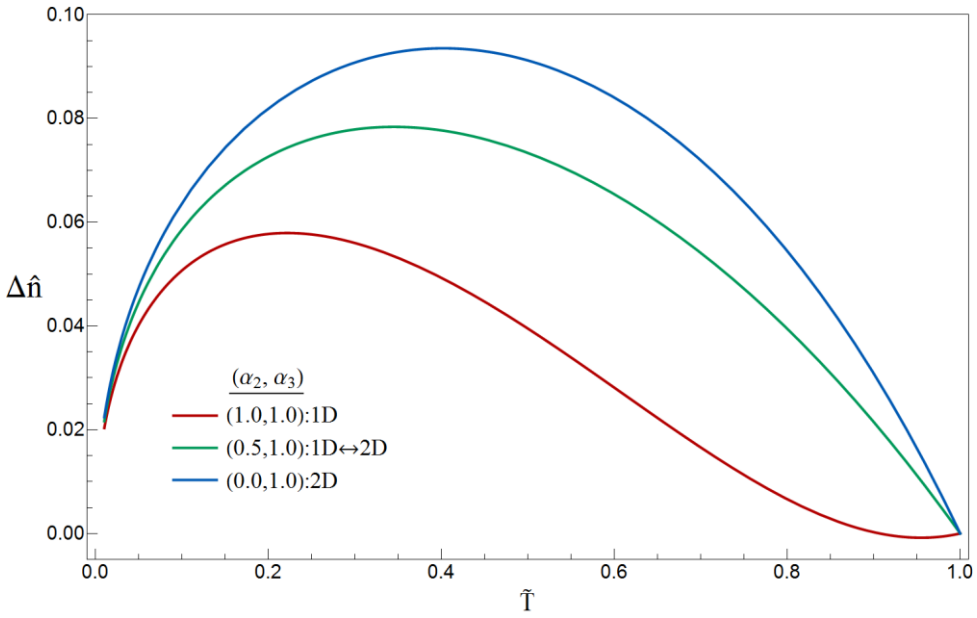
Şekil 5.2 : İki yönde tutuklama koşulu (1D) için modifiye Knudsen yasası.



Şekil 5.3 : Bir yönde tutuklama koşulu (2D) için modifiye Knudsen yasası.

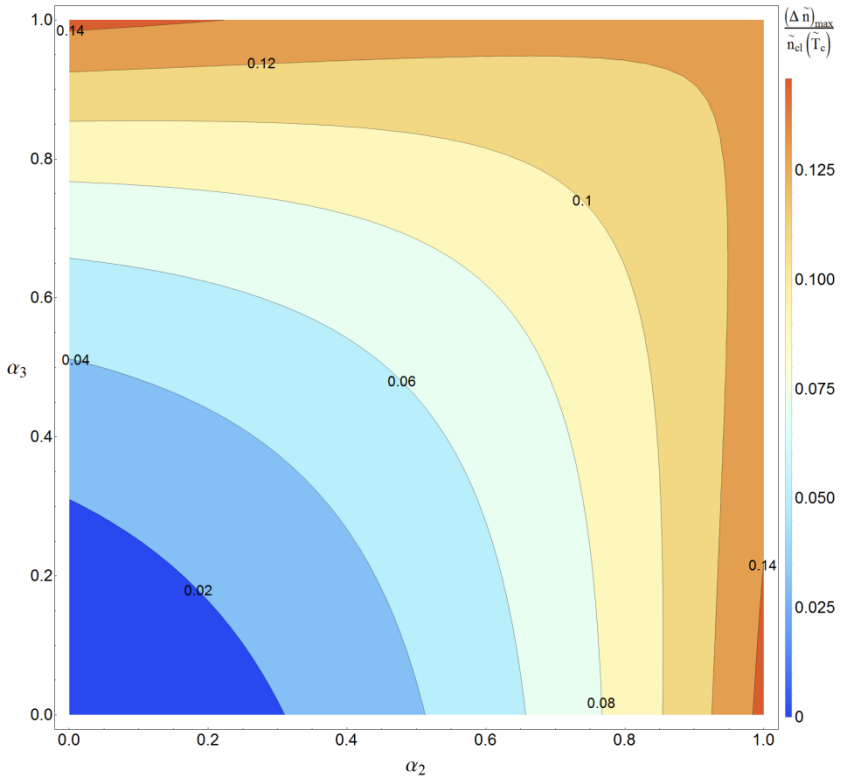
Hesaplamalar için gereken 300K sıcaklıktaki yük taşıyıcı yoğunluk değerleri, yüksek ve düşük dejenere koşulları için sırasıyla $\hat{n}_L = 40$ $\left(n_L = 5\times10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}\right)$, $\hat{n}_L = 0.04$ $\left(n_L = 5\times10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}\right)$ olarak seçilmiştir. Zayıf tutuklama koşulu için, yoğunluğun sıcaklıkla düşüşü artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. Nitekim yüksek sıcaklık limitinde dejenerasyonun etkisi zayıflayarak modifiye Knudsen yasası klasik değerine dönüşmektedir. Bununla birlikte, salt dejenere etki sebebiyle yoğunluğun klasik Knudsen değerinden maksimum bağıl sapması, $\Delta\hat{n}_{\max}\big/\sqrt{\tilde{T}_{cl}}$, %75 civarındadır. Diğer yandan, salt kuantum ölçek etkiler nedeniyle her iki tutuklama koşulu için yoğunluk ve sıcaklığın karekökü arasındaki doğrusal ilişki bozulmaktadır (kırmızı eğri). Ancak, 2D yapılar için klasik Knudsen yasasından sapmanın miktarı 1D koşula göre daha yüksektir. Buna karşın, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'teki mavi ve yeşil eğriler karşılaştırıldığında şiddetli dejenere koşullarında tutuklamanın kuantum ölçek etkiler ile orantılı olduğu görülmektedir.

Salt kuantum ölçek etkilerin klasik Knudsen yasasından sapmasını daha detaylı incelemek amacıyla boyutsuz yoğunluk farkının boyutsuz sıcaklığa bağlı değişimi farklı tutuklama koşulları ve dejenere olmayan durum için Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Kırmızı eğrinin 1D, mavi eğrinin 2D tutuklama koşulunu temsil ettiği sonuçlarda 1D domenden 2D domene geçiş yeşil eğri ile gösterilmiştir.

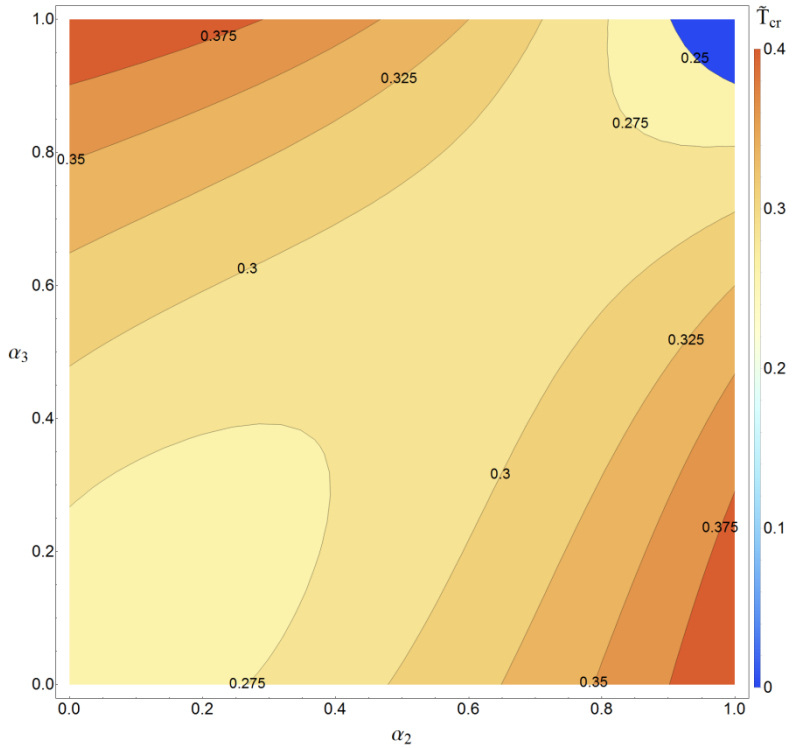


Şekil 5.4 : Farklı tutuklama koşulları için yoğunluktaki sapmanın sıcaklığa bağlı değişimi.

Her üç tutuklama koşulu için klasik Knusden yasasındaki sapmanın belirli bir kritik sıcaklık değerine karşılık gelen maksimum değeri olduğu ve tutuklama ile birlikte bu maksimum değerlerin azaldığı görülmektedir. Beklenenin aksine 2D tutuklama koşulunda sapmanın miktarı her iki yönde tutuklamanın olduğu 1D domene karşılık gelen sapmadan fazladır. Şekil 5.5'te yoğunluktaki bağıl sapmanın tutuklama parametrelerine bağlı değişimi verilmiştir. Sağ üst köşede gösterilen 1D tutuklama koşulu için klasik Knudsen yasasından bağıl sapmanın değeri %12 mertebesindedir. Bununla birlikte bu değer 2D tutuklama koşulu için %14 e çıkmaktadır. Bağıl sapmanın en yüksek değerine karşılık gelen kritik sıcaklıkların tutuklama parametrelerine bağlı değişimi ise Şekil 5.6 da verilmiştir. (5.20) ifadesinin sıcaklığa bağlı fonksiyonel davranışı sebebiyle en yüksek tutuklama koşulu için boyutsuz kritik sıcaklığın en düşük değerini aldığı, diğer bir deyişle 1D yapılarda klasik Knudsen yasasında sapmanın en yüksek değerine yüksek sıcaklık limitinde ulaşıldığı görülmektedir. Buna karşın ilgili sapmanın mutlak maksimumuna ulaşmak için tutuklama koşulunun 2D olması ve sıcaklığın 800K civarında tutulması gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.5 : Knudsen yasasından bağıl sapmanın tutuklama parametrelerine bağlı değişimi.



Şekil 5.6 : Boyutsuz kritik sıcaklığın tutuklama parametrelerine bağlı değişimi.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, Fermi gazı olan serbest elektronlar göz önüne alınarak Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü olarak bilinen termoelektrik büyüklükler üzerine tutuklanmış yapılarda ortaya çıkan kuantum ölçek etkiler balistik rejim koşulunda analiz edilmiştir. Boltzmann transport denklemine dayalı türetimlerde çarpışma frekanslarının tersi olan durulma zamanı için bileşke ve bileşen tabanlı yaklaşımlar tanımlanarak parçacık akısı elde edilmiş ve bu iki farklı yaklaşım için termoelektrik büyüklükler ayrı ayrı türetilmiştir.

Bileşke tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında Seebeck katsayısının boyutsuz kimyasal potansiyel bağımlılığı, tam ve analitik çözümler için verilmiştir. Her iki modelde artan yoğunluk ve tutuklama ile birlikte Seebeck katsayısındaki düşüş literatür ile uyumludur. Kuantum ölçek etkilerini analiz etmek amacıyla bileşke tabanlı Seebeck katsayısı yığın yapıdaki değerine bölünerek boyutsuzlaştırılmış ve 2D, 1D, 0D yapılarda yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi incelenmiştir. Fermi seviyesi civarındaki parçacıkların Seebeck katsayısına olan katkılarını öngören tam çözüm modelinde dejenere durumda salınımlı davranış ortaya çıkarken analitik model, bu davranışı öngörememekte ancak salınımların ortalama değerlerini takip eden sonuçları içermektedir.

Matematiksel modelin güvenirliliğini incelemek amacıyla n-tipi PbTe malzemedeki termoelektrik eklemde literatürde elde edilmiş deneysel sonuçlar tez kapsamına ortaya konan model sonuçları ile karşılaştırılarak bağıl hatalar verilmiş ince film örnekleri için tam çözüm modelinin bağıl hatası % 1 in altında iken analitik modelin bağıl hatası % 5 civarında olduğu belirlenmiştir.

Fermi kabuğu içindeki işgal edilen kuantum hallerin sayısına bağlı olarak değişen varyansı temsil eden $f_0'(1-f_0')$ fonksiyonu, enerjinin Fermi seviyesine göre farkına bağlı olarak incelenmiştir. Seebeck katsayısı da dahil olmak üzere bu terimi içeren tüm transport büyüklüklerin özellikle dejenere bölgede salınımsal davranışını anlamada toplam varyasın kilit bir rol oynadığı saptanmıştır.

Elektriksel iletkenliğin dejenerasyona ve yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlı değişimi incelendiğinde bileşke tabanlı durulma zamanı model sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte artan tutuklama koşullarında elektriksel iletkenliğin büyüklüğündeki düşüş özellikle 3D koşulundan 2D tutuklama koşuluna inildiğinde belirginleşmiştir. Bileşen ve bileşke tabanlı modellerden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında iki yaklaşım arasındaki farkın ele alınan termoelektrik büyükler arasında en fazla elektriksel iletkenlikte olduğu gözlemlenmiştir.

Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik sonuçlarıyla elde edilen güç faktörü için benzer işlem uygulanarak kuantum ölçek etkiler altında güç faktörü değerlerinin tez kapsımda ele alınan taşıyıcı yük yoğunluğu aralığı ve belirli bir tutuklama koşulu için literatürle uyumlu olarak bir maksimum değere ulaştığı ve bileşen tabanlı yaklaşımla elde edilen sonuçların bileşke tabanlıya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Güç faktörü büyüklüklerinin iki farklı durulma zamanı yaklaşımı sonucu belirlenen maksimum değerlere göre normalize edildiğinde dejenerasyona bağlı davranışlarının birbirlerine yakın olması modellerin karşılaştırılmasında bir diğer önemli sonuçtur.

Ölçek etkiler altında incelenen termoölçek potansiyel kapsamında indüklenen elektrokimyasal potansiyelin gerek klasik gerekse kuantum ölçek etkili katkıların artan dejenerasyon ile azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, kuantum ölçek etkilerinin yük taşıyıcı yoğunluğuna bağımlılığı, ters işaretli bir potansiyeli indükleyen klasik ölçek etkilerinkine kıyasla daha şiddetlidir. Bu sebeple, düşük dejenere koşulundan yüksek dejenere koşuluna geçildiğinde indüklenen toplam elektrokimyasal farkın işaret değiştirdiği de gösterilmiştir. Bu durum olası bir deney düzeneğinde kuantum ölçek etkilerin makroskopik düzeyde deneysel doğrulanması sürecinde dikkat edilmesi gereken oldukça önemli bir bulgudur.

Termoölçek eklemin maruz kalacağı sıcaklık farkı arttırıldığında indüklenecek elektrokimyasal potansiyel farkın genliğinde beklenildiği gibi artış gözlemlenmiştir. 2D/3D ve 1D/3D tutuklama koşulları altında indüklenen potansiyel farklar incelenmiştir. Tutuklamanın kuantum ölçek etkili potansiyel farkı arttırdığı ancak tutuklama koşulundan bağımsız ve ters yönde indüklenen klasik ölçek etkili potansiyel fark sebebiyle, ölçülecek olan toplam potansiyel farkta azalmaya neden olduğu görülmüştür. Bu bağlamda birim kalınlık başına indüklenen elektrokimyasal farklar incelendiğinde düşük yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip malzemeden üretilmiş 1D/3D

konfigürasyonuna sahip bir termoölçek eklemde indüklenecek elektrokimyasal fark en fazla olacağı anlaşılmıştır.

Termoölçek etkilerin mekanizmasının daha detaylı anlaşılabilmesi için klasik Knudsen yasası, kuantum ölçek ve dejenerasyon etkileri göz önüne alınarak modifiye edilmiştir. Bu çerçevede genelleştirilmiş ifadelerin sonuçları ile sıcaklık-yoğunluk ilişkileri incelenmiştir. Literatüre katkı niteliği taşıyan analitik ifadeler ve dejenerasyon ve tutuklama koşulları altında ortaya çıkan yeni davranışların varlığı gösterilmiştir.

Tez kapsamında ele alınan kuantum ölçek etkileri sadece malzeme ölçülerindeki değişimler ele alınarak incelenmiş olup benzer şekilde dış manyetik ve/veya elektrik alanların uygulanması ile de bu etkiler oluşturulabilir. Tutuklama parametresi olarak karakteristik uzunluk yerine manyetik veya elektrik alan şiddeti kontrol parametresi seçilerek tutuklamanın dış alanlar ile kontrol edildiği kuantum ölçek etkiler altında yarı iletken malzemelerde transport ve termodinamik büyüklüler yeniden incelenerek sonuçlar literatüre katkı olarak sunulabilir.

Tez kapsamında serbest Fermi gaz modeli kullanılmış olup, özellikle düşük boyutlu ve düşük yoğunluklu sistemlerde Coulombik ve kapasitif etkilerin önem kazanması nedeniyle çok parçacık etkileşimlerinin de modele katılması yeni bir gelişme sağlayacaktır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında literatürde var olan ve hızların bileşkesi ile ortalama sistem büyüklüğünü kullanan bileşke hız tabanlı durulma zamanın modeli yerine balistik rejimde daha hassas hesaplama olanağı sağlayan ve her bir doğrultudaki sistem büyüklüğü ve hız bileşenlerini kullanan bileşen tabanlı durulma zamanı modeli geliştirilmiştir. Öne sürülen bu durulma zamanı yaklaşımı ile mevcut durumda kullanılan bileşke model kullanılarak elde edilen termoelektrik büyüklükler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Deneysel malzeme optimizasyonunun aşırı maliyetleri ve zaman tüketimi göz önüne alındığında bu çalışmada öne sürülen modellerin termoelektrik ve termoölçek malzeme ve cihaz geliştirilmesi çalışmalarında literatüre katkı sağlaması umulmaktadır. Diğer taraftan termoölçek etkilerin doğrulanması adına bir deney düzeneğinin tasarlanması ve etkilerin ölçümlenmesi; bu tezin katkısını geliştirecek olan çalışmanın ileri bir fazı olarak görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Goldsmid H.J.** (2010). *Introduction to thermoelectricity*, Springer, Haidelberg, *7*, 191.

[2] **Seebeck, T.J.,** (1826). Ueber die Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, *Annalen der Physik und Chemie*, *6*, 133-160.

[3] **Shakouri, A.,** (2011). Recent develeopments in semiconductor thermoelectric physics and materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, *41*, 399–431

[4] **Vineis., C.J., Shakouri, A., Majumdar, A., Konatzidis, M.G.,** (2010). Nanostructered thermoelectric: big efficiency gains from small features, *Adv. Mater*., *22*, 3970–3980

[5] **Hor, Y.S., Cava, R.J.**, (2009). Thermoelectric properties of Sn-doped Bi–Sb, *J. Alloys Compd.*, *479*, 368-371

[6] **Gau, H.J., Yu, J.L., Wu, C.C., Kuo, Y.K. Ho, C.H.,** (2009). Thermoelectric properties of Zn–Sb alloys doped with In, *J. Alloys Compd.*, *480*, 73-75

[7] **Yang, J., Chen, R., Fan., X., Bao, S., Zhu, W.,** (2006). Thermoelectric properties of silver-doped n-type Bi_2Te_3-based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing, *J. Alloys Compd.*, *407*, 330-333

[8] **Cuia, J.L., Mao, L.D. Yang, W., Xu, X.B., Chen, D.Y., Xiu, W.J.,** (2007). Thermoelectric properties of Cu-doped n-type $(Bi_2Te_3)_{0.9}$–$(Bi_{2-x}Cu_xSe_3)_{0.1}$ (x = 0–0.2) alloys, *J. Solid State Chem.*, *180*, 3583–3587

[9] **Cuia, J.L., Xiu, W.J., Mao, L.D., Ying, P.Z., Jiang, L., Qian, X.,** (2007). Thermoelectric properties of Ag-doped n-type $(Bi_2Te_3)_{0.9}$–$(Bi_{2-x}Ag_xSe_3)_{0.1}$ (x = 0–0.4) alloys prepared by spark plasma sintering, *J. Solid State Chem.*, *180*, 1158–1162

[10] **Zhang, Q., Cao, F., Lukas, K., Liu, W., Esfarjani, K., Opeil, C., …… Ren, Z.,** (2012). Study of the Thermoelectric Properties of Lead Selenide Doped with Boron Gallium Indium or Thallium, *J. Am. Chem.l Soc.*, *134*, 17731–17738

[11] **Zheng, J.C.,** (2008). Recent advances on thermoelectirc materials, *Phys. China*, *3*, 269-279

[12] **Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., O'Quinn, B.,** (2001). hin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, *2*, 597–602

[13] **Chen, G., et. al.,** (2008). Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon, *Appl. Phys. Lett*., *93*, 193121-1–3.

[14] **Heremans, J.P., et al.,** (2008). Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of dtates, *Science*, *321*, 554-556.

[15] **Zheng, J.C.,** (2008). Recent advances on thermoelectric materials, *Frontiers of Physics*, *3*, 269-279

[16] **Chen, G., et. al.,** (2012). Heavy Doping and Band Engineering by Potassium to Improve the Thermoelectric Figure of Merit in p-Type PbTe, PbSe, and $PbTe_{1-y}Se_y$, *J. Am. Chem.l Soc., 134*, 10031–10038

[17] **Bhandari, C.M., Rowe, D.M.,** (1980). Silicon-germanyum alloys as high temperature thermoelectric materials. *Contemp. Phys., 21*, 219-222

[18] **Hicks, L.D., Dresselhaus, M.S.,** (1993). Effect of quantum-well structeres on the thermolectric figure of merit, *Phys. Rev. B, 47*, 12727–12731

[19] **Harman, T.C., Walsh M.P., Laforge B.E. and Turner, G.W.** (1999). PbTe/Te supplattice structures with enhanced thermoelecitrc figures of merit, *J.Electron.Mats., 28*, 19-22.

[20] **Pichanusakorn, P., Bandaru, P.R.,** (2009). The optimal Seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelectrics, *Appl. Phys. Lett., 94*, 223108 1-3

[21] **Snyder, G.J., Toberer, E.S.,** (2008). Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater., 7*, 105-114

[22] **Takahata T., Iguchi Y., Tanaka D., Itoh T., Tesaraki I.** (2000). Low thermal conductivty oft he layered oxide $(Na,Ca,)Co_2O_4$,Another example of a phonon glass and an electron crystal. *Phys. Rev. B, 61*, 12551.

[23] **Sondergaard, M., et al.,** (2013). Strongly correlated intermetallics: $FeSb_2$, In K. Koumoto, T. Mori (Eds), *Thermoelectric nanomaterials.*, (Vol. 182, pp.82-90). Heidelberg : Springer.

[24] **Müchler, L., et al.** (2013). Topological insulators. In K. Koumoto, T. Mori (Eds), *Thermoelectric nanomaterials.*, (Vol. 182, pp.132-135). Heidelberg : Springer.

[25] **Zhang, R., Koumoto, K.,** (2013). 3D superlattice ceamics of $SrTiO_3$. In K. Koumoto, T. Mori (Eds), *Thermoelectric nanomaterials.*, (Vol. 182, pp.294-300). Heidelberg : Springer.

[26] **Bahk, J.H., Shakouri A.,** (2014). Electron transport engineering by nanostructures for efficient thermoelectrics. In X. Wang, Z.N. Wang (Eds), *Nanoscale thermoelectrics* (Vol. 16, pp.41-90). Switzerland : Springer.

[27] **Zhang, W., et. al.,** (2011). Multiple filled skutterides: high thermoelectric figüre of merit through seperately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem Soc., 133*, 7837–7846

[28] **Sisman, A., Muller, I.,** (2204). The Casimir-like size effects in ideal gases, *Phys. Lett. A, 320*, 360-366.

[29] **Babac, G., Sisman, A.,** (2011). Classical thermosize effects in degenerate quantum gases, *Int. J. Computational and Theoretical Nano Science*, *8*, 1-4.

[30] **Nie, W.J., He, J.Z., Du, J.,** (2009) Performance characteristic of a Stirling refrigeration cycle in micro/nano scale, *Physica A, 388*, 318-324.

[31] **Nie, W.J., He, J.Z., He, X.J**. (2008). A micro-/nano thermosize refrigerator and its performance analysis, *Appl. Phys. A, 103*, 114909.

[32] **Nie, W.J., He, J.Z.,** (2008). Performance analysis of a thermosize micro/nano heat engine, *Phys. Lett. A, 372*, 1168-1173.

[33] **Nie, W., Liao, Q., Zhang, C., He, J.,** (2010). Micro-/nanoscaled irreversible Otto engine cycle with friction loss and boundary effects and its performance characteristics, *Energy*, *35*, 4658-4662.

[34] **Nie, W., He, J.,** (2009). Quantum boundary effect on the work output of a micro-/nanoscaled Carnot cycle, *J. App. Phys., 105*, 054903-5.

[35] **Babac, G., Sisman, A.,** Thermodynamic cycles based on classical thermosize effects, Int. J. Computational and Theoretical Nano Science, *8*, 1-7 (2011).

[36] **Su, G., Chen, L., Lin, T., Chen, J.,** (2011). Thermosize Effects of Ideal Fermi Gases Confined in Micro/Nano-Scale Tubes, *J. Low Temp. Phys*., *163*, 275-283.

[37] **Babac, G., Sisman, A.,** (2009). Thermosize effects and thermodynamic analysis of a thermosize power cycle, *Joint European Thermodynamics Conference*, Copenhagen, Denmark : June 22-24.

[38] **Babac, G., Sisman, A.,** (2010). A Mesoscale Power Cycle Based on Classical Thermosize Effects. *23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy ECOS2010*, Lausanne, Switzerland : June 14-17.

[39] **Su, T., Zhu P., Ma, H., Ren, G., Chen, L., Guo, W., Iami , Y., Jia, X.,** (2006). Electrical transport and high thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 prepared by HPHT, *Solid State Communications*, *138*, 580–584

[40] **Kim, R., Datta, S., Lundstrom, M.S.,** (2009). Influence of dimensionality on thermoelectric device performance *J. Appl. Phys.*, 105, 034506.

[41] **Chen, Z.G., Han, G., Yang, L., Cheng, L., Zou, J.,** (2012). Nanostructrured thermoelectric materials: current research and future challenge, *Progress in Natural Science: Materials International*, *22*, 535–549

[42] **Sharipov, F.,** (1997). Rarefied gas flow through a long tube at arbitrary pressure and temperature drops, *J. Vac. Sci. Technol. A, 15*, 2434-2436

[43] **Bond, D.M., Wheatley, V., Goldsworthy, M.,** (2014). Numerical investigation of curved channel Knudsen pump performance, *Heat Mass Transfer., 76*, 1-15

[44] **Faiz, A., McNamara, S., Callaway, J.,** (2014). Mathematical model of a nanoporous thermoelectric based Knudsen pump, *J. Vac. Sci. Technol. A, 32*, 1-5

[45] **Loyalka, S.K.,** (1975). Kinetic theory of thermal transpiration and mechanocaloric effect, *J. Chem. Phys., 63*, 4054

[46] **Yamaguchi, H., et. al.,** (2014). Thermal transpiration flow through a single rectangular channel, *J. Fluid. Mech., 744*, 169-182

[47] **Pharas, K., McNamara, S.,** (2010). Knudsen pump driven by a thermoelectric material, *J. Micromech. Microeng., 20*, 125032

[48] **Hong, C.C., Chen, J.C.,** (2011). Pre-programmable polymer transformers as on-chip microfluidic vacuum generators, *J. Microfluid. NanoFluid., 11*, 385-393

[49] **Gupta, N.K., An, S., Gianchandani, Y.B.,** (2012). A Si-micromachined 48-stage Knudsen pump for on-chip vacuum, *J. Micromech. Microeng. 22*, 105026

[50] **Babac, G., Reese, J.M.,** (2014). Knudsen heat capacity, *J. Phys. Fluids. 26*, 052002

[51] **Lundstrom, M.,** (2000). *Ifundamentals of carrier transport*, Cambridge University Press, New York, *3*, 152.

[52] **Öztürk, Z.F.,** (2001). *Nano gaz transportunda kuantum ölçek etkileri* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Ensititüsü, İstanbul

[53] **Andreev, A.V., Kivelson, S.A., Spivak, B.,** (2011). Hydrodynamic description of transport in strongly correlated electron systems, *Phys. Rev. Lett., 106*, 256804.

EKLER

EK A: Genelleştirilmiş g Fonksiyonunun Analitik Çözümleri

EK A: Genelleştirilmiş *g* Fonksiyonunun Analitik Çözümleri

Bileşke tabanlı durulma zamanı yaklaşımı altında sonsuz toplamları içeren ve *a* alt indisi ile genelleştirilmiş *g* fonksiyonu

$$g_a = \sum_{\{i_1,i_2,i_3\}=-\infty}^{\infty} \frac{\gamma_s \left(\alpha_1 i_1\right)^2}{\left[\left(\alpha_1 i_1\right)^2 + \left(\alpha_2 i_2\right)^2 + \left(\alpha_3 i_3\right)^2\right]^{\frac{1-a}{2}}} \frac{e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda}}{\left[e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda} \pm 1\right]^2} \tag{A.1}$$

şeklinde ifade edilir [41]. Burada, α_1, α_2 ve α_3, her üç yöne ait tutuklama parametrelerini Λ, boyutsuz kimyasal potansiyeli, γ_s, dejenere spin sayısını temsil etmektedir. i_1, i_2, i_3 değerleri üzerinden toplanacak olan,

$$g\left(i_1,i_2,i_3,a\right) = \frac{\left(\alpha_1 i_1\right)^2}{\left[\left(\alpha_1 i_1\right)^2 + \left(\alpha_2 i_2\right)^2 + \left(\alpha_3 i_3\right)^2\right]^{\frac{1-a}{2}}} \frac{e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda}}{\left[e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda} \pm 1\right]^2} \tag{A.2}$$

fonksiyonunun çift fonksiyon özelliği taşıması sebebiyle (A.1) ifadesi, i_1, i_2, i_3 indislerinin pozitif değerleri göz önüne alınarak

$$g_a = 8 \sum_{i_3=1}^{\infty} \sum_{i_2=1}^{\infty} \sum_{i_1=1}^{\infty} g\left(i_1,i_2,i_3,a\right) \tag{A.3}$$

halinde yazılabilir. (A.3) ifadesinin tam çözümlerine alternatif olarak analitik ifadelerin türetilmesi amacıyla (2.1) ile verilen Poisson toplam formülünün ilk terimi her bir sonsuz toplam operatörü için uygulandığında (A.3) ifadesi,

$$g_a = 8 \left[\begin{array}{l} \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} g\left(i_1,i_2,i_3,a\right) di_1 di_2 di_3 - \frac{1}{2}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} g\left(i_1,i_2,0,a\right) di_1 di_2 \\ -\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} g\left(i_1,0,i_3,a\right) di_1 di_3 + \frac{1}{4}\int_0^{\infty} g\left(i_1,0,0,a\right) di_1 \end{array} \right] \tag{A.4}$$

şeklini alır. (A.4) ifadesinde yer alan katlı integrallerin hesaplanmasında küresel ve kutupsal koordinat dönüşümlerinden yararlanılır. Matematiksel olarak (A.2) ifadesinin

integralinin sonucu, ifadenin payında yer alan $(\alpha_1 i_1)^2$ teriminin indis türünden bağımsız olmasından ötürü (A.4) ifadesinde yer alan katlı integraller,

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty g(i_1,i_2,i_3,a)\,di_1di_2di_3 = \frac{1}{3}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty \left\{ \begin{array}{l} \left[(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2\right]^{\frac{1+a}{2}} \\ \times \dfrac{e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda}}{\left[e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda}\pm 1\right]^2} \end{array} \right\} di_1di_2di_3 \tag{A.6a}$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty g(i_1,i_2,0,a)\,di_1di_2 = \frac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty \left[(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2\right]^{\frac{1+a}{2}} \frac{e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2-\Lambda}}{\left[e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_2 i_2)^2-\Lambda}\pm 1\right]^2} di_1di_2 \tag{A.6b}$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty g(i_1,0,i_3,a)\,di_1di_3 = \frac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty \left[(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_3 i_3)^2\right]^{\frac{1+a}{2}} \frac{e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda}}{\left[e^{(\alpha_1 i_1)^2+(\alpha_3 i_3)^2-\Lambda}\pm 1\right]^2} di_1di_3 \tag{A.6c}$$

şeklinde ifade edilir. (A.6a), (A.6b) ve (A.6c)'nin sağ tarafındaki integraller, ilgili koordinat dönüşümleri yapıldığında,

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty g(i_1,i_2,i_3,a)\,di_1di_2di_3 = \mp\frac{\pi}{6}\frac{1}{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}\left(\frac{a+2}{4}\right)\Gamma\left(\frac{a+2}{2}\right)Li_{\frac{a+2}{2}}\left(\mp e^{\Lambda}\right) \tag{A.7a}$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty g(i_1,i_2,0,a)\,di_1di_2 = \mp\frac{\pi}{4}\frac{1}{\alpha_1\alpha_2}\left(\frac{a+1}{4}\right)\Gamma\left(\frac{a+1}{2}\right)Li_{\frac{a+1}{2}}\left(\mp e^{\Lambda}\right) \tag{A.7b}$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty g(i_1,0,i_3,a)\,di_1di_3 = \mp\frac{\pi}{4}\frac{1}{\alpha_1\alpha_3}\left(\frac{a+1}{4}\right)\Gamma\left(\frac{a+1}{2}\right)Li_{\frac{a+1}{2}}\left(\mp e^{\Lambda}\right) \tag{A.7c}$$

$$\int_0^\infty g(i_1,0,0,a)\,di_1 = \mp\frac{1}{\alpha_1}\frac{a}{4}\Gamma\left(\frac{a}{2}\right)Li_{\frac{a}{2}}\left(\mp e^{\Lambda}\right) \tag{A.7d}$$

biçiminde analitik olarak çözülür. Burada Γ, Gamma fonksiyonunu, Li_n ise argümanı $-\exp(\Lambda)$ olan Polilogaritma fonksiyonunu temsil etmektedir. (A.6)'da verilen integral sonuçları (A.4) ifadesinde yerine yazıldığında FD koşulu için genelleştirilmiş g_a fonksiyonunun analitik ifadesi,

$$g_a = \mp \frac{4\pi}{3\alpha_1\alpha_2\alpha_3} \left[\begin{array}{l} \left(\frac{a+2}{4}\right)\Gamma\left(\frac{a+2}{2}\right) Li_{\frac{a+2}{2}}\left(-e^{\Lambda}\right) \\ -\frac{3}{4}(\alpha_2+\alpha_3)\left(\frac{a+1}{4}\right)\Gamma\left(\frac{a+1}{2}\right) Li_{\frac{a+1}{2}}\left(-e^{\Lambda}\right) \\ +\frac{3}{4\pi}(\alpha_2\alpha_3)\frac{a}{2}\Gamma\left(\frac{a}{2}\right) Li_{\frac{a}{2}}\left(-e^{\Lambda}\right) \end{array} \right] \qquad \text{(A.8)}$$

olarak belirlenir. (A.8) ifadesi $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\} \le 1$ koşulu altında %0.01 in altında hata payı ile (A.1) ifadesi için kullanılabilir.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Sevan Karabetoğlu

Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul, 1982

E-posta : karabetoglu@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Yüksek Lisans** : 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji YL Programı
- **Lisans** : 2005, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Makine Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİMLER:

- İTÜ Enerji Enstitüsü Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi (2011 -halen)
- İTÜ Enerji Enstitüsü, Endüstri Destekli Araştırma Görevlisi (2010 - 2011)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR ve BİLDİRİLER:

SCI Yayınlar

- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Ozturk, Z.F., (2016). An analytical solution for quantum size effects on Seebeck coefficient, *Phys. Scr., 91*, 035903 1-7
- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Thermosize potential in semiconductors, *Phys. Lett. A.*
- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Modified Knudesn Law , *Microfluid. Nanofluid.*, Ready to submission

Uluslararası Hakemli Konferanslarda Sunulmuş Bildiriler

- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Thermosize effects in semconductors, 14th Joint European Thermodynamics Conference Proceedings May 21 - 25 2017 Budapest, Hungary
- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Modified Knudsen Law under quantum size effects, XXV Sitges Conference on Statistical Mechanics Nonequilibrium Phenomena in Confined Sytems Proceedings June 6 - 10 2016 Barcelona, Spain

- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Thermosize potential in non-degenerate semiconductors 34th International Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015) Proceedings June 28 - July 2 2015 Dresden, Germany

TEZ ÇALIŞMASI DIŞINDAKİ KONULARDA YAYINLAR ve BİLDİRİLER:

- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Ozturk, Z.F., Sahin, T., (2012). Characterization of a thermoelectric generator at low temperatures, *Energy Conversion and Management*, *62*, 47-50.
- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Dimensional transitions in thermodynamic properties, 12th Joint European Thermodynamics Conference, July 1-5, 2013, Brescia, Italy.
- Ozturk, Z.F., Sisman, A., **Karabetoglu, S.**, Quantum confinement effects on Seebeck coefficient, 12th Joint European Thermodynamics Conference, July 1-5, 2013, Brescia, Italy.
- **Karabetoglu, S.**, Sahin, T., Sisman, A., Ozturk, Z.F., Modelling, design and experimental characterization of a thermoelectric cooler, ECOS 2011, 24rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 4-7 July 2011, Novi Sad, Serbia
- **Karabetoglu, S.**, Sisman, A., Ozturk, Z.F., Sahin, T., Characterization of a thermoelectric generator at low temperatures, ECOS 2011, 24rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 4-7 July 2011, Novi Sad, Serbia