



**LFZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POTASYUM (K) KATKILI  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$   
SERAMİĞİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Can ÖZÇELİK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2021**

LFZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POTASYUM (K) KATKILI  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$   
SERAMİĞİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI  
(Yüksek Lisans Tezi)

Can ÖZÇELİK

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2021

ÖZET

Bu çalışmada, termoelektrik  $\text{BiCa}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  seramik malzemeler ( $x = 0,0;0,05;0,075; 0,10$  ve  $0,125$ ) için farklı formlarda (bulk, as-grown ve fiber olarak) klasik katı hal yöntemi ile üretilmiş ve lazer yüzer bölge (LFZ) tekniği uygulanmıştır.

Tüm numunelerin XRD kırınım desenleri benzerdir, ana pikler termoelektrik faza karşılık gelmekte olup, az miktarda da ikincil faz gözlemlenmiştir. SEM-EDS sonuçları, bulk örnekteki farklı boyutlarda ve rastgele olan tanecik yapısının, as-grown ve fiber örneklerde LFZ yöntemi kullanılarak yönlendirilmesini sağlamıştır. Ayrıca LFZ uygulaması ile oluşan uyumsuz erimeye bağlı olarak as-grown örneklerde oluşan yüksek miktardaki ikincil fazlar sinterleme ile ve K-katkısı ile azaltılmıştır.

Mikroyapısal değişim, elektriksel özelliklere yansımış ve en düşük özdirenç değerleri sinterlenmiş K-katkılı fiber örneklerde bulunmuştur. Seebeck katsayısı her durumda pozitif ve p-tipi iletim mekanizmasını oluşturmuştur. Sonuç olarak, 0.075 K katkılı sinterlenmiş fiber örneklerde elde edilen en yüksek PF değeri  $0,11 \text{ mW/K}^2\text{m}$  olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Termoelektrik malzemeler, güç faktörü, lazer yüzer bölge tekniği

Sayfa Adedi : 93

Danışman : Prof. Dr. Tolga DEPCİ

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY  
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

July 2021

ABSTRACT

In this study, thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramic materials ( $x=0.0; 0.05; 0.075; 0.10$  and  $0.125$ ) in different forms (called bulk, as-grown and annealed fibers) have been manufactured via a classical solid-state method and textured using the laser floating zone (LFZ) technique. XRD patterns of all samples are similar, with major peaks associated to the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$  thermoelectric phase, independently of the processing technique and K-doping. SEM-EDS investigations show that randomly oriented plate like grains of different sizes in bulk sample evolves to longer and well-oriented grain structure through K-doping and LFZ. The high amount of secondary phases formed in the as-grown samples, due to the incongruent melting of this compound, is reduced by annealing and further reduced by K-doping. The microstructural evolution is reflected on the electrical properties, and the lowest resistivity values were found in the annealed K-doped fibers. Seebeck coefficient is positive in all cases, pointing out to p-type conduction mechanism. As a result, these modifications led to power factor (PF) values up to  $0.11 \text{ mW/K}^2\text{m}$ , obtained in 0.075 K-doped annealed fibers.

Key Words : Thermoelectric materials, power factor, laser floating zone technic  
Page Number : 93  
Supervisor : Prof. Dr. Tolga DEPCI

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında katkılarını esirgemeyerek bana her konuda destek olan, her daim derin bilgi ve tecrübesiyle yolumu aydınlatan değerli danışman hocam Prof. Dr. Tolga DEPCİ başta olmak üzere,

Hayatımda idol olarak gördüğüm, her zaman en büyük desteğini gördüğüm, hocam, babam Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK'e,

Yüksek lisans çalışmamın en başından beri her konuda desteğiyle yanımda olan Doç. Dr. Ersin BAHÇECİ'ye

Tez çalışmam boyunca beni yönlendiren, tez yazımda hep yanımda benimle olan ve en büyük destekçilerimden olan Dr. Gizem ÇETİN'e

Tez çalışmam boyunca bana laboratuvarı öğreten, beni yönlendiren ve bana üretim tekniklerini öğreten Dr. Mehmet GÜRSUL'e

Her zaman her konuda desteğini esirgemeyen canım annem Nesrin ÖZÇELİK'e,

Her konuda hep yanımda olan değerli ablam Dr. Öğr.Üyesi Sezen ÖZÇELİK'e,

Akademik hayatımın ilk gününden itibaren her zaman yanımda olan ve en büyük fikir alışverişi yaptığım, bu sürede motive edici yaklaşımıyla desteğini esirgemeyen canım dostum Ertançan BABAÇ'a,

Lisans hayatımda her konuda beni destekleyen, her durumda bana yardım eden, eğitim hayatımda ve akademik hayatta her zaman yanımda olan dostum Maral TUĞUTLU'ya teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Genel Bakış.....	1
1.2. Termoelektrik: Tarihinden Bugüne.....	4
1.3. Seebeck Etkisi ve Katsayı.....	8
1.4. Peltier Etkisi.....	12
1.5. Thomson Etkisi .....	13
1.6. Termoelektrik Parametrelerin Tanıtımı .....	14
1.6.1. Elektriksel direnç, özdirenç ( $\rho$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ ).....	14
1.6.2. Isısal İletkenlik.....	15
1.6.3. Seebeck Katsayısı .....	16
1.6.4. Figure of Merit veya Güç Faktörü .....	16
1.7. Termoelektrik Malzemeler Ailesi .....	16
<b>2. MATERYAL METOD .....</b>	<b>20</b>
2.1. Katıhal Tepkime Yöntemi.....	20
2.2. Lazer Yüzer Bölge Yöntemi .....	21
2.3. Örneklerin Üretimi.....	22
2.4. XRD Ölçümleri.....	24
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri.....	26
2.6. Termoelektrik Özelliklerin Ölçülmesi .....	28
2.7. Manyetik Ölçümler .....	29
<b>3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>30</b>
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>40</b>
4.1. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Termoelektrik Sonuçları.....	40

	<b>Sayfa</b>
4.1.1. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Bileşigi Bulk Örneklerin Sonuçları .....	40
4.1.2. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Bileşigi As-grown Örneklerin Sonuçları.....	47
4.1.3. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Bileşigi Fiber Örneklerin Sonuçları .....	56
4.2. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Manyetik Özellikleri.....	67
5. SONUÇLAR .....	72
KAYNAKLAR .....	73
DİZİN .....	79



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kristal Yapılar ve Özellikleri.....	26
Çizelge 4.1. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ bulk örnekler için Lotgering Factor, 650 °C'deki elektriksel özdirenç, aktivasyon enerjisi, 650 °C'deki Seebeck katsayısı, $\text{Co}^{+4}$ yoğunluğu ve 650 °C'deki PF değerleri.....	65
Çizelge 4.2. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ as-grown örnekler için Lotgering Factor, 650 °C'deki elektriksel özdirenç, aktivasyon enerjisi, 650 °C'deki Seebeck katsayısı, $\text{Co}^{+4}$ yoğunluğu ve 650 °C'deki PF değerleri.....	65
Çizelge 4.3. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ fiber örnekler için Lotgering Factor, 650 °C'deki elektriksel özdirenç, aktivasyon enerjisi, 650 °C'deki Seebeck katsayısı, $\text{Co}^{+4}$ yoğunluğu ve 650 °C'deki PF değerleri.....	66
Çizelge 4.4. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ fiber örnekler için Curie-Weiss sıcaklığı ( $\theta$ ), Curie sabiti (C) ve manyetik moment değerleri ( $\mu_{\text{eff}}$ ) .....	71

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Elektrik israfı grafiği.....	2
Şekil 1.2. Seebeck'in iki farklı metal birleşim noktasını ısıtması sonucunda oluşan termoelektrik akımın pusula iğnesini saptırmasını gözlediği deneysel düzenek .....	5
Şekil 1.3. Seebeck etki döngüsü .....	10
Şekil 1.4. Peltier etkisi .....	12
Şekil 1.5. Elektriksel direnç, öz direnç ( $\rho$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ ) ifadelerinin elde edilmesi için kullanılan $l$ uzunluklu $A$ yüzeyli iletken .....	14
Şekil 1.6. $ZT$ ' nin maksimum değerinin zamanla değişimi .....	17
Şekil 1.7. $[\text{Bi}_2\text{AE}_2\text{O}_4]_y[\text{CoO}_2]$ ( $\text{AE}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ve $\text{Ba}$ ) Bi-temelli kobaltitin kristal yapısı .....	19
Şekil 2.1. Katıhal tekniğiyle üretim adımlarının şematik gösterimi .....	21
Şekil 2.2. Lazer Yüzer Bölge Tekniği Şeması .....	22
Şekil 2.3. Tek eksenli pres aparatının şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.4. İsostatik presin şematik gösterimi .....	24
Şekil 2.5. Ölçümler sırasında kullanılan XRD cihazı .....	25
Şekil 2.6. Sem çalışma prensibi .....	27
Şekil 2.7. Carl Zeiss Merlin SEM cihazı .....	28
Şekil 2.8. LSR-3 Cihazı .....	28
Şekil 2.9. ÇÜ Merkez Laboratuvarındaki Quantum Design markalı PPMS cihazı.....	29
Şekil 4.1. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ bulk yapıdaki örneklere ait XRD deseni .....	40
Şekil 4.2. Bulk yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerin 2KX büyütme ortamında SEM Görüntüleri $x=0,0$ .....	41
Şekil 4.3. Bulk yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerin 2KX büyütme ortamında SEM Görüntüleri $x=0,5$ .....	42
Şekil 4.4. Bulk yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerin 2KX büyütme ortamında SEM Görüntüleri $x=0,075$ .....	42
Şekil 4.5. Bulk yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerin 2KX büyütme ortamında SEM Görüntüleri $x=0,10$ .....	43
Şekil 4.6. Bulk yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerin 2KX büyütme ortamında SEM Görüntüleri $x=0,125$ .....	43



<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.7. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ bulk örnekler için SEM ve EDS analizi .....	44
Şekil 4.8 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ bulk örnekler için elektriksel özdirenç değerlerinin sıcaklıkla değişimi .....	45
Şekil 4.9. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ bulk örnekler için Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi .....	46
Şekil 4.10. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ bulk örnekler için hesaplanan güç faktörü (PF) değerlerinin sıcaklıkla değişimi .....	47
Şekil 4.11. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesinin as-grown örneği için XRD sonuçları .....	48
Şekil 4.12. As-grown yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,0$ .....	49
Şekil 4.13. As-grown yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,05$ .....	50
Şekil 4.14. As-grown yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,075$ .....	50
Şekil 4.15. As-grown yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,10$ .....	51
Şekil 4.16. As-grown yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,125$ .....	51
Şekil 4.17. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki as-grown örneği için gerçekleştirilen SEM ve EDS analizi .....	52
Şekil 4.18. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki as-grown örnekleri için sıcaklıkla birlikte elektriksel direnç değişimi .....	53
Şekil 4.19. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki as-grown örnekleri için Seebeck Katsayısı değişimi .....	54
Şekil 4.20. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki as-grown örnekler için Güç Faktörünün sıcaklıkla değişimi .....	55
Şekil 4.21. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesinin fiber örneği için XRD sonuçları .....	56
Şekil 4.22. Fiber yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,0$ .....	57
Şekil 4.23. Fiber yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,05$ .....	58
Şekil 4.24. Fiber yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,075$ .....	58

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.25. Fiber yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,10$ .....	59
Şekil 4.26. Fiber yapıdaki $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri $x=0,125$ .....	59
Şekil 4.27. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ saf ve 0,075 K katkılı fiber örneği için gerçekleştirilen SEM ve EDS analizi .....	60
Şekil 4.28. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki fiber örnekleri için sıcaklıkla birlikte Elektriksel Direnç değişimi .....	61
Şekil 4.29. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki fiber örnekleri için Seebeck Katsayısı değişimi .....	62
Şekil 4.30. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ numunesindeki fiber örnekleri için Güç Faktör değişimi .....	63
Şekil 4.31. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ saf ve 0,075 K katkılı örneklerinin bulk, as-grown ve fiber yapılar için $\ln(\rho/T)$ 'ye karşılık $1000/T$ grafiği .....	64
Şekil 4.32. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ fiber yapısında manyetizasyonun manyetik alanla Değişimi (M-H) ölçüm sonuçları .....	67
Şekil 4.33. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ fiber yapısında tüm katkılı örnekler için Manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi .....	68
Şekil 4.34. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ fiber yapısında ZFC (Zero Field Cooled- Sıfır alan soğutmalı) duygunluğun ( $\chi$ ) sıcaklıkla değişimi .....	69
Şekil 4.35. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ saf örnek için 5-200 K sıcaklıkları arasında sıcaklığa bağlı duygunluk ( $\chi$ ) ve ters duygunluk ( $1/\chi$ ) ölçümleri .....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler ve Kısaltmalar</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>°C</b>	Celsius Derece
<b>-H-</b>	Manyetik alan
<b>K</b>	Kelvin
<b>M</b>	Manyetizasyon
<b>LFZ</b>	Laser Floating Zone
<b>PF</b>	Güç faktörü (Power Factor)
<b>PPMS</b>	Fiziksel Özellikler Ölçüm Cihazı (Physical Property Measurement System)
<b>TE</b>	Termoelektrik
<b>TEG</b>	Termoelektrik Jeneratör
<b>TEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
<b>ZFC</b>	Sıfır alan soğutmalı (Zero Field Cooled)
<b>ZT</b>	Verim katsayısı (Figure of Merit)
<b>S</b>	Seebeck katsayısı
<b>Π</b>	Peltier katsayısı
<b>μ</b>	Thomson katsayısı
<b>σ</b>	Elektriksel iletkenlik
<b>ρ</b>	Elektriksel özdirenc
<b>κ</b>	Termal iletkenlik
<b>χ</b>	Manyetik duygunluk
<b>1/χ</b>	Manyetik ters duygunluk

# 1. GİRİŞ

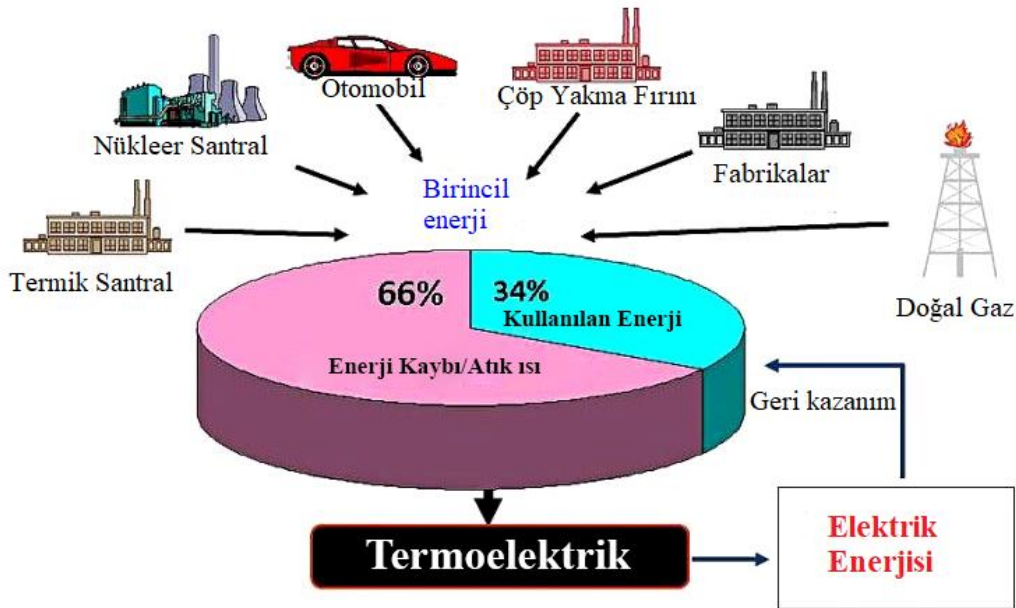
## 1.1. Genel Bakış

Son zamanlarda, giderek artan enerji krizi ile beraber, giderek artan küresel ısınmaya karşı çözümler bulmak için yoğun bir şekilde bilimsel çalışmalar yapılmakta ve bu araştırmalar için de hatırı sayılır bütçeler ayrılmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek yeni bir enerji politikaları üretmek ve stratejileri geliştirmek gerekmektedir. Çözüm yollarından en akla yakın ve bilimsel yaklaşımlardan birisi, ısı yönetiminde oldukça etkin bir verimliliğe ulaşmaktır. Bu verimliliğe de Termoelektrik (TE) olay olarak isimlendirilen olgu ile ulaşılabilir. Yani, atık ısısal ya da termal enerjiyi kullanışlı güce dönüştürmek için termoelektrik etki veya olayından faydalanmak ümit verici tekniklerden birisidir. Ayrıca, termoelektrik olayda, kullanılan termoelektrik malzemelerin hareketli parçaları olmamasının yanı sıra, kloroflorokarbon (chlorofluorocarbon, CFC- Karbon, Klor ve Flor) gibi zararlı organik bileşiklerin kullanımına gereksinim olmadan soğutma yapabilme özelliği de vardır. Bu malzemeler hali hazırda diyot lazerlerin, kritik elektronik parçaların, taşınabilir buzdolaplarının soğutulmasında ve arabaların koltuklarının ısıtma ve soğutmalarında kullanılmaktadır. Hatta termoelektrik soğutma, ısı güdümlü füzeler ile gece görüş sistemlerinde kızıl ötesi (infrared) görüş sistemlerinin sensörlerini çalıştırmak için gereksinim olan -80 C sıcaklıkları üretmek içinde kullanılmaktadır.

Bir başka yönden de termoelektrik malzemelerden elde edilen üreteçler güvenilir ve kolay işletilmelerinden ötürü, güç üretmek için de tercih edilmektedirler. Aynı zamanda, bu malzemeler uzun süre çalışma süresi ve dayanıklılık gibi aşırı koşullar altındaki gereksinimler de bile kullanılmaktadırlar. Yüksek sıcaklık güç üretme malzemesi olan Silikon-Germanyum, güneşin olmadığı durumlarda bile çalışabilen ve hareketli parçaları olmayan ısı motorları gibi uzay çalışmalarında doğrudan kullanılmaktadır. Uzay araçlarında güneş pilleri kullanılmasına rağmen, termoelektrik malzemeler Mars gibi kısa mesafeler ve güneş ışın akılarının uygun olmadığı yerlerin ötesinde de güç üretmek için kullanılmaktadırlar. Nükleer parçalanma özelliğine sahip malzemeler tarafından üretilen ısının elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla, Amerika ve Rusya'nın derin uzay algılayıcılarının bütün güç kaynaklarında, termoelektrik ısı motorları kullanılmaktadır. Kol saati ve işitme aleti gibi oldukça düşük güç cihazlarında mikro-termoelektrik üreteçler kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda, Seiko ve Citizen firmaları düşük güçle çalışan ticarileştirilmiş kol saatlerini piyasaya sürmüşlerdir.

Yapılan bir araştırma sonucuna göre, enerji talebinin %69' unun ısınma/soğuma ve elektrik amaçlı olduğunu söylemektedir. Yine aynı rapora göre, Amerika' da 191 milyon araç 36 TWh' a karşılık gelen enerjinin %66' sını ısı yayararak kaybetmektedir. Bu nedenle sırf otomobillerin çalışmalarıyla ortaya çıkan bu kadar büyük miktardaki kayıp ısı enerjisi, termoelektrik malzemeler kullanılarak insanlık yararına daha kullanışlı enerjilere dönüştürülmesi mümkün görünmektedir (Betty, E, "Conversion of Waste Heat To Electricity", Albanian Journalism (2015), Mart 11)

Aşağıda diyagramdan da görüleceği gibi uygulamalar esnasında çeşitli şekillerde üretilen enerjinin hemen hemen %66' sı kaybolmaktadır. Kaybolan bu enerji atmosfere istenmeyen yüksek sıcaklık ve zararlı gaz olarak salıverilmektedir. Bu durumda küresel ısınma ve ozon tabakasının incelmeye neden olmaktadır. Termoelektrik jeneratörler (TEG), sürdürülebilir ve yeşil enerji kaynakları olarak aynı zamanda da çevresel sorunları hafifletmek amacıyla kullanılabilir.



Şekil.1.1. Elektrik israfı grafiği (<https://www.slideshare.net/AmanAnand8/thermoelectric-generation-using-waste-heat>)

Bugünkü çalışmalarda, genellikle termoelektrik performans değerini yükseltmek için elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi üzerine yapılmaktadır. Bu amaçla, malzemelere değişik oranlarda dopingler yapılarak malzemelerin taşıyıcı yoğunlukları değiştirilmek istenmektedir. Diğeride porozite yani gözenek kontrollü yapılarak yeni termoelektrik

jeneratörlerde kullanılan materyallerin tasarımıdır. Termoelektrik parametrelerin değerinin artması, gelecekteki termoelektrik jeneratörlerin verimliliğini yüksek tutarak, yeni uygulamalarda kullanılacak cihazların tasarlanmasını sağlayacaktır. Daha da ötesi, bu tür malzemelerin yoğun biçimde kullanımı, sürdürülebilirlik, temiz enerji, CO<sub>2</sub> emisyonu ve fosil yakıt tüketiminin azaltılmasına neden olarak, önümüzde duran sorunların da üstesinden gelmesine sağlayacaktır. Şu anda kullanılan ve halen araştırılmaya devam eden çalışmalar, otomobil egzozlarından salınan ısının yeniden elektrik enerjisine dönüştürülerek tekrar kullanımının sağlanmasıdır. Otomobillerin kullandığı enerjinin %60'ı atık ısı olarak kaybolmakta olduğu düşünülürse, TE malzemeler Honda, Ford, BMW, Fiat, Toyota, Volvo gibi otomobil üreticilerinin dikkatini çekmektedir. TE-malzemelerin otomobil endüstrisinde kullanımı yakıtta %3-5 oranında tasarruf sağlarken, modüllerin ürettiği güç potansiyel olarak 1200 W değerine ulaşmıştır. Termoelektrikler aynı zamanda, güneş ışımalarının kullanılmasıyla TE malzemenin uçları arasındaki sıcaklık farkı yaratılarak güneşten güç elde etmekte kullanılmaktadır. Günümüzde, güneş ışınlarının elektrik enerjisine dönüştürülmesinde fotovoltaik piller ile solar ısı güç üreteçleri kullanılmaktadır. Fotovoltaik piller genellikle düz paneller halinde yerleştirilirken, güneş ısı güç üreteçleri optik toplayıcılar şeklinde yerleştirilir. Mekanik ısı motorları ise büyük ölçekli güç tesislerinde görülür. Seebeck etkisini temel alan düz panel termoelektrik üreteçleri (STEG), güneş spektrumlarını tamamen toplama yetenekleri ve basit oluşlarından ötürü giderek artan bir şekilde işlevsel hale getirilmektedirler. Son günlerdeki teknolojik gelişmeler neticesinde, STEG'lerin verimlilik pikleri, yoğunlaşmalı olmayan STEG'ler için %5, yoğunlaşmalı STEG'ler için %15 mertebesinde artmıştır. Bununla beraber, Figure of Merit (ZT)'deki ZT=2 mertebesindeki iyileşme her iki durumda da cihazın verimliliğini ikiye katlayacaktır. Seebeck etkisi yardımıyla artık ısısal enerjinin tekrar dönüşümünü sağlayan termoelektrik ve termoiyonik aktif katı hal dönüştürücülerden oluşan güneş ışımaları toplayıcılarının geliştirilmesi konusunda Avrupa Birliğinin FP7 çerçevesinde tamamlanmış projelerin yanı sıra hala AB çerçevesinde devam eden projeler mevcuttur. Bunlardan başka, termoelektrik üreteçler, akıllı binalarda kendi enerjini kendin üret projesi kapsamında, kendi kendini güç sağlayan kablosuz algılayıcılarda ve içeri ve dışarı sıcaklık arasındaki farka göre çalışan tümleşik akıllı pencerelerde kullanılabilir.

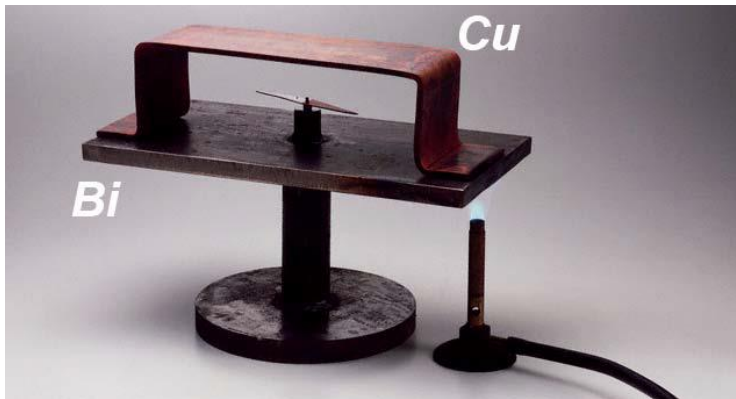
## 1.2. Termoelektrik: Tarihinden Bugüne:

1821 yılında Thomas Johann Seebeck, elektrik ve ısı arasındaki ilişkiyi araştırırken, iki farklı metal olan bakır ve bizmut tellerinin birleşme yerini kapalı bir devrede ısıtma esnasında, pusulanın ibresini saptığını gözlemledi. Seebeck, bu olaya sıcaklığın neden olduğunu ve manyetizma olayının bir sonucu olduğunu ve manyetik olaydan kaynaklandığını düşündü. Daha sonra Seebeck, bu gözlemi Prusya Bilimler Akademisi Raporlarında (T.J. Seebeck,1822), "bir sıcaklık farkıyla üretilen metallerin ve cevherlerin manyetik polarizasyonu" olarak rapor etmiştir. Daha sonraları, Ampère, Biot, Savart, Laplace ve diğerleri tarafından elektrik akımları ve manyetik alanlar arasındaki etkileşim üzerine yapılan çalışmalar, bu manyetik olgunun kaynağını elektrik akımları ile ilişkilendirilerek elektromanyetik olgusunun fiziksel olarak anlaşılmasını sağladı (L.P.Williams, 1962). Elektromagnetizma da yapılan tüm çalışmalar ve özellikle Michael Faraday'ın 1831 yılındaki buluşu (değişen bir alana maruz kalmış bir iletkenin üzerindeki potansiyel fark (voltaj) üretimi), Seebeck'in olgusunun elektrik akımından kaynaklandığı sonucuna varıldı. Sonuç olarak, pusula ibresinde gözlemlenen sapmanın gerçekten bir "termoelektrik kuvvet" tarafından oluşturulmuştu. Daha spesifik olarak, bakır ve bizmut gibi iki metalin birleşim noktası (junction) arasındaki sıcaklık farkı, kapalı bir devrede bir elektrik akımına yol açan bir elektrik potansiyel farkıdır. Günümüzde artık bu olgu Seebeck etkisi (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983) olarak bilinmektedir.

Seebeck, yaptığı keşifte, yanlış bir şekilde elektrik akımının rolünü reddederek, bu olayın salt olarak termoelektrik etkiden kaynaklandığını ve sıcaklık gradyanının metallerin doğrudan mıknatıslanmasına neden olduğu ve yakındaki pusulanın iğnesinin de bunun sonucunda saptığını düşündü. Dahada öte giderek dünyanın manyetik alanının ekvator veya güney yanardağ dizisi ile kutuptaki buzullar arasındaki sıcaklık farkından kaynaklandığını varsaydı. O günlerdeki bilimsel topluluğun ısı gradyanının elektrik akımı ürettiğini düşünmelerinden rahatsız olan Seebeck, manyetik bir iğne üzerindeki sıcaklık farkının etkisiyle oluşan kontak potansiyelini (Volta potansiyeli) ölçerek bu olaylar arasındaki farkı göstermeye çalışmıştır. Seebeck' in bu teorisi, iyi bir ısısal iletkenliğe sahip olan malzemelerle oluşturulan devrelerde elektriksel iletimin oluşmadığı ve sıcaklık gradyanının neden bir manyetik alan üretmediğini açıklayamadı. Ne yazıkki Seebeck'in deneyimlerini değerli kılan şey, katı ve sıvı metalleri, metal alaşımları, mineralleri ve bugün yarı iletkenler olarak bilinen diğer malzemeleri kapsayan geniş çaplı deneysel malzemelerdir (A.F. Ioffe, 1960). Ayrıca, soğutmanın, kaynak yapılmış eklem (birleşim) yerleri üzerindeki etkisini

inceledi. Bir antimom ve bizmattan oluşmuş çubuk devresinde kıvrımın içine yerleştirilen manyetik iğnenin, eklem soğutulduğunda antimondan bizmuta saptığını ve ısıtıldığında bunun tersine olduğunu gözlemledi. Araştırmasına devam ederken, malzemeleri iki farklı davranış grubuna ayırmıştı: bizmut benzeri (örneğin galena gibi doğal mineraller, pirit, kalkopirit, arsenopirit, nikelin, beyaz skutterudite, vb) ve antimom benzeri (örn. Kalkosit, bornit, pirotit, vb.).

Bu malzemeler, bakır ile temas halinde iken, test edilen saf metallerin birçoğundan çok daha güçlü bir şekilde "termomanyetizma" sergilemişlerdir. Daha sonra, incelenen metallerin ısı kontrastlarına (profillerine) göre düzenlenebileceğini gözlemledi: antimom, demir, çinko, gümüş vb. Isıtma kontrastı daha yüksek olan metalin, daha büyük elektromotor kuvveti (EMF) göstereceğini keşfetti (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983; E.Velmre, 2007). Modern gösterimleri kullanarak Seebeck, düşükten yükseğe doğru, düzeni ya da sıralamayı ürünün bir fonksiyonu olarak  $S\sigma$  (burada  $S$  mutlak Seebeck katsayısı ve  $\sigma$  elektriksel iletkenliktir) şeklinde tanımlar (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983). Ancak Seebeck, olguyu yanlış anlaması nedeniyle elektrik üretimi için değil de sıcaklığı ölçmek için ısı elementler (termoelement) kullanmıştır. Şekil.1.2. de Seebeck' in deneysel düzeni verilmiştir.



Şekil.1.2. Seebeck'in iki farklı metal birleşim noktasını ısıtması sonucunda oluşan termoelektrik akımın pusula iğnesini saptırmasını gözlediği deneysel düzenek (D.M. Rowe, C.M. Bhandari, 1983)

1834 yılında, Fransız bir saatçi ve yarı zamanlı fizikçi olan J.C.A. Peltier tarafından tamamlayıcı Seebeck etkisi keşfedildi. Peltier, bir elektrik akımını iki farklı iletken



geçerken birleşim bölge sınırı yakınlarında sıcaklık anormalliklerinin (ısıtma veya soğutma) gözlemlendiğini yaptığı bilimsel bir çalışmada açıklamıştır (J.C. Peltier, 1834). Dört yıl sonra Lenz, mevcut akış yönüne bağlı olarak, suyu buza dönüştürmek için bir bağlantı noktasından ısı çıkarılabileceğini ya da sadece buz eritmek için ısı üretilabileceğini gösterdi. Ayrıca, bağlantı noktasındaki ısı emiliminin ve/veya dağılımının doğrudan elektrik akımı yoğunluğu ile ilişkili olduğunu keşfetti. İlişki sabiti bugün Peltier katsayısı olarak bilinir (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983; A.F. Ioffe, 1960). Daha sonra William Thomson (Lord Kelvin), Seebeck katsayısının sıcaklıkta sabit olmadığını ve bu nedenle sıcaklıktaki uzaysal bir gradyanın Seebeck katsayısında bir gradyan ile sonuçlanabileceğini keşfetti. Bu nedenle, bu gradyan üzerinden bir akım sürülürse, Peltier etkisinin sürekli bir versiyonu ortaya çıkacaktır. Bu, Thomson etkisinin bir sonucu şeklinde olabileceği ön görüldü ve ardından 1851'de Lord Kelvin tarafından da gözlemlendi. Kelvin ilişkileri olarak bilinen bu olay, Thomson, Peltier ve Seebeck etkilerinin yalnızca bir etkinin farklı tezahürleri olduğunu ima etmekte olup, üç katsayı arasında bir ilişki olduğunu, bir sıcaklık gradyanı ile akım taşıyan bir iletkenin ısıtılabilirliği veya soğutulabilirliğini açıklamaktadır (W.Thomson, 1852). Lord Kelvin bu çalışması ile ısının, elektrik akımı ve sıcaklığın gradyanı ile orantılı olduğunu kanıtladı. Thomson katsayısı olarak bilinen orantılılık sabiti termodinamik olarak Seebeck katsayısı ile ilişkilidir (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983). 1885 yılında Rayleigh, termoelektrik olayı, elektrik üretimi için kullanma olasılığını düşünerek, yanlış da olsa bu malzemelerin verimliliğini ilk kez hesapladı (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983; A.F.Ioffe, 1960). Rayleigh hesaplamaları, 1909 yılında, Edmund Altenkirch tarafından, bir termoelektrik jeneratörünün maksimum verimliliğini tatmin edici bir şekilde elde etmek için modelleme yapılarak düzeltilti. Onun hesaplamaları, figür of merit olarak bilinen (ZT) boyutsuz nicelik olarak bilinmekte olup, termoelektrik jeneratörlerin ya da buzdolaplarının genel verimliliğini tanımlamaktadır. (E. Altenkirch, 1909;E. Altenkirch, 1911). Ayrıca, iyi termoelektrik malzemelerin büyük Seebeck katsayılarına, yüksek elektrik iletkenliğine (elektrik direnci nedeniyle Joule ısınmasını en aza indirmek için) ve düşük termal iletkenliğe (ısı kaybını en aza indirmek için) sahip olması gerektiğini gösterdi.

A.F. Ioffe, 1929 yılında, yarı iletken malzemeleri tanıtıncaya kadar, metallerin düşük verimliliği (%1) nedeniyle termoelektrik malzemelerin elektrik jeneratörlerinde kullanılma fikri hiçte ilginç değildi (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari 1983; A.F. Ioffe, 1960). Ioffe, yüksek Seebeck katsayıları nedeniyle yarı iletkenlerin verimliliklerinin teorik olarak %2,5-4 arasında olabileceğini teorik olarak hesaplayarak, gelecekteki araştırmalar için bir yol

göstermiştir (A.F. Ioffe, 1960). Bu öngörü, 1940 yılında, Kurşun (IV) sülfür kullanılarak Maslakovets tarafından deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu malzeme, p tipi yarı iletken termoelektrik olarak %3'lük bir verime ulaşmıştı (A.F. Ioffe, 1960). 1947'de M. Telkes, aşırı kurşun ve çinko-antimon (ZnSb) alaşımları içeren PbS'ların %7 ile %10 arasında bir verimliliğe sahip olduklarını bildirdi (M. Telkes, 1947). A. F. Ioffe, 1949 yılında, termoelektrik malzemelerin verimliliğini ifade eden ve ölçüm sonucuna dayanan "figür of merit" kavramını, modern termoelektrik teori literatürüne tanıttı (M.V. Vedernikov ve E.K. Jordanishvili, 1998; A.F. Ioffe, 1957). Yarı iletken malzemeleri ve bunların fiziğini termoelektrikle birleştiren performans analizleri, antimon, bizmut ve kurşun tellür gibi ümit verici ZT değerlerine sahip yeni malzemelerin keşfedilmesine yol açmıştır. Daha detaylı çalışma ve araştırmalar ile de termoelektriklerin güç üretimi ve soğutma alanlarında kullanılması amacıyla ticari amaçlı cihazların geliştirilmesine yol açılmıştır. Ioffe, malzemelerin örgü ısı iletkenliğini nokta kusurları yoluyla azaltmak için alaşımlama tekniklerini birleştirmiştir (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983).

Termoelektrik teknolojisindeki diğer gelişmeler, jeneratörlerde verimliliğin %5'e kadar yükselmesine ve soğumanın ortam sıcaklığından 0 °C'nin altına kadar ulaşmasına yol açarak, termoelektrik malzemelerin endüstrinin ilgi odağı olmasına neden olmuştur. 1954 yılında, H.J. Goldsmid, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tabanlı sistemleri (H.J. Goldsmid ve R.W. Douglas, 1954) kullanarak 0 °C soğutma kapasitesine ulaşmış olup, yarı iletkenlerde düşük örgü ısı iletkenliği ile yüksek mobilitenin ve etkin kütle kombinasyonunun önemini belirleyen termoelektrik kalite faktörünü ilk kullananlardan biriydi. Bu gelişmeler, termoelektrik cihazların modüler olarak bazı geleneksel ısı motorlarında ve buzdolaplarında kullanılmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, Westinghouse gibi büyük cihaz şirketlerinde, üniversiteler ve araştırma laboratuvarlarında termoelektrikliğe olan ilgi hızla artış göstermiştir (R.R. Heikes ve R.W. Ur, 1961; P.H. Egli, 1960).

1960'ların başında, termoelektrik olay üzerine yapılan araştırmalar ve uygulamaları için oldukça büyük bir adım atılmıştır. Bu gelişme, güneş ışığı olmadığı zamanlarda güneş sistemi dışındaki uzay araştırmalarında fotovoltajik enerji kaynağının kullanılmasıdır. Bu çalışmalar, radyoaktif izotoplarının ısı kaynağı olarak kullanıldığı Radyoizotop Termoelektrik Jeneratörlerinin (RTG) geliştirilmesine yol açmıştır (T.M. Tritt ve M.A. Subramanian, 2006).

Termoelektrik jeneratörleri, nispeten pahalı olmalarına ve tipik olarak %5'in altında olan düşük verimliliğe sahip olmalarına rağmen, kompakt, basit, güvenilir ve ölçeklenebilir

olmaları nedeniyle bazı özel uygulamalar için mükemmel şekilde uygun bulunmuştur. Dahası, TE jeneratörler, hareketli parçalara sahip olmadığından sessiz çalışırlar. Bakım ve onarımların oldukça kolay ve az maliyetlidir. Termoelektrik soğutma, özellikle yaygın ev tipi buzdolapları ve klima sistemlerinde de başarılı bir biçimde kullanılmıştır (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983).

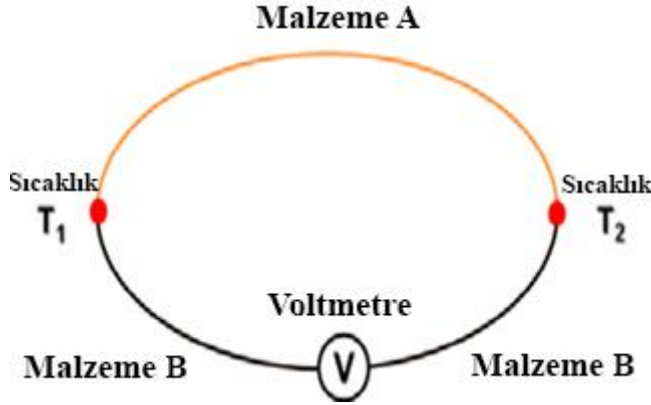
1974 yılında petrol krizinin ortaya çıkmasından sonra, bilim insanları alternatif ve güvenilir bir enerji kaynağı bulmak için geniş araştırmalar yapmaya başlamıştır. Önerilen çözümler arasında, kolay uygulaması ve çevre dostu olması nedeniyle, termoelektrik etki yardımıyla büyük ölçekli elektrik üretimi düşünülmeye başlanmıştır. Termoelektrik ile büyük ölçekli elektrik üretimi yapmak için, önemli miktarlarda yarı iletken malzemenin ucuz bir şekilde üretilmesi ve verimliliğinin önemli derecede büyük olması için iyileştirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir. 1980'lerin sonlarında, atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun artması ve küresel ısınma üzerindeki etkilerine dair artan endişelere cevap vermek için, israf edilen ısı enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için, termoelektrik malzemelerin hali hazırda kurulu proseslerde ve yeni kurulacak tesislerde kullanılması önerildi (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983). Ancak, yarı iletken termoelementlerin piyasaya sürülmesinden yirminci yüzyılın sonuna kadar termoelektrik malzemelerde çok az bir gelişme sağlanmıştır. Bununla birlikte, son yıllarda, termoelektrikle ilgili olarak çeşitli alanlardaki teorik gelişmeler ve bu gelişmelerle ilişkili olarak yeni malzemelerin keşfedilmesiyle birlikte, termoelektrik malzemelerin verimliliğinin iyileştirilmesine yönelik yeni fikirler ortaya çıkmıştır. Bu fikirlerde bu alanlarda önemli ilerlemelere yol açmıştır. Böylece de şu anda yapılan ve yapılacak olan tüm çalışmaların yakında termoelektrik etkilerin çok daha geniş bir şekilde uygulanmasına yol açacağını beklemek mantıklı olacaktır (H.J. Goldsmid, 2010).

### **1.3. Seebeck Etkisi ve Katsayısı**

Baltık Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck'in adını taşıyan Seebeck etkisi, sıcaklık farklılıklarının doğrudan elektrik voltajına dönüştürülmesidir. Bu olay, yük taşıyıcılarının difüzyonuna (elektronlar, elektron delikleri veya iyonlar) ve malzeme boyunca ısı transferine dayanır. Temel olarak, sıcaklık farkının uygulanması, yük taşıyıcılarının termodinamik kimyasal potansiyelindeki bir farkı ifade eder. Yük taşıyıcıları (termal olarak uyarılmış elektronlar gibi) iletken bir malzemenin içinde sürekli olarak dağılır. Mikro yerel enerji değişimleri, içerdikleri enerjideki farklılıklar nedeniyle yük taşıyıcılarının hareketini etkiler. Voltaj veya sıcaklık farklarının yokluğunda, taşıyıcı difüzyonu mükemmel bir şekilde dengeler, bu nedenle ortalama olarak hiçbir akım gözlenmez ( $J = 0$ ). Mikroskobik

olarak daha yüksek kimyasal potansiyele sahip bölgenin, dolayısıyla daha yüksek enerji seviyelerinin, durum başına daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonu içerdiği iyi bilinmektedir. Her enerji aralığı için, taşıyıcılar yayılma ve daha düşük taşıyıcı konsantrasyonlu malzeme alanına yayılma eğilimindedir. Bununla birlikte, hareket ettikçe zaman zaman dağılırlar ve bu nedenle enerjilerini yerel sıcaklık ve kimyasal potansiyele göre yeniden düzenlerler. Dağılma, taşıyıcıları bu yüksek enerji durumlarından boşaltacak ve daha fazlasının yayılmasına izin verecektir. Difüzyon ve yayılmanın kombinasyonu, yük taşıyıcıların daha düşük kimyasal potansiyele sahip oldukları malzeme tarafına doğru genel bir kaymasına yardımcı olur (S. Datta, 2005). Bu nedenle, bir termoelektrik malzeme, tek tip bir voltaj / kimyasal potansiyele sahip bir sıcaklık gradyanına tabi tutulduğunda, daha soğuk olan tarafa kıyasla, malzemenin daha sıcak tarafındaki yük taşıyıcılarının enerjilerinde daha fazla değişkenlik olacaktır. Bu, yüksek enerji seviyelerinin, daha sıcak tarafta durum başına daha yüksek bir taşıyıcıya sahip olduğu, ancak aynı zamanda daha sıcak tarafın, daha düşük enerji seviyelerinde durum başına daha düşük olduğu anlamına gelir. Daha önce olduğu gibi, yüksek enerjili taşıyıcılar sıcak uçtan uzaklaşır ve malzemenin soğuk ucuna doğru sürüklenerek entropiyi artırır. Bununla birlikte, rekabet eden bir süreç vardır. Bu süreçler aynı zamanda düşük enerjili taşıyıcılar, cihazın sıcak ucuna doğru geri çekilir. Bu süreçler yoluyla entropi üretilir, yük akımı açısından birbirlerine karşı çalışırlar ve bu nedenle net bir akım yalnızca bu sürüklenmelerden biri diğerinden daha güçlü olduğunda oluşur. Sonuç olarak, Seebeck etkisi, iletken termodinamik dengeye ulaşmadığı sürece devam edecektir. Denge, ısı, Fermi seviyesinden gelen yük taşıyıcıları ve/veya kristal örgünün (fononlar) titreşimleri aracılığıyla malzeme boyunca eşit olarak dağıtıldığında elde edilecektir. İlk ısı transferi şekli, elektrik akımının kaynağı olduğu için gerekliken, sonrası olan fonon taşınması, iletkendeki sıcaklığı tekdüze etme eğiliminden dolayı istenmeyen bir durumdur ve Seebeck etkisini azaltır. Diğer bir deyişle, pratik uygulamalar için uygun olduğu düşünülen bir termoelektrik malzeme, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalı, böylece malzeme boyunca sıcaklık gradyanını korumak için düşük termal iletkenlik gösterirken Joule ısınmasını en aza indirmelidir.

Seebeck etkisini açıklamak için tipik devre Şekil 1.3'te gösterilmektedir, burada iki farklı iletken malzeme (A ve B malzemeleri) elektriksel olarak bağlıdır ve bağlantı noktalarında farklı sıcaklıklar ( $T_1$  ve  $T_2$ ) uygulandığında, bir elektrik potansiyeli farkı voltmetre (V) de gözlenir.



Şekil.1.3. Seebeck etki döngüsü (D.M. Rowe, 2006).

İndüklenen elektrik gerilimi (voltmetrede ölçülen) ve küçük termal gradyan ile uygulanan sıcaklık arasındaki ilişki, bir malzemenin fiziksel özelliği olarak Seebeck katsayısı ( $S$ ) olarak tanımlanır. Malzemeler kararlı bir duruma ulaştığında, akım yoğunluğu her yerde sıfır ve bir malzemenin iki ucu arasındaki sıcaklık farkı  $\Delta T$  küçük olacaktır. Dolayısıyla bir malzemenin Seebeck katsayısı şu şekilde tanımlanabilir:

$$V = S_{AB}(T_2 - T_1) \quad (1)$$

Burada,  $S_{AB}$  ( $S_{AB} = S_B - S_A$ ) göreceli (diferansiyel) Seebeck katsayısı (veya termo güç) olarak adlandırılan bir sabittir ve genellikle küçük  $V$  değerleri nedeniyle  $\mu V/K$  cinsinden ölçülür. Öte yandan, küçük bir termal gradyana maruz kalan tek bir malzemenin mutlak Seebeck katsayısı  $S$  ( $S_A$  ve  $S_B$ ) genellikle şu şekilde ifade edilir:

$$S = -\Delta V / \Delta T = \Delta E / \Delta T \quad (2)$$

Burada  $\Delta V$  ve  $\Delta T$  sırasıyla, elektriksel potansiyel (termoelektrik voltaj) ve mutlak sıcaklık farkı iken,  $E$  ve  $\Delta T$  sırasıyla uygulanan elektrik alanın yoğunluğunu ve sıcaklık gradyanını temsil eder. Denklem 2'de, ölçülen voltaj (bir voltmetre eklenerek) ölçüm uçlarındaki sıcaklık gradyanı ve Seebeck etkisi nedeniyle ek bir voltaj katkısı içerdiğinden  $\Delta V$  doğrudan belirlenemez. Bu nedenle, voltmetre voltajı her zaman ilgili çeşitli malzemeler arasındaki göreceli Seebeck katsayılarına bağlıdır. En genel olarak, Seebeck katsayısı, vektör diferansiyel denkleminde olduğu gibi, elektrik akımının sıcaklık gradyanları tarafından sürülen kısmı olarak tanımlanır:

$$J = -\sigma \Delta V - \sigma S \Delta T \quad (3)$$

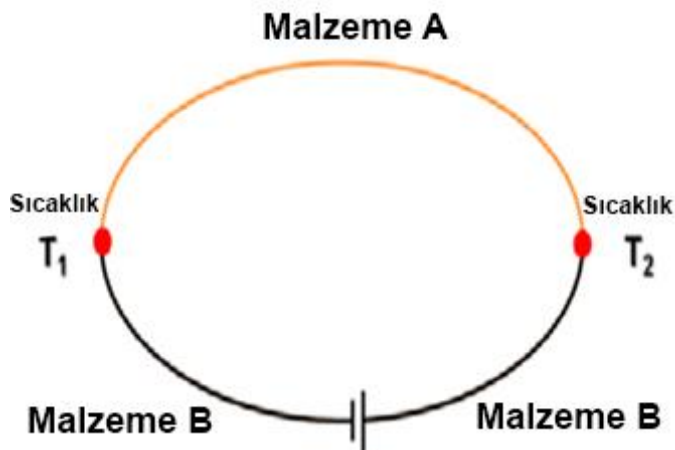
burada,  $J$  akım yoğunluğu,  $\sigma$  elektriksel iletkenlik,  $\Delta V$  ve  $\Delta T$ , sırasıyla, iki eklem arasındaki voltaj ve sıcaklık gradyanıdır. Kararlı durum rejiminde,  $J = 0$ , dolayısıyla  $\Delta V = -S \Delta T$ . Ayrıca,  $\sigma S$  tam anlamıyla yüksek enerjili yük taşıyıcılarının düşük enerjili olanlara kıyasla ne kadar iletken olduğuna bağlıdır. Ayrım, saçılma hızındaki, hızlardaki, durumların

yoğunluğundaki veya hepsinin bir kombinasyonundaki bir farklılıktan kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle, Seebeck katsayısı için malzemenin durumuna göre bir işaret atanabilir. Geleneksel olarak  $S$ , daha yüksek sıcaklığa sahip malzemenin ucu daha düşük gerilime sahipse pozitif, daha yüksek gerilime sahipse negatif bir değere sahiptir. Seebeck etkisine, termodinamik olarak konuşursak, yük taşıyıcıları bir dengeleyici voltaj oluşana kadar malzemenin soğuk tarafına doğru itme eğiliminde olan yük taşıyıcı difüzyonunun katkısı hakimdir. Bu olay, malzemenin sıcaklığından ve kristal yapısından oldukça etkilenir ve büyük ölçüde, sıcaklık ve elektrik alanına (farklı saçılma mekanizmaları) göre değişen safsızlıklara, kusurlara ve yapısal değişikliklere bağlıdır. Sonuç olarak, yönetim saçılma mekanizmalarına ve taşıma sürecindeki yük taşıyıcılarının baskın davranışına bağlı olarak, malzemeler iki grupta sınıflandırılabilir: elektron deşiklerinin hareketinden kaynaklanan pozitif taşıyıcı yüklere sahip  $p$  tipi ve elektronların hareketinden kaynaklanan negatif taşıyıcı yüklere sahip  $n$  tipi.

Ayrıca, iyi bilindiği gibi, Seebeck katsayısının büyüklüğü, yük taşıyıcı konsantrasyonu ( $1/n$ ) ile ilgilidir. Böylece, beklendiği gibi, metal birleşme yerinin termo gücü,  $\mu V/K$ 'nin onda biri düzeyindedir, bu da onları sıcaklık farkları ölçüm cihazlarında uygulamaya uygun hale getirir. Ayrıca, belirli bir sıcaklıkta eklemli metallerin ürettiği voltajı öğrenirken, nesnenin sıcaklığını bir referans voltajla karşılaştırarak ölçmek mümkündür. Öte yandan yarı iletkenler, büyük Seebeck katsayısı göstererek yüzlerce  $\Delta V/K$ 'ye ulaştıklarından büyük ilgi görecektir. Bu yüksek termoelektrik özellik, onları elektriksel üretim uygulamaları için uygun hale getirir. Farklı muhtemel uygulamalar arasında farklı yöntemlerle üretilen termoelektrik güç jeneratörleri kullanılmaktadır. Bu uygulamaları, otomotiv termoelektrik jeneratörleri (ATG) kullanarak otomobillerde yakıttan tasarruf sağlanması (T.M. Tritt ve M.A. Subramanian, 2006), radyoizotoplar kullanılarak gerekli olan ısı farkının oluşturulduğu uzay algılayıcılarının (Voyager ve Cassini – Huygens gibi) kullanıldığı radyoizotop termoelektrik jeneratörlerinin (RTG) kullanılması (T.M. Tritt ve M.A. Subramanian, 2006; S. Savovic ve J. Caldwell 2009) ve ayrıca güneş termoelektrik jeneratörleri (STEG) (S.B. Riffat ve X. Ma, 2003) şeklinde söyleyebiliriz.

#### 1.4. Peltier etkisi

Peltier etkisi, 1834 yılında Fransız fizikçi Jean Charles Athanase Peltier tarafından keşfedilen, Seebeck olayının tersidir. Bir akım, A ve B ile isimlendirilen iletkenlerden oluşan devre arasındaki bir bağlantıdan akarken, geri dönüşümsüz Joule ısısı üretmenin yanı sıra, akım yönü farklı olduğu için iletken bağlantı noktalarından endotermik ve ekzotermik olayların ortaya çıkacağı anlamına gelir. Peltier etkisi, genellikle termoelektrik soğutma olarak bilinen ve bir bağlantının bileşenleri arasındaki entropi farkının bir sonucudur. Bu nedenle, iki farklı malzeme bir kapalı devre oluşturmak için bağlandığında ve bir elektrik akımına maruz bırakıldığında, enerji entropisi bir bağlantı noktasında diğerine kıyasla daha yüksek olur. Bunun sonucunda, enerji ve yükün korunması için çevreyle enerji alış verişi yapılır (D.M. Rowe, C.M. Bhandari, 1983). Öte yandan, Peltier etkisi ile Joule ısısı arasında, ikincisinin akım akış yönüne bağlı olmaması nedeniyle ayırt edilmesi gerekir. Örneğin, bir malzeme A'dan B'ye bir elektrik akımı geçtiğinde ısı üretilirse, aynı miktarda ısı, akım akışının ters yönünde de oluşacaktır. Peltier etkisi, esas olarak soğutma amaçlı cihazlarda kullanılır. Bir termoelektrik soğutma cihazının en temel avantajları, hareketli parçaların veya sirküle eden sıvı veya gaz gibi akışkanın olmaması, küçük boyutu ve esnek şekli, ayrıca da belirlenen akım aktığı sürece sabit olarak tasarlanmış ısı enerjisi taşınmasıdır. Termoelektrik soğutma cihazları nispeten düşük verimlilikleri nedeniyle, genellikle, salt verimliliğin daha ağır bastığı katı hal ortamında kullanılır. Peltier etkisi, Şekil 1.4.'de gösterildiği gibi, bir devre şeklinde bağlanmış iki farklı malzeme (A ve B) ile tanımlanabilir.



Şekil 1.4. Peltier etkisi (D.M. Rowe, 2006).

Güç kaynağı, malzemelerden birinin ortasına bağlanır. Elektrik akımı devreden geçtiğinde, sağdaki bağlantı noktasında, çevresinden daha yüksek bir sıcaklıkta ( $T_2$ ) ısı üretilir ve daha küçük bir sıcaklıkta ( $T_1$ ) bulunan soldaki bağlantı noktası tarafından soğurulur.

Bağlantı noktası tarafından soğurulan ısı ( $Q$ ) ile elektrik akımı yoğunluğu arasındaki ilişki;

$$dQ/dt = \Pi_{AB}I \quad (4)$$

denklemleri ile verilir. Burada,  $\Pi_{AB} = (\Pi_B - \Pi_A)$  sabiti ısıl çiftin Peltier katsayısı olarak adlandırılır ve birim yük başına ne kadar ısı taşındığını ifade eder. Bununla birlikte, bağlantı noktasında üretilen toplam ısı, Joule ısınması ve termal gradyan etkilerinden de etkilenebileceğinden, tek başına Peltier etkisi ile belirlenmez. Geleneksel olarak, akım  $A$  malzemesinden  $B$  malzemesine aktığında ve  $Q$  çevreden emildiğinde  $\Pi_{AB}$  pozitifdir (D.M. Rowe, C.M. Bhandari, 1983). Daha genel olarak, Peltier etkisi, içinden bir akım yoğunluğu ( $J$ ) geçtiğinde, iki farklı iletkenin birleşim yerindeki, akımın yönüne bağlı olarak  $Q$  hızında ısının üretilmesi veya soğurulmasından oluşur (A.F. Ioffe, 1960):

$$Q = \Pi J \quad (5)$$

burada,  $\Pi$  Peltier katsayısıdır. Peltier katsayısı, malzemenin sıcaklığına ve kompozisyonuna göre değişir. Yük akımının bağlantı boyunca sürekli olması gerekir. Ancak, eğer her iki malzemenin Peltier katsayısı çok farklıysa ortaya çıkacak ısı akışında bir süreksizlik oluşabilir.

### 1.5. Thomson Etkisi

Daha önce belirtildiği gibi, birçok malzemede, Seebeck katsayısı sıcaklıkla sabit değildir ve bir uzaysal sıcaklık gradyanı, Seebeck katsayısında da bir gradyan oluşturabilir. Bu gradyan üzerinden bir akım sürülürse, Thomson etkisi olarak isimlendirilen Peltier etkisinin sürekli bir versiyonu oluşacaktır. Bu etki, sıcaklık farkı  $\Delta T$  olan tek bir homojen iletken boyunca bir  $J$  akımının geçmesi sonucunda oluşan  $Q$  ısısının tersinir değişim hızı ile ilişkilidir. Bu nedenle, herhangi bir iletkenin izotermal olmayan herhangi bir bölümünde de oluşabilir. Bu olayın kaynağı, esasen Peltier etkisi ile aynı olsa da, Thomson etkisindeki iletken boyunca sıcaklık gradyanı, artık yük taşıyıcılarının ve taşıma mekanizmalarının potansiyel enerjisindeki değişimlerinden sorumludur (D.M. Rowe ve C.M. Bhandari, 1983).

Thomson etkisi, bir malzeme içindeki sıcaklık gradyanına göre elektrik yükü taşıyıcılarının akış yönünün bir tezahürü olarak tanımlanabilir. Bu nedenle, taşıyıcılar, termal gradyan ile aynı veya ters yönde akarken enerjiyi (ısı) emerek veya serbest bırakarak potansiyel enerjilerini artırır veya azaltır. Thomson etkisi sonucunda, homojen bir iletken boyunca, elektrik akım yoğunluğu ( $I$ ) ile ilişkili olan bir ısı miktarının üretilmesi veya soğurulması,



$$Q = -\beta I \Delta T \quad (6)$$

denklemini ile verilir (D.M. Rowe, 2006). Burada  $\beta$ , V/K cinsinden ölçülen Thomson katsayısıdır, Seebeck katsayısı ile aynı birimlerdir.

Bu nedenle, Thomson katsayısı, birim sıcaklık gradyanı ve akım akışı başına tek bir iletken içindeki ısı içeriğinin tersine çevrilebilir değişimidir. Bununla birlikte, bu denklem Joule ısısını ve sıradan termal iletkenliği ihmal etmektedir. Thomson katsayısı, özgün malzemeler için doğrudan ölçülebilen tek termoelektrik katsayıdır. Termoelektrik cihazlarda birincil öneme sahip olmasa da daha ayrıntılı hesaplamalarda ihmal edilmemelidir. 1854'te Lord Kelvin, üç termoelektrik katsayıyı birbiriyle ilişkilendiren iki adet bağıntı önerdi. Thomson ve Seebeck katsayıları arasındaki ilişki,

$$\beta T = dS/dT \quad (7)$$

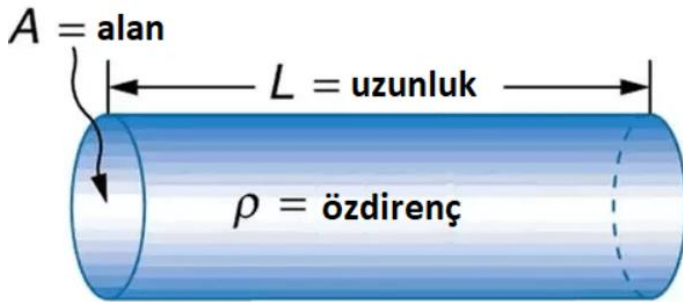
ile, Seebeck ve Peltier katsayıları arasındaki ilişki,

$$\Pi = ST \quad (8)$$

ile tanımlanmıştır. Burada,  $T$  mutlak sıcaklık,  $\beta$  Thomson katsayısı,  $\Pi$  Seebeck katsayısı ve  $S$  Peltier katsayısıdır. Sonuç olarak, bir malzemenin Thomson katsayısı geniş bir sıcaklık aralığında ölçülürse, Peltier ve Seebeck katsayılarının mutlak değerlerini belirlemek için (7) ve (8) bağıntıları kullanılarak elde edilebilir.

## 1.6. Termoelektrik Parametrelerin Tanıtımı

### 1.6.1. Elektriksel direnç, öz direnç ( $\rho$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ )



Şekil 1.5. Elektriksel direnç, öz direnç ( $\rho$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ ) ifadelerinin elde edilmesi için kullanılan  $l$  uzunluklu  $A$  yüzeyli iletken

Elektriksel direnç ( $R$ ), bir elektrik devresinde iletkenin geçen akıma karşı oluşan etkinin ölçümü olup,  $L$  uzunluğuna ve  $A$  yüzey alanına sahip bir iletken için,

$$R = \rho L / A \quad (9)$$

formülü ile tanımlanır. Burada,  $\rho$  öz direnç olarak bilinir. Direncin birimi **ohm** ( $\Omega$ )' dur. Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), elektrik öz direncinin tersi,  $\sigma = 1/\rho$ , olarak tanımlanır ve bir

malzemenin elektrik akımını iletme yeteneğini belirtir. Diğer bir ifadeyle, bir malzeme yüksek elektrik iletkenliğine sahip ise, düşük bir öziletkenliğe, dolayısıyla dirence sahip olacağından malzeme içerisinde yük taşıyıcılar kolaylıkla hareket ederek akımın iletilmesine katkıda bulunacaktır.

### 1.6.2 Isısal İletkenlik

Doğal yaşamda, şayet bilerek veya bilmeyerek bir metal yüzeye dokunulduğunda nasıl ki bir ürperti hissedilirse, aynı ortamda bulunan herhangi bir yastığa ya da koltuğa dokunulduğunda hiç de bir rahatsızlık duyulmaz. Bu olayların nedeni, cisimlerin ısı iletkenliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Isısal iletkenlik ya da diğer adıyla termal iletkenlik, fizikte malzemenin ısı iletim kabiliyetini anlatan bir özellik olup,  $\kappa$  harfi ile ifade edilir. Birçok malzemenin ısısal iletkenliği ile elektriksel iletkenliği arasında herhangi bir ilişki bulunmamaktadır. Örneğin, çok yüksek elektriksel iletkenliği sahip olan gümüş (Ag) elementinin ısısal iletkenliği, elektriksel yönden bir yarı-iletken olan elmas'dan daha düşüktür. Bunun nedeninin, iletim elektronlarından kaynaklanmadığı, örgüde elektronların çarpışmalarından ötürü ortaya çıkan ısı nedeniyle oluşan fononlardır. Fonon, kristal yapıdaki titreşim düzeni ile ilgili olup, örgü titreşimlerinin kuantize olması olarak ifade edilir. Metallerde ısısal iletkenlik, yaklaşık olarak elektriksel iletkenliği takip ettiğinden dolayı, metal içerisinde bulunan serbest hareketli elektronlar yalnızca elektriği değil, aynı zamanda ısı enerjisini de iletirler. Isısal iletkenlik, basit bir özellik olmayıp, detaylı olarak maddenin yapısına ve sıcaklığa bağlı bir parametredir. Örgü içerisinde oluşan titreşim hareketi katı içerisinde kolektif modlar şeklinde ses dalgaları benzeri biçiminde yayılırlar. Bu durumda örgü titreşimlerinin (fononların) katı içerisindeki yayılma hızı, aynı şekildeki ses dalgalarının katı içerisinde yayılma hızına eşit kabul edilerek problemler çözümlenir. Katı içerisinde oluşan ısısal iletkenlik ( $\kappa$ ), elektronlardan ileri gelen ısısal iletkenlik ( $\kappa_e$ ) ve örgü titreşiminden oluşan ısısal iletkenlik ( $\kappa_L$ )' in toplamı, yani  $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$  şeklinde tanımlanır. Taşıyıcı elektronlar, elektriksel olduğu kadar ısısal olarakta aktif bir transfer yaptıklarından ötürü her iki iletkenliği içeren, Wiedemann-Franz yasasına uyarlar. Bu yasa gereğince, elektronik ısısal iletkenliğin ( $\kappa_e$ ), elektriksel iletkenliğine ( $\sigma$ ) oranı,

$$\kappa_e/\sigma=L_0T \quad (10)$$

şeklinde verilir. Burada  $T$  mutlak sıcaklık,  $L_0$ , Lorenz katsayısı olarak bilinir ve

$$L_0=(\pi^2 k_B^2)/(3e^2) =2.44 \times 10^{-8} \text{ (W}\Omega/\text{K}^2) \quad (11)$$

şeklinde tanımlanır. Burada,  $k_B$ , Boltzmann sabiti,  $e$  bir elektron yüküdür. Ayrıca, Wiedemann-Franz yasası, serbest elektronları içeren ısı ve elektrik iletimi mekanizmalarına dayandığı için, yalnızca metalik benzeri iletimler için geçerlidir.

### 1.6.3. Seebeck Katsayısı

Seebeck katsayısı, herhangi bir iletken küçük bir sıcaklık gradyanı uygulandığı zaman, sıcaklık farkına yanıt olarak indüklenen termoelektrik voltajın büyüklüğünün bir ölçüsüdür.  $\Delta V$  oluşan termoelektrik voltaj ise, iletkenin iki ucu arasındaki sıcaklık farkı  $\Delta T$  küçükse, Seebeck katsayısı,

$$S = -\Delta V / \Delta T \quad (12)$$

şeklinde tanımlanır. Seebeck katsayısının standart birim (SI) sisteminde birimi, kelvin başına volt (V/K) olarak tanımlansa da, genellikle kelvin başına mikro volt ( $\mu V/K$ ) olarak kullanılır. Seebeck katsayısının işareti, eğer taşıyıcı mekanizmasının çoğunluğunu negatif yüklü taşıyıcılar yani elektronlar oluşturuyorsa negatif, çoğunluğu pozitif yüklü taşıyıcılar yani deşikler (hole) oluşturuyorsa pozitifdir.

### 1.6.4. Figure of Merit veya Güç Faktörü

Boyutsuz olarak tanımlanan figure of merit, ZT,

$$ZT = S^2 T \sigma / \kappa$$

veya

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa$$

(13)

formülleri ile verilir. Burada  $S$ , Seebeck katsayısı;  $T$ , mutlak sıcaklık;  $\sigma$ , elektriksel iletkenlik,  $\rho$ , elektriksel özdirenç ve  $\kappa$ , ısısal iletkenliktir.

Güç faktörü (PF),  $S^2/\rho$  veya  $S^2\sigma$  olarak tanımlanır ve bir TE malzemenin toplam elektrik performansını temsil eder.

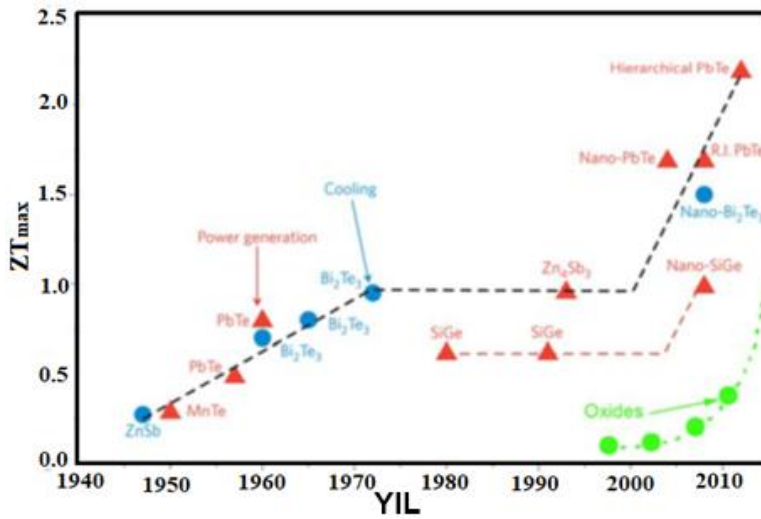
Referans olarak iyi bir TE malzeme  $ZT > 1$  ile karakterize edilir. İyi bir termoelektrik malzeme, çalışılan sıcaklık değerinde, yüksek  $S$ ,  $\sigma$  ve düşük  $\kappa$  değerine sahip olmalıdır. Bugünkü çalışmalarda, genellikle ZT değerini yükseltmek için elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi üzerine yapılmaktadır.

## 1.7. Termoelektrik Malzemeler Ailesi

Termoelektrik malzemeler, yarımetal ve yarıiletkenlerden seramiklere, monokristallerden çeşitli kristalleri içeren nano kompozitlere, farklı boyutlardaki bulk malzemelerden, ince film ve tellere kadar uzanan çok büyük bir aileden oluşmaktadır (Mohamed Hamid Elsheikh ve ark. 2014).

Termoelektrik malzemelerin uygulamalarının tarihçesi, malzemelerin verimlilikleriyle güçlü bir şekilde ilişkilidir. Termoelektrik malzemelerin ilk uygulamaları, sıcaklık ve

yayılan enerjiyi ölçmek için kullanılan metal termoçiftlerdir. **Metaller**, çok yüksek elektriksel iletkenlik ve ısıl iletkenliğe sahiptirler. Bu amaçla, Bizmut (Bi), Antimon (Sb), Kurşun (Pb) ve Tellür (Te) gibi yüksek sıcaklıklarda oldukça zehirli olan, ağır metalleri kullanılarak ölçüm sistemleri geliştirilmiştir. Bu nedenle, oldukça iyi bir termoelektrik performans sergiledikleri, yüksek sıcaklıklarda kararlılıkları ve çevreye duyarlılıkları nedeniyle metal oksitler oldukça fazla bir şekilde tercih edilmektedir. (Wang YF, Lee KH, Ohta H, Koumoto K, 2008). Ticari veya endüstriyel uygulamalarda kullanılan metalik termoelektrik malzemeler optimum çalışma aralıklarına göre üç gruba ayrılır. Birinci grupta, işletim sıcaklığı 450 K civarında olan Antimon, Tellür ve Selenyumla kombinasyonu olan Bi-tabanlı yarımetaller bulunur. Bunlar termoelektrik soğutma uygulamalarında kullanıldıkları için düşük sıcaklık termoelektrikler olarak adlandırılırlar. İkinci grupta, Kurşun-Tellür (PbTe) tabanlı orta sıcaklık aralığında çalışan termoelektrik malzemeler bulunur. Üçüncü grupta, 1300 K gibi daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen Silikon-Germanyum (SiGe) alaşımları bulunur (D.M. Rowe, 2006) Metal tabanlı TE malzemelerin maksimum ZT değerinin zamana göre değişimi Şekil.1.6' da verilmiştir.



Şekil.1.6. ZT' nin maksimum değerinin zamanla değişimi (J.C. Zheng, 2008)

Termoelektrik malzemelerden biriside **skutteruditler** olup, mineral halindeki CoAs<sub>3</sub> ve CoSb<sub>3</sub> bileşiklere verilen ilk isim olarak bilinir. Skutteruditlerin en belirgin özellikleri birim hücrelerinde boşlukların (porous) olmasıdır. Bu nedenle bu boşluklar, katkılama yapılarak örgü ısıl iletkenliği azaltılabilir, dolayısıyla da ZT değeri artırılabilir. Skutteruditlerin durum yoğunluklarının ve etkin kütlelerinin büyük olması nedeniyle yarı iletkenlerden farklı özellikler sergilerler. Böylece, metallerde olduğu gibi iletme yol açacak

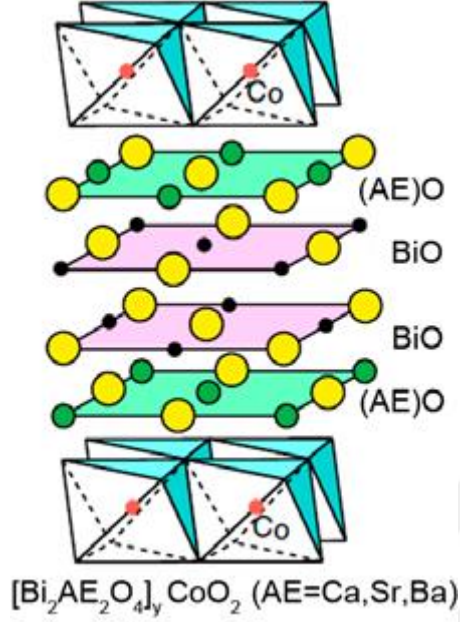
taşıyıcı konsantrasyonlarında optimum Seebeck katsayısına ulaşılır. Skutteruditlerin termoelektrik parametrelerinin 500-700 K sıcaklık aralığında optimize edilebileceği ve özelliklerinin iyileştirilebileceği izlenimi vermektedir (Uher, C., 2001).

**Klatratlar**, oldukça küçük ısısal iletkenliğe sahip, atomlara gevşek bağlanmış yapılardan oluşmuş bir termoelektrik bileşik grubudur. Klatratlar, birim hücrelerinde çok sayıda atom içermektedirler. Örneğin, 1.tip klatratların birim hücrelerinde 46 adet H<sub>2</sub>O molekülü var iken, 2. tip klatratlarda 136 adet molekül bulunmaktadır. Klatratlar elektriksel olarak yalıtkan olup, yarı iletken özelliklere sahip olanları da bulunmaktadır (Goldsmid, H. J., 2016). Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> ve Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> malzemeleri üzerinde yapılan araştırmalar, 100–870K sıcaklık aralığında bu bileşiklerin hepsinin Seebeck katsayılarının negatif olduğu saptanmıştır (Kuznetsov, V. L., Kuznetsova, L. A., Kaliazin, A. E., Rowe, D. M., 2000).

Metallerin yüksek sıcaklıklardaki toksik etkisi uygulanabilirlikte problem yaratması nedeniyle, araştırmacılar başka TE malzemelerin bulunması için yoğun bir çaba içerisine girdiler. Bu sorun, seramik Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> TE malzemesinin yüksek performanslı termoelektrik özellik gösterdiğinin keşfedilmesinden sonra giderilmeye başlandı (J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller, 1983). Daha sonraları, termoelektrik malzemelerin enerji dönüşüm ve ısı geri kazanım sistemlerindeki uygulamaları için daha yüksek performansa sahip yeni seramik TE malzemeler araştırılmaya başlandı. Bu malzemeler arasında, yüksek sıcaklıklarda kararlı oluşları, düşük toksisiteleri, düşük ve ayarlanabilir elektronik ve fonon taşıma özellikleri nedeniyle, Titanyum, Mangenez, Tungsten, Çinko, Bakır, Vanadyum, Cobalt ve Molibden gibi geçiş metal oksitler (TMO) başlıca ilgi odakları olmuşlardır. Bu örnekler arasında NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (I. Terasaki ve ark., 1997), LaCoO<sub>3</sub> (F.Li ve ark., 2011), BaPbO<sub>3</sub> (M. Yasukawa ve ark., 2006), Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (D. Kenfau ve ark., 2010), Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (R. Funahashi ve ark., 2001), Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (J.Liu ve ark., 2010) ve Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (H.Leligny ve ark., 1999) iyi taşıyıcı özellikleri, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle umut verici adaylardır.

Daha önceden yapılmış olan bilimsel çalışmalar aynı zamanda Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerden olan Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> ile yapısal benzerlikler gösteren Bi-AE-Co tabakalı oksitlerin, oldukça popüler malzemeler olabileceğini işaret etmektedir. Yapılan elektron kırınım çalışmaları ile toz X-ışını kırınım desenlerinin analizleri sonucunda, CoO bazlı malzemelerde kaya tuzu ve CdI<sub>2</sub> gibi iki farklı ortorombik yapının üst üste bindiği tabakalı yapıdan oluştuğu bulunmuştur. Ancak, bunlar daha önce gözlenen sonuçlardan farklı olarak iletken tabaka sadece Co içerir ve kristalografik özelliklerin geri kalanı Ca<sub>349</sub>

için tanımlanan özelliklerle aynı olup, ab-düzlemi boyunca uyumsuz (misfit) bir yapı gösterir. Misfit yapı, Bi-tabanlı kobalt oksit yapısı Şekil 1.7’te gösterilmiştir (Rasekh. S., 2016).



Şekil 1.7.  $[Bi_2AE_2O_4]_y[CoO_2]$  (AE=Ca, Sr ve Ba) Bi-temelli kobaltitin kristal yapısı (Rasekh. S., 2016)

Bu tez kapsamında Bi-tabanlı misfit tabakalı kobalt oksit olarak bilinen  $Bi_2Ca_2Co_2O_x$  seramik termoelektrik malzemesinde kalsiyum (Ca) yerine değişik konsantrasyonlarda potasyum (K) katkılanarak elde edilen  $Bi_2Ca_{2-x}K_xCo_2O_x$  (burada  $x=0, 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$  ve  $0,125$  şeklindedir) termoelektrik malzemelerinin termoelektrik özellikleri incelenmiştir.

## 2. MATERYAL METOD

Termoelektrik malzemeler değişik malzeme hazırlama yöntemleri ile üretilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları, polimerizasyon, sol-gel, çökertme (coprecipitation) gibi kimyasal ıslak yöntemlerin yanı sıra en çok kullanılan yöntemlerden birisi de katıhal reaksiyon tekniğidir. Bu uygulanan yöntemlerin birbirleri ile kıyaslandığında avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Katıhal tepkime yönteminin daha çok tercih edilmesinin başlıca sebeplerinden bir tanesi, maliyetinin az ve uygulanabilirliğinin yüksek olmasıdır. Bilimsel araştırmalar yapılırken uygulanabilirlik olduğu kadar da maliyetin de göz önünde bulundurulması gerekir. Bu nedenle, bu tez kapsamında termoelektrik malzemelerin üretiminde katıhal yöntemi seçilmiş olup, ayrıca da yukarıda sayılan belli başlı yöntemlerin dışında Lazer yüzer bölge (Laser Floating Zone (LFZ)) tekniği ile de malzemeler üretilmiştir. Malzemeler sentezlendikten sonra öncelikle XRD ve SEM gibi yapısal özellikleri, daha sonra öz direnç, Seebeck katsayısı ölçülerek güç faktörü hesaplanmıştır. Ayrıca, termoelektrik malzemelerin uygulanacak bir dış manyetik alanın etkisiyle nasıl değişim göstereceğini anlamak için manyetik özellikleri de araştırılmıştır. Şimdi uygulanan deneysel yöntemlerle ilgili bilgi verelim.

### 2.1. Katıhal Tepkime Yöntemi

Katıhal tepkime yönteminde, başlangıç olarak kimyasal tozlar yapılan hesaplama sonucunda belirlenen oranlarında hassas terazi ile tartılır, agat havan veya bilyeli öğütücü (ball milling) ile hem karıştırılır hem de öğütülür. Homojen olarak karıştırılan karışımlardan istenmeyen yabancı maddelerin, karbonmonoksit ve karbondioksitlerin ayrıştırılması için kalsinasyon adı verilen ısı işlemi uygulanır. Daha homojen ve saf malzeme üretmek amacıyla öğütme işlemi ve kalsinasyon işlemi birkaç kez tekrar edilir. Daha sonraki aşamada, pellet haline getirmek amacıyla tozlara 5-8 ton arası basınç uygulanır. Son olarak da, preslenen malzemelerde istenilen termoelektrik fazları elde etmek, atomlar arasındaki bağı kuvvetlendirmek ve örgü kusurlarını ortadan kaldırmak amacıyla, TGA/DTA ölçüm teknikleriyle saptanmış olan erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta oksijen ortamında sinterleme işlemi uygulanır. Sinterleme işlemi; numunenin sıcaklığının, oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa kadar artırılması ve belirlenen süre kadar bekletilmesi sonrası yavaşça tekrardan oda sıcaklığına kadar soğutulması işlemine denir. Katıhal tekniğiyle üretim prosesinin şematik yapısı Şekil.2.1' de verilmiştir.



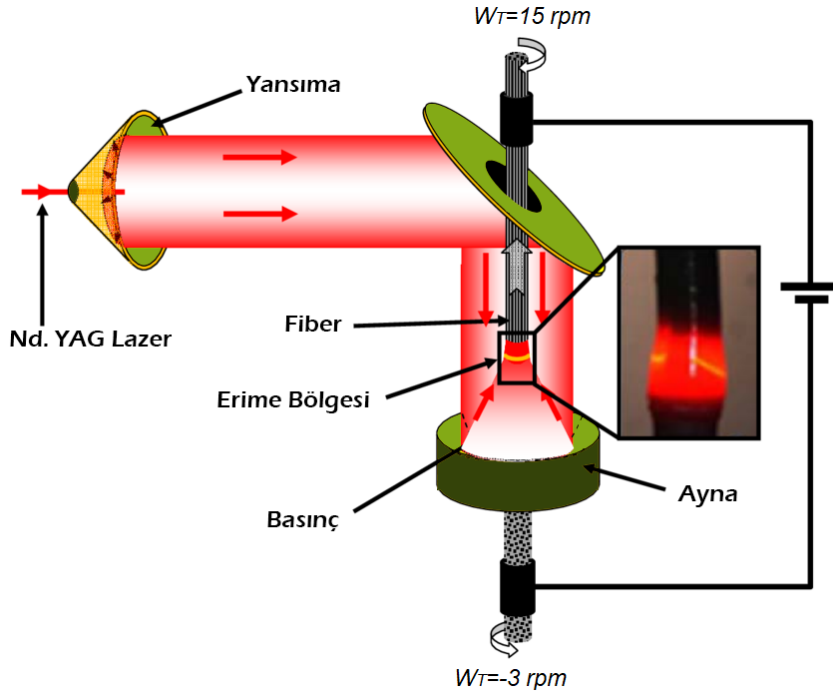
Şekil.2.1. Katı-hal tekniğiyle üretim adımlarının şematik gösterimi

Katı-hal tepkime yönteminde ara öğütme, optimum tavlama süre ve sıcaklığı ile yavaş soğutma oranları çok önemlidir. Tabletlerin ısıtılmasından sonra numune içinde meydana gelebilecek iç zorlanma ve gerilmelerden kaçınmak için fırın yavaş bir şekilde soğutulmalıdır. Dikkat edilmesi gereken başka bir noktada kalsinasyon yapılacak olan örnek kabının doğru bir biçimde seçilmesidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri süresince kabın yapıldığı materyalden üretilecek örneklerin içerisine sızmalar olmaması gerekmektedir.

## 2.2. Lazer Yüzer Bölge Yöntemi

Bulk olarak hazırlanan malzemeler teknolojinin birçok uygulamalarında kullanılırlar. Malzemelerin anizotropik ve tanecikli (grain) yapıları, malzemenin özelliklerini büyük bir biçimde etkiler. Bu nedenle, bulk materyalleri elde etmek ve teknolojik olarak kullanılabilmek için aynı zamanda da mikro-yapılarının da kontrol edilmesi gerekir. Bu amaçla, iyi bir şekilde yönlendirilmiş taneler (grain) elde etmek amacıyla son yıllarda oldukça popüler olarak kullanılan lazer yüzer bölge (lazer floating zone-LFZ) tekniği kullanılır. Bu yöntemde malzemeyi eritmek için ısı kaynağı olarak oldukça güçlü Nd: YAG lazeri kullanılır. Eritilerek katılaştırılması sağlanan bu yöntemin en önemli avantajlarından birisi de yüksek erime sıcaklığındaki malzemelerin yönlendirilmiş bir şekilde üretilmesinin mümkün olmasıdır. Bu tekniğin şeması Şekil-2.2'de gösterilmiştir:





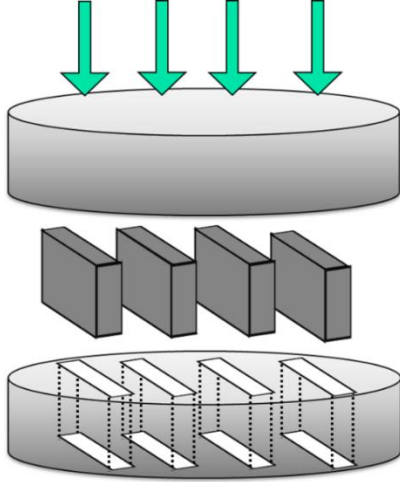
Şekil.2.2. Lazer Yüzer Bölge Tekniği Şeması (Rasekh S, 2016).

Başlangıç tozları çubuk şekline getirildikten sonra 1cm uzunluğunda kesilir ve tohum (seed) olarak kullanılmak üzere lazer sisteminin alt kısmına sabitlenir. Kalan kısım, üst kısımdaki tutucuya sabitlenir. Bu kısma besleme (feed) denilir. Düzgün ve homojen bir çubuk elde etmek için tohum ve besleme kısımları birbirlerine zıt yönde döndürülür. Bunun için yapılan çalışmalarda en ideal hızların, tohum kısmı için 3 rpm ve besleme kısmı için 15 rpm olduğu bulunmuştur. Yani bağlı hız 18 rpm'dir. Lazer kaynağından gelen ışınlar, düzenli bir biçimde yerleştirilen ayna sistemlerinden yansıtılarak besleme kısmını eritir ve eriyen kısmın tohum üzerinde büyümesi sağlanır. Böylece grainleri oldukça iyi yönlendirilmiş homojen bir malzeme elde edilmiş olur.

### 2.3. Örneklerin üretimi:

Potasyum (K)' un  $x = 0,0; 0,05; 0,075; 0,10$  ve  $0,125$  şeklinde değişen miktarlarında öncül (precursor) olarak  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  termoelektrik malzemeleri,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Panreac, %98),  $\text{CaCO}_3$  (Panreac, %98,5),  $\text{CoO}$  (Sigma-Aldrich, %99,99) ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.8 %, Panreac) tozlarının hesaplanan stokiyometrik oranlarda tartılması ile elde edildi. Tartılan öncül tozlar 30 dk süre ile bilyeli öğütücüde aseton ortamında homojen oluncaya kadar öğütüldü. Islak olan bu tozlar, infrared ışık altında kurutulduktan sonra agat havan içerisinde elde tekrar öğütüldü. Daha sonra istenmeyen safsızlıkların ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ana matrinden uzaklaştırılması için  $750$  ve  $800$  °C de iki kez 12 saat süre ile kalsine edildi.

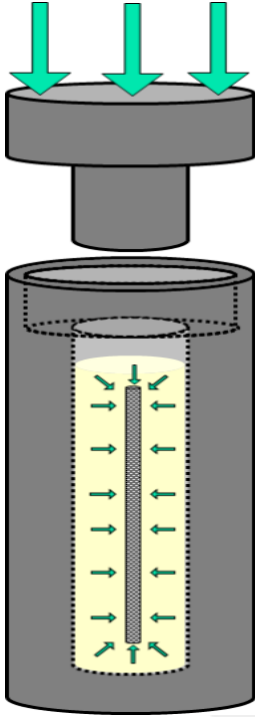
Örneklerin deneysel düzeneklerde ölçümlerinin yapılabilmesi için kimyasal tozlar iki farklı şekilde preslendi. Birinci şekilde, tozlar,  $0.5 \pm 0.0001$  g olarak tartıldı ve Şekil.2.3 de şematik resmi verilen tek eksenli pres aparatı ile  $3 \times 3 \times 14$  mm uzunluklarında kare tabanlı prizma biçimde preslendi.



Şekil 2.3. Tek eksenli pres aparatının şematik gösterimi (Rasekh S, 2016).

Sonra bu malzemeler  $810 \text{ }^\circ\text{C}$  24 saat süre ile sinterlenip daha sonra oda sıcaklığına ininceye kadar fırın içinde soğutulmaya bırakılarak ölçüme hazır hale getirildi. Bu tez kapsamında bu malzemeler “**bulk**” olarak isimlendirildi.

İkinci şekilde örnekler Şekil.2.4’ de verilen isostatik pres yardımıyla 2-3 cm çapında 12 cm uzunluğunda silindirik çubuklar şeklinde üretildi. Daha sonra bu çubuklar yukarıda bahsedilen LFZ tekniğiyle elde edilmiştir. Bu malzemeler iki kısma ayrıldı. İlk kısma kontrol grubu olması adına herhangi bir ısıl işlem uygulanmadı ve bunlar “**as-grown**” olarak isimlendirildi. İkinci gruptaki çubuklar  $810 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de 24 saat sinterlendi ve bu örneklerde “**fiber**” olarak isimlendirildi.



Şekil 2.4. İsostatik presin şematik gösterimi (Rasekh S, 2016).

## 2.4. XRD Ölçümleri

Bütün maddeler, içinde belirli bir düzene sahip olan atomlardan oluşmaktadır. Aynı yönde dizilmiş olan atomlar ise bir düzlemi oluşturur. Birbirine paralel iki düzlem arasındaki mesafeye, düzlemler arası mesafe denir. Ölçümü yapılacak olan madde, XRD (X ışını kırınım ölçer) cihazının içine konularak, üzerine istenilen açılarda X ışınları gelmesi sağlanır. Bu gönderilen X ışınları, madde yüzeyine çarpar ve sadece o maddenin özelliğine ve içeriğine bağlı olarak, belirlenmiş düzlemlerden farklı şiddetlerde yansır ve detektör tarafından algılanan bu ışınlar, bilgisayar ortamına aktarılarak grafiğe çevrilir. Bu çevrilmiş olan grafiklerin, ICDD (uluslararası veritabanı) ile bilgisayar ortamında içeriği belirlenir. X ışını yansımalarıyla bileşik analizinde, gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı (kırınım açısı  $2\theta$ ) ile yansıyan X ışını şiddeti arasındaki karşılaştırılmalı grafiğe difraktogram grafiği denir. Bu difraktogram grafiğinde Bragg Kanunu ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) formülüne yansımaların  $2\theta$  değerleri koyularak yapılan hesapta, o yansımaya ait düzlemler arası mesafe ( $d$ ) değeri bulunur. Bragg kanunu formülünde,  $n$  tam sayı ve  $\lambda$  X ışını dalga boyu olarak bilinir. Bu tez çalışmasındaki ölçümler için Çukurova Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan Rigaku Miniflex XRD cihazı ve örgü parametrelerini belirlemek için X-

Powder programı kullanılmıştır. Şekil 2.5'te XRD cihazı gösterilmiştir. (Gizem Çetin,2020)



Şekil 2.5. Ölçümler sırasında kullanılan XRD cihazı (Rigaku)

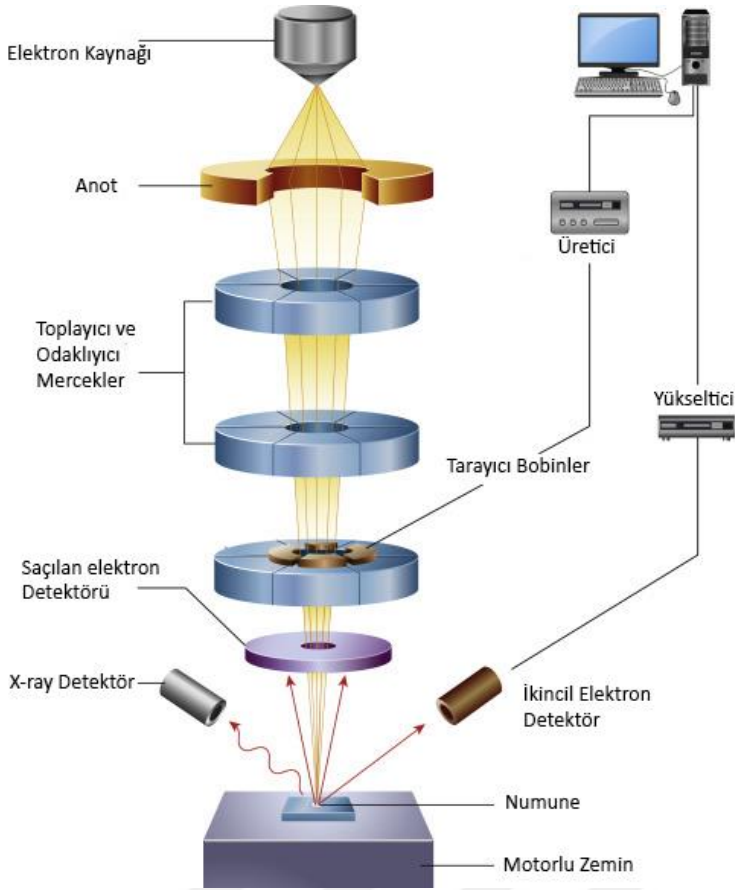
X ışınımı kırınımı analizi sonucunda ayrı bir düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar olan örgü sabitleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  cinsinden bulunabilir. Böylece elde edilen birim hücre özelliklerinden, yapının 14 bravais örgü ve 7 kristal yapıdan hangisine daha yakın olduğunun tespit edilmesi mümkündür. Kristal yapılar ve özellikleri **Çizelge 2.1**'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kristal Yapılar ve Özellikleri (Gizem Çetin, 2021)

SİSTEM	BRAVAİS ÖRGÜ	BİRİM HÜCRE	SİMETRİ ELEMANI
<b>Triklinik</b>	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Yok
<b>Monoklinik</b>	Basit Baz merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	1 tane 2-katlı dönme eksen
<b>Ortorombik</b>	Basit Baz Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 tane ortogonal 2-katlı dönme eksen
<b>Tetragonal</b>	Basit Cisim Merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 tane 4-katlı dönme eksen
<b>Kübik</b>	Basit Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 tane 3-katlı dönme eksen
<b>Trigonal</b>	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 tane 3-katlı dönme eksen
<b>Hegzagonal</b>	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 tane 3-katlı dönme eksen

## 2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobunda, yüksek enerjiye sahip elektronlar, hazırlanan örnek ile etkileşerek elektron ve fotonların sinyallerini oluşturlar. Farklı açılarda saçılan elektronlar, dedektör tarafından algılanır. Sonrasında bu sinyaller, mikroskoba ait yazılım ile işlenmesi sonucunda görüntüler oluşur. İkincil elektronlar, malzeme topografisi ve geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca EDS (Enerji Dağılımlı X-ışınları spektrometresi) dedektör ile noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analiz ile elementlerin dağılım haritalaması yapılmaktadır. Kısacası yüksek enerjili elektronların malzeme ile etkileşime girerek, numune yüzeyinden görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM Çalışma prensibi şekil 2.6'da görülmektedir. (<http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/>)



Şekil 2.6. SEM Çalışma Prensibi (B.J.Inkson, 2016)

Bu tez çalışmasında SEM görüntüleri için İspanya, Zaragoza Üniversitesindeki Carl Zeiss Merlin marka cihaz kullanılmıştır. Şekil 2.7’de Carl Zeiss Merlin SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Carl Zeiss Merlin SEM cihazı (Microscopy-News)

## 2.6. Termoelektrik Özelliklerin Ölçülmesi

Numunelerin Seebeck katsayısının ölçümü ve elektriksel özdirenç hesabı için, Zaragoza Üniversitesi'nde bulunan LSR-3 cihazı kullanılmıştır. Mod olarak kararlı durum modu seçilmiştir. Şekil 2.8.'de LSR-3 cihazı gösterilmiştir.



Şekil 2.8. LSR-3 Cihazı (Linseis)

Fırının iç kısmında hava geçirmez kuvars bir tüp mevcuttur. Bu tüp fırın çalışırken havayı kontrol ederek (genellikle He gazı) maksimum 1300 °C'de ölçüm alabilmeyi sağlar.

Numune iki platinyum elektrodun arasında düşey olarak tutulur ve üst numune tutucu ile kontrol edilir. Numune doğru şekilde yerleştirildikten sonra, iki prob, numune yüzeyi ile yeterli temas sağlanana kadar alt numune tutucu kontrolü kullanarak yaklaştırılır. Daha sonra fırın içindeki sıcaklık kontrol edilir. Aşağıdaki elektrotta bulunan bir direnç numunenin her iki ucu arasındaki sıcaklık değişimini sağlar.

## 2.7. Manyetik Ölçümler

Numunelerin sıcaklığa bağlı olarak manyetik histerisis eğrileri her bir katkılama için ve ayrıca 15, 30 ve 45 °K'de, sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri ise sıfır alan soğutma (Zero Field Cooling, ZFC) süresinde 20 Oe manyetik alan uygulanarak 5-350 °K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Şekil 2.9'da resmi görülen Quantum Design-DynaCool-9 modeli PPMS (Physical Properties Measurement System) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PPMS sisteminde 1,9K gibi düşük sıcaklıklara inebilmek için kapalı devre Helyum sistemi kullanılır. 9 Tesla'ya çıkabilen süperiletken mıknatısa sahip sistem ile elektrik ve manyetik karakterizasyon yapılması mümkündür.



Şekil 2.9. ÇÜ Merkez Laboratuvarındaki Quantum Design markalı PPMS cihazı (Qd-Europe)



### 3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sotelo ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada, Kobaltit seramiklerin termoelektrik performanslarının, değişik elementlerin katılanması ve ardından da tanelerin (grain) yönlendirilmesi ile değiştirilebileceklerini rapor etmişlerdir. Bu iyileştirmenin, Kaya Tuzu yapısındaki alt örgüye farklı katkılar yapılan numunelerin Lazer Yüzen Bölge (LFZ) yöntemi ile hazırlanması sonucunda gerçekleştirilebileceğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ( $x = 0,0;0,2;0,4$  ve  $0,6$ ) seramikleri  $30 \text{ mm/s}$ ' lik bir hızla boyuna yönlendirme ile büyütülmüşlerdir. Tüm durumlarda, numuneler, esas olarak, ana bileşen olarak termoelektrik faz, az miktarda CoO ile Bi (Pb)-Ca-O katı çözeltilisinden oluşan bir mikro yapı özelliği göstermiştir.  $0.4\text{Pb}$  katılanmış numunelerde, katıhal yöntemiyle hazırlanmış olan misfit yapıdaki kobaltitlerde gözlenen güç faktörlerinden daha yüksek bir değere neden olan özdirenç ile ısı güç (termopower) değerlerinde oldukça önemli miktarda iyileşme olduğu saptanmıştır.

Madre ve ark., (2010) yaptıkları çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  seramikleri, metalik katyonları koordine edici ajan olarak polietilenimin eklenmesini içeren bir çözelti yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Bu tozlardan bulk olarak sinterlenmiş malzemeler hazırlamışlardır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla mikroyapısal incelemelerinde, örneklerin esas olarak ana termoelektrik fazdan ayrı olarak çok küçük miktarlarda ikincil fazlarında içerdiğini rapor etmişlerdir. Elektriksel direnç ölçümlerinde, direncin sıcaklıkla hemen hemen sabit kaldığı ve oda sıcaklığında yaklaşık olarak  $21 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ' den küçük değerler aldığını bildirirken, termal gücün  $650 \text{ }^\circ \text{C}$ 'de  $200 \text{ }\mu\text{V/K}$  değerinden daha yüksek değerlere ulaştığını bildirmişlerdir. Öte yandan, güç faktörü değerini,  $50 \text{ }^\circ \text{C}$ 'de yaklaşık  $0,08 \text{ mW/K}^2\text{m}$  ve  $650 \text{ }^\circ \text{C}$ 'de  $0,20 \text{ mW/K}^2\text{m}$  olarak hesaplayarak, bu örneğin güç üretimi uygulamaları için potansiyel bir malzeme olduğunu rapor etmişlerdir.

Diez ve ark., (2010) yapmış oldukları çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$  ve  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}$  kobaltit malzemeleri LFZ yöntemi ile hazırlayarak numunelerin termoelektrik özelliklerinin iyileştirildiği rapor etmişlerdir. Örneklerin kompozisyonu ve mikro yapıları, X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmişlerdir.  $4 \text{ K}$  ile  $300 \text{ K}$  arasındaki termoelektrik özelliklerden olan elektrik direnç ve ısısal güç eşzamanlı olarak belirlenmiştir. Geleneksel yöntemlerle üretilmiş ve sinterlenmiş olan seramiklere kıyasla tanecik (grain) yönlendirilmesi yapılmış numunelerin güç faktörü değerlerinde kayda değer artış görülmüştür.

Sotelo, Rasekh, Guilmeau ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada, misfit kobaltlerin termoelektrik performanslarının tane (grain) yönlendirilmesi ve/veya katyon ilavesi ile kontrol edilebileceğini rapor etmişlerdir. Her iki işlem için de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ 'nin ( $x = 0,0; 0,2; 0,4$  ve  $0,6$ ) örneğini  $0,03$  m/sa hızda yönlendirme yapmak için LFZ tekniği kullanmışlardır. Pb içeriğinin bir fonksiyonu olarak mikroyapısal analizlerinde iki farklı ana faz gözlemişlerdir. Bu fazlar, düşük Pb içeriğine sahip örneklerde kobalt yönünden zayıf faz ve yüksek Pb içeriğine sahip örneklerde ise kobalt yönünden zengin faz olduğunu rapor etmişlerdir. Bu mikroyapısal değişiklikler, termoelektrik özelliklere yansımış ve  $0,4$  Pb ilaveli numuneler için dirençte önemli bir düşüşe ve ısıl güçte artışa yol açtığını bildirmişlerdir. Her iki iyileştirme de, yönlendirilmiş misfit kobaltlerde normalden daha yüksek bir güç faktörü değerlerine yol açtığını göstermiştir.

Sotelo, Rasekh, Madre, ve ark., (2011) yaptıkları çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  misfit bileşiklerini klasik katı hal, sol-jel ve polimer teknikleriyle üreterek termoelektrik özelliklerini araştırmışlardır. Nihai ürünler arasında bir karşılaştırma yapabilmek için DTA, TGA, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve termoelektrik parametreler kullanmışlardır. Katı hal tekniğiyle hazırlanan numunelere göre, çözelti sentezi ile elde edilen tüm numunelerin elektrik özdirenç değerlerinde önemli bir düşüş dolayısıyla da ZT değerlerinde önemli bir artış olduğu bildirilmiştir.

Rasekh ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada,  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  termoelektrik (TE) seramikleri farklı büyüme oranlarında ( $15, 30$  ve  $90 \text{ mm h}^{-1}$ ) lazer yüzer bölge yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Mikroyapısal analizlerden büyüme hızı azaldıkça, grain yönlenmesinde bir iyileşme ve ikincil fazlarda bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu mikroyapısal özellikler, elektriksel direncin azalması ve sonuç olarak güç faktörü değerlerinde önemli bir artışla TE performanslarına yansımıştır.  $15\text{mm/sa}$  hızla üretilen örneğin güç faktörü  $650^\circ\text{C}$ 'de  $\sim 0,15 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ 'e olarak bildirilmiş olup bu değer kıyaslandığında oldukça yüksek bir seviyede olduğunu iddia etmişlerdir.

Torres ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada, klasik katı hal reaksiyonuna kıyasla iyileştirilmiş termoelektrik özelliklere sahip  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  seramikleri elde etmek için sol-jel ve bir polimer yöntemi gibi çözelti sentetik yöntemleri ile malzemelerini üretmişlerdir. Bu farklı yöntemlerle elde ettikleri malzemeler DTA-TGA, toz X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve termoelektrik karakterizasyonları kullanarak karşılaştırılmışlardır. Çözelti sentezi ile elde edilen tüm numuneler daha yüksek homojenlik ve daha düşük ikincil faz

içeriği göstermiştir. Termoelektrik özelliklerdeki temel farklılıklar, çözelti yöntemleriyle elde edilen örneklerde elde edilen katı hal örneklerine kıyasla elektrik öz direncinin azalmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bunların arasında azalma, özellikle polimer çözelti yöntemi ile hazırlanan numuneler için yüksek olduğunu söylemişlerdir. Bu nedenle, polimerik çözelti sentez yolunun, oda sıcaklığında katı hal ve sol-jel yöntemleri için elde edilenden dört kat daha yüksek bir güç faktörü verdiğini göstermişlerdir.

Sotelo ve ark., (2012) çalışmalarında, az miktarda Ag içeren  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x/\text{Ag}$  kompozitleri, nitrat reaksiyonu yoluyla sol-jel yöntemiyle sentezleyerek daha sonrada eriyikten yönlendirilerek büyütmüşlerdir. Elde ettikleri örneklerin bir kısmını sinterleyip, sinterlenmemiş örneklerle mikroyapısal olarak karşılaştırmışlardır. Sinterledikleri numunelerin termoelektrik ve mekanik özellikleri sırasıyla dört nokta tekniği ve üç noktalı eğilme mukavemeti testleri ile belirlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu, Ag partiküllerinin büyük boyutlu olarak iyi yönlendirilmiş taneler arasına dağılmış olarak görüldüğünü, bunun da, bir plastik akış bölgesi oluşturduğunu, sonunda da optimum Ag miktarı (% 1 ağırlık) için numunelerin eğilme mukavemetini artırdığını bildirmişlerdir. Kompozitlerin elektrik direnci, saf  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ 'inkinden daha düşükken, Ag ilavesi ısısal güç değerlerini önemli ölçüde etkilemediğini söylemişlerdir. Direnç azalması, ağırlıkça % 1 Ag ilaveleri için saf numunelere kıyasla ~%50 güç faktörü iyileştirmelerine yol açtığını söylemişlerdir.

Diez ve ark., (2012) çalışmalarında, tavlamanın yönlü olarak katılaştırılmış  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  seramik çubuklar üzerindeki etkisini 1008 saate kadar farklı süreler için incelenmişlerdir. Mikroyapısal analizlerde ısı işlem uygulanmamış (as-grown) malzemelerde beş farklı faz görülürken, 1008 saatlik ısı işleminden sonra bu fazların ikiye düştüğü ve önemli bir tanecik büyümesinin oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu mikro yapısal değişikliklerin, ısı işlem uygulanmamış malzemelere göre ısı işlem görmüşlerde daha yüksek olduğu ve bunun da malzemelerin mekanik özelliklerine yansıdığını açıklamışlardır. Ayrıca, öz direnç değerinde önemli bir azalma, ısısal güçte artış olduğu ve bu artışın ısı işlem uygulanmamışlara göre iki kat olduğunu rapor etmişlerdir.

Ferreira, Rasekh, Costa, ve ark., (2012) çalışmalarında, grain yönlendirilmesi yapılmış  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  seramik çubukların Elektrik Destekli Lazer Yüzer Bölge (EALFZ) tekniği ile elde edildiğini söylemişlerdir. LFZ büyümesi sırasında uygulanan harici bir akımın polarite etkileri araştırmışlardır. Mikroyapı ve termoelektrik özellikler araştırılarak, sonuçlar

uygulanan akımın polaritesi ile ilişkilendirilmiştir. Tohum (Seed) bölgesinin pozitif olduğu durumda büyütülen örnekler için güç faktöründe önemli bir iyileşme elde etmişlerdir. Bu elde ettikleri sonuç, yüksek performanslı termoelektrik malzemeler elde etmek için EALFZ tekniğinin avantajlı ve potansiyel bir yöntem olduğunu kanıtlamışlardır.

Madre ve ark., (2012) çalışmalarında,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  seramikleri, polietilenimin kullanılarak polimer çözelti yöntemi ile hazırlanmışlardır. Bu tozlardan, bir eriyik büyütme tekniğini kullanarak grain yönlendirmesi yapılmış malzemeler hazırlamışlardır. Mikroyapının, numunelerin esas olarak termoelektrik fazdan, küçük miktarlarda ikincil fazlardan oluştuğunu gösteren Taramalı elektron mikroskop (SEM) yöntemiyle örneklerin ana fazlardan ve az miktarda ikincil fazlardan oluştuğunu bulmuşlardır. Elektriksel özdirenç sıcaklıkla neredeyse sabit ve oldukça küçük değerler gösterirken, ısıl gücün oda sıcaklığından  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Güç faktörü değerinin  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık  $0,15\text{ mW/K}^2\text{m}$  iken  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $0,30\text{ mW/K}^2\text{m}$  olduğunu, bu seramiklerin enerji güç uygulamaları için iyi bir aday olduğunu bildirmişlerdir.

Sotelo ve ark., (2013) çalışmalarında, az miktarda Ag (ağırlıkça % 0, 1 ve 3) eklenmiş  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  termoelektrik seramikleri LFZ yöntemi ile ürettir. Mikroyapısal analizlerde, %3'lük Ag eklenmesinin, ikincil fazlarda bir azalma ve büyüme yönüne göre daha iyi bir grain yönlendirilmesi bulmuşlardır. Ag içeriğinin bir fonksiyonu olarak mikroyapısal değişim, aynı malzeme için elektriksel özdirençte önemli miktarda bir azalma gözlenmiş ve buna bağlı olarakta  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık  $0,42\text{ mW/K}^2\text{m}$ 'lik maksimum güç faktörü elde etmişlerdir.

Constantinescu ve ark., (2013) çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  termoelektrik seramikleri,  $5\text{ mm/h}$  büyüme hızında LFZ yöntemi kullanılarak üretmişlerdir. Mikro yapısal incelemeler sonucunda tanecik yönlenmesinin büyüme eksenine yönünde olduğunu bulmuşlardır. Bu mikroyapısal özellikten dolayı, güç faktör değerlerinde önemli bir artış gözlenmiştir. Bu tip malzemelerde elde edilen ulaşan termoelektrik performans değerlerinden daha yüksek olup  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık olarak  $0,4\text{ mW/K}^2\text{m}$ 'dir.

Diez ve ark., (2013) çalışmalarında sol-jel yöntemi ile  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  termoelektrik seramiğe az miktarda Ag (ağırlıkça% 0, 1 ve 3) ilave ederek başarıyla üretilmişlerdir. Mikroyapısal analizler, artan Ag miktarıyla ikincil faz miktarında bir azalma ve bulk yoğunluğunda bir artış göstermiştir. Ag içeriğinin bir fonksiyonu olarak mikroyapısal değişim, elektriksel özdirenç değerlerinde bir düşüşe neden olmaktadır. Buna bağlı olarakta

% 3 Ag eklenmiş örnek için oda sıcaklığında güç faktörü değeri yaklaşık olarak  $0.025 \text{ mW/K}^2 \cdot \text{m}$ 'lik elde edilmiş olup bu değer Ag içermeyen numunelerde elde edilen değerden yaklaşık iki kat daha fazladır.

Rasekh ve ark., (2014) çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  nominal bileşimli seramik çubukları elektrik destekli LFZ tekniği ile yönlendirmişlerdir. Yönlendirme işleminde 300 mA akım uygulandığında, üç fazlı kompozit madde elde edilmiştir. Bu fazlardan ikisi termoelektrik özellikleri iyi bilinen  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  ve  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazlarıdır. Bu koşullar altında, bu yeni kompozitin termoelektrik performans değerlerini, polikristal  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  malzemesi için literatürde bildirilen en yüksek değerlerin üzerinde olduğunu açıklamışlardır.

Constantinescu ve ark., (2014) çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  bulk polikristal seramikleri katı hal ve LFZ yöntemleriyle hazırlamışlardır. Ayrıca, LFZ ile yönlendirilmiş örnekler ısı işlemin etkilerini incelenmişlerdir. Mikroyapısal analizlerde, klasik katı hal yöntemiyle üretilmiş örneklerde rastgele yönlendirilmiş taneler (grain) gözlenirken, LFZ ile yönlendirilmiş örneklerde, büyüme yönüne neredeyse dik olan ve c-ekseni boyunca taneciklerin yönlendiği rapor edilmiştir. Ayrıca, ısı işlem uygulanmamış örnekler göre ısı işlem uygulanmış örneklerde daha az miktarda ikincil fazların olduğu gözlenmiştir. Bu mikroyapısal değişiklikler, tane yönelmesi ve ikincil fazlarda düşüşle birlikte artan termoelektrik özelliklere yansımıştır. Sonuç olarak, klasik olarak sinterlenmiş bulk örneklerle kıyasla, ısı işlem uygulanmamış (as-grown) ve ısı işlem uygulanmış fiber çubukların güç faktörlerinde sırasıyla yaklaşık olarak 6 ve 9 kat artış görülmüştür. Isıl işlem uygulanmış fiberler için elde edilen güç faktör değeri  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık olarak  $0,31 \text{ mW/K}^2 \cdot \text{m}$  olup, bu değer farklı yöntemlerle üretilmiş aynı malzemenin aynı sıcaklıkta elde edilen değerinden yaklaşık olarak %50 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Kahraman, Sotelo, ve ark., (2015) çalışmalarında,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  seramikleri katı hal reaksiyon yöntemleriyle sentezleyerek, LFZ tekniği ile de yönlendirmişlerdir. Elde edilen seramik malzemelerin mekanik ve termoelektrik özelliklerini sırasıyla üç nokta bükme testi ve dört nokta tekniği ile belirlemişlerdir.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ 'un mekanik ve termoelektrik özelliklerini çevre koşulları, hava ve suya bağlı olarak ölçmüşlerdir. Burulma mukavemeti verilerine göre, yönlendirilmiş malzemelerin dış kısımlarının düşük gözenekli yapısından ( $\sim 65 \mu\text{m}$ ) dolayı yüksek bir bozunma direncine sahip olduğu, bunun da su sızmasını önleyerek iç bozunmaya yol açılmadığını saptamışlardır. Ayrıca, 24 saat suya batırdıkları numuneler için güç faktörü değerleri pratik olarak değişmeden korunduğunu açıklamışlardır.

Rasekh ve ark., (2015) çalışmasında,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  polikristal seramikleri, polimer çözelti yöntemi ile üretilip, daha sonra da lazer yüzer bölge tekniği kullanılarak yönlendirildiği malzemelerle kıyaslamıştır. Mikroyapısal analiz sonuçları, klasik sinterlenmiş malzemelerde rasgele yönlendirilmiş taneler gösterirken, lazer ile yönlendirilmiş numunelerde hemen hemen büyüme yönüne dik olarak c-ekseni boyunca bir yönelme göstermiştir. Bulk malzemelere kıyasla, lazerle yönlendirilmiş malzemelerin elektriksel özdirençlerinde önemli miktarda azalma ve buna bağlı olarak, güç faktörlerinde artmayla birlikte ikincil fazlarda azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak, bulk malzemelere göre lazerle yönlendirilmiş ısıtma işlem görmemiş (as-grown) ve ısıtma işlem görmüş (fiber) numunelerin güç faktöründe, sırasıyla, yaklaşık 2 ve 5 kat artış elde edilmiştir. Lazerle yönlendirilmiş numunelerin  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilen maksimum güç faktörü yaklaşık olarak  $0,20\text{mW/K}^2\text{m}$  elde edilmiş olup bu değer, aynı sıcaklıkta sinter-forged yöntemiyle üretilmiş olan malzemelerden elde edilen en iyi değerden çok daha yüksektir.

Kahraman, Diez, ve ark., (2015) çalışmalarında, oldukça iyi bir şekilde yönlendirilmiş  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  termoelektrik malzemelerin mikroyapısal, mekanik ve termoelektrik özellikleri üzerindeki çevresel koşulların etkisini, toz X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, üç nokta eğilme testi, elektriksel direnç ve termo güç ölçümleri ile araştırmışlardır. Yönlendirilmiş ince çubuklar, LFZ eritme tekniği ile eriyik halden yönlendirilerek elde edilmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ 'un mekanik ve termoelektrik özelliklerini, hava ve su olmak üzere iki farklı çevre koşulunun bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Burulma mukavemeti verileri, bu oksit malzemelerin beklenmedik bir bozulma direncine sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu sonuçlar, çok ince ( $\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ ) düşük gözeneklilik yapısı ve nispeten küçük tanecik boyutlarının varlığı ile ilişkilendirilmişlerdir. Bu da gözeneklilik yapısı, su sızması sonucunda iç bozulmanın önlenebileceğine yol açacağını ifade etmektedir. Ayrıca, güç faktörü aracılığıyla değerlendirilen termoelektrik performansların, çevre koşullarından bağımsız olarak pratikte değişmeden muhafaza edildiğini göstermişlerdir.

Flahaut ve ark., (2016) yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %0, 1, 2, 3, 4 ve 5 gibi düşük miktarda Ag ilave ederek LFZ yöntemiyle  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  termoelektrik seramikleri üreterek ardından  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat sinterlemişlerdir. Mikro yapı analizleri sonucunda, %4 Ag ilavesine kadar olan örneklerde ikincil fazların miktarında bir azalma görülmüştür. Bu mikro yapısal değişim, elektriksel özdirenç değerlerinde, Ag içeriği ağırlıkça %4 olana kadar bir azalmaya neden olmuştur. Seebeck katsayısında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu, yalnızca Enerji Dağılım Spektrometresi ile değil, aynı zamanda X-ışını foto elektronu ve Auger

spektroskopisi ile de doğrulanmıştır. Bu elektriksel özellikler, bu tür malzemeler için elde edilen en iyi maksimum güç faktörü değerine sahip olmaya neden olmaktadır. Bu değer, %4 Ag içeren malzeme için 650 °C' de yaklaşık 0,30 mW/K<sup>2</sup>m' dir.

Çetin Karakaya ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada, klasik katı hal yöntemi ile  $x = 0,0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,10; 0,125$  ve  $0,15$  olan  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_x$  termoelektrik malzemeler üretmişlerdir. SEM karakterizasyonu, mikroyapıda bir iyileşme sağladığını ve K ilavesi ile gözeneklilikte azalma görülmüştür. Bu da görünür yoğunluk ölçümleriyle doğrulanmıştır. Bu değişimler, Seebeck katsayısında küçük bir değişim ile elektriksel özdirençte ciddi bir düşüşe neden olmuştur. Sonuç olarak, tüm K-katkılı numunelerde güç faktör değerinde bir artış görülmüş olup, 0,075K içeren örnekte maksimum değere (650 °C'de 0,192 mW/K<sup>2</sup>m) ulaşmış olup bu değerde, tek kristaller için bulunan değere oldukça yakındır. Manyetik sonuçlardan, tüm numunelerin 50 K'nin üzerinde paramanyetik özelliğe sahip olduğunu ve altında antiferromanyetik faz geçişine maruz kaldıkları bulunmuştur. Manyetik histerezisin sıcaklığa bağımlılığından, sıcaklık azaldığında eğrilerin eğiminin ve mıknatıslanma büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir.

Karakaya ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_x$  ( $x = 0,0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$  ve  $0,125$ ) numunelerini katı hal yöntemi ile hazırlamış ve lazer yüzey bölge tekniği kullanılarak grain yönlendirmesi yapmışlardır. Üretilen örneklerin mikroyapısal analizinde, iyi yönlendirilmiş taneler ve uyumsuz erimeleri nedeniyle nispeten yüksek miktarda ikincil fazlar gösterdiğini bildirmişlerdir. Tavlama yöntemi kullanarak ikincil fazların sayısını ve miktarını büyük ölçüde azaltmışlardır. Na ilavesinin ikincil faz içeriğini daha da düşürdüğünü ve tane yönlendirmesinde iyileşme göstermişlerdir. Bu değişimler, tavlama yöntemi ile elektriksel özdirençte büyük bir düşüş olarak yansımıştır. 0,075Na katkılı tavllanmış numunelerde, maksimum güç faktörü değerini, sıcak dövme (hot-press) yöntemiyle grain yönlendirilmesi yapılmış malzemelerde elde edilen en iyi değerlerden çok daha yüksek olan, 0,20 mW / K<sup>2</sup> m'de olarak elde etmişlerdir. Tüm örneklerin manyetik özellikleri hemen hemen aynı olup, paramanyetik Curie sıcaklığı ve etkin manyetik moment değerleri, sırasıyla  $-48.6$  K ve  $\approx 2\mu_B$  olarak elde edilmiştir.

Çetin Karakaya ark., (2018) yaptıkları çalışmada,  $x = 0,0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,10; 0,125$  ve  $0,15$  olan  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  termoelektrik malzemelerini klasik katı hal reaksiyonu ile hazırlamışlardır. Mikroyapıya, Na eklendiğinde önemli bir tane büyümesi gösterdiğini ve bunun da yoğunluk ölçümleri ile doğrulanan çok yüksek bulk yoğunluklarına yol açtığını

bildirmişlerdir. Bu modifikasyonlar, Seebeck katsayısında önemli bir değişiklik olmadan elektriksel dirençte ciddi bir düşüş sağladığını göstermişlerdir. Sonuç olarak, Güç Faktörünü tüm Na katkılı örneklerde arttırarak, tek kristaller için bildirilene oldukça yakın olan 0,075 Na örnekleri için maksimum değere (650 °C'de 0,21 mW/K<sup>2</sup>.m) ulaştığını göstermişlerdir.

Özçelik ve ark., (2019) çalışmalarında, ilk olarak klasik seramik tekniği kullanarak Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (x = 0,0; 0,050; 0,075; 0,100 ve 0,15) öncü (precursor) seramikleri ve ardından LFZ ile grain yönlendirmesi yapmışlardır. XRD sonuçlarından, termoelektrik fazın her durumda başat bir faz olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, K-ilavesi ile katkısız numuneye kıyasla katkılı malzemelerde ikincil fazları azalttığını göstermişlerdir. SEM gözlemlerinin, K içeriği artırıldığında tane yönlenmesinin önemli ölçüde arttığını açıklamışlardır. K-ilavesi 300 K'de, elektrik direncini 32\*10<sup>-5</sup> Ωm'den (katkısız numunelerde) 20–22\*10<sup>-5</sup> Ωm'ye düşürdüğünü, ayrıca Seebeck katsayısını 300 K'de 55 µV/K'den 100–117 µV/K'ye yükselttiğini açıklamışlardır. Öte yandan, düşük elektrik iletkenlikleri nedeniyle ısı iletkenlik değeri katkısız örnekte katkılı olanalara göre biraz daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Son olarak, K ilavesi ile ZT değerinin x = 0,10 değerine kadar yükseldiği ve 400 K civarında 0,029'a ulaştığı, daha yüksek doping seviyeleri için biraz azaldığını açıklamışlardır.

Özçelik ve ark., (2019) çalışmalarında x = 0,0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 ve 0,125 olan Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>Rb<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> malzemelerini katı hal tekniği ile toz olarak üretmişlerdir. Direnç grafiğinde, saf ve 0,025Rb örneklerinin yarı iletken benzeri bir davranış sergilediğini (dp/dt<0) ve diğer örneklerin metalik bir davranış sergilediğini (dp/dt>0) göstermişlerdir. Tüm numunelerin Seebeck katsayıları tüm sıcaklık aralıklarında pozitif değere sahip olup bu da esas olarak iletim mekanizmasının deşikler tarafından yönetildiğini ifade etmektedir. Rb=0,10 numunesi için 650 °C civarında, maksimum güç faktörü 0,19 mW/K<sup>2</sup>m olarak elde edilmiştir.

Özçelik, Çetin, Gürsul, Madre, ve ark., (2020) yaptıkları bu çalışma kapsamında, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>1.8-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> seramik malzemeleri (x = 0; 0,05; 0,10 ve 0,15) farklı formlarda (bulk, as-grown ve fiber) katı hal yöntemi ile üretmiş ve lazer yüzer bölge tekniği kullanarak grain yönlendirmesi yapmışlardır. XRD, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>1.8</sub>O<sub>y</sub> termoelektrik fazına karşılık gelen ile tüm sinterlenmiş numuneler ve tavlanmış fiberler için benzer desenler sağladığı görülmüştür. SEM-EDS analizinde ortaya çıkan farklı kontrastları gözlemlenirken, ısı işlem uygulanmamış (as-grown) fiber örneklerde elementlerin uyumsuz erimeleri nedeniyle çok



fazlı olduğu sonucuna varmışlardır. Öte yandan, lazer yüzer bölge tekniği, elektriksel direnç değerlerini düşürerek iyi bir tane yönelmesi sağlamıştır. Tüm numunelerin Seebeck katsayısı pozitifdir ve esas olarak deşikler tarafından yönetilen bir iletim mekanizmasını göstermiştir. Miknatıslanma ve manyetik histerezis ölçümlerinden, azalan sıcaklıkla manyetizasyon değerlerinin arttığı ( $dM/dT < 0$ ) ve artan Ti içeriği ile  $dM/dH$  oranının hafifçe azaldığı gözlemlenmiştir.

G. Çetin ve ark., (2020) yaptıkları bu çalışmada  $Bi_2Sr_{2-x}Na_xCo_2O_y$  ( $x = 0; 0,05; 0,075; 0,10$  ve  $0,15$ ) seramik tozlarını klasik seramik yöntemiyle üretmiş, ardından lazerle kaplama bölgesi tekniği ile grain yönlendirme işlemi yapmışlardır. XRD örnekleri, termoelektrik fazı ana faz olarak göstermiştir. Na ilavesi, saf numuneye kıyasla ikincil fazların miktarını azaltmıştır. SEM gözlemleri, Na içeriği artırıldığında tane yönlendirmesinin önemli ölçüde iyileştiğini göstermişlerdir. Na-ilavesi, elektrik direncini oda sıcaklığında 35'ten (saf numunelerde)  $19,6 \text{ m}\Omega \text{ cm}'ye$  ( $Na = 0,05$  olan) düşürmüştür. Seebeck katsayısı değeri Na içermeyen numuneye kıyasla yaklaşık iki kat olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, katkısız örneklerde ısı iletkenlik ( $0,83 \text{ W/Km}$ ), oda sıcaklığında Na ilaveli örneklerle ( $1,10-1,40 \text{ W/Km}$ ) kıyasla, daha düşük elektrik iletkenlikleri nedeniyle biraz daha düşük olduğunu sunmuşlardır. Son olarak, Na içeriği arttığında ZT değerleri daha yüksek olmuştur ve 400 K civarında  $0,022'$ ye ulaşmıştır.

B.Özçelik, Çetin, Gürsul, C.Özçelik, ve ark., (2020) yaptıkları bu çalışmada,  $0 \leq x \leq 0,125$  olan  $Bi_2Sr_{2-x}Rb_xCo_2O_{8+\delta}$  malzemeleri, klasik katı hal yolu ile üretmişler ve lazer yüzer bölge yöntemi kullanarak grain yönlendirmesi yapmışlardır. As-grown malzemeler, bu bileşiğin uyumsuz erimesi nedeniyle farklı ikincil aşamalardan oluşmuşlardır. Bu ikincil fazları yok etmek amacıyla, örnekler 12 saat boyunca  $800 \text{ }^\circ\text{C}'$  de ısı ışıleme tabi tutmuşlardır. XRD uygulamasında, termoelektrik anafaz ve ikincil fazların kırınım desenlerinin üst üste binmesi nedeniyle ısı ışıleme uygulanmış numunelerde herhangi bir ikincil faz tespit etmemişlerdir. SEM gözlemlerinde, bu mikroyapısal değişmeyi göstermişler ve Rb ilavesi yapılanlarda ikincil faz içeriğini daha da azalttığını ve tane yönelmesini geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu mikroyapısal özellikler, Rb katkısı nedeniyle yük taşıyıcı konsantrasyonundaki olası artışla birlikte, elektriksel direnci düşürdüğünü, Seebeck katsayısını yalnızca biraz azalttığını bildirmişlerdir. Sonuç olarak, Rb katkılı numuneler saf olanlardan daha yüksek güç faktörü (PF) değerlerine ulaştığını tespit etmişlerdir. Oda sıcaklığında en büyük PF değeri ( $0,11 \text{ mW/K}^2\text{m}$ ) tek kristaller için bildirilenden ( $0,07 \text{ mW/K}^2\text{m}$ ) daha yüksek

olduğunu, 650 °C'de ise bu değerin 0,20 mW/K<sup>2</sup> m yükseldiğini ve bu değerinde literatürde elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Gizem Çetin ve ark., (2020) yaptıkları çalışmada, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (x = 0,0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 ve 0.125 ve 0,15) seramik malzemelerini, klasik seramik üretim tekniğiyle üretmiş, ardından LFZ ile grain yönlendirmesini yapmışlardır. SEM analizinden, tavlama öncesi ve sonra numunelerin, tane büyüme yönü boyunca yöneldiğini göstermişlerdir. Isıl işlem uygulanmamış (as-grown) örnekler termoelektrik fazla beraber birkaç ikincil fazlara sahiplerken, ısıl işlem uygulanmış olanlar çok daha yüksek termoelektrik faz içeriği gösterdiğini bildirmişlerdir. Ek olarak, K ilavesi termoelektrik faz içeriğini arttırmış ve tane yönlendirmesini geliştirmiştir. Bu iyileştirmeler, Seebeck katsayısında önemli değişiklikler yapmamış ancak elektrik özdirenci azalttığını göstermişlerdir. 0.10K katkılı ısıl işlem uygulanmış numuneler için maksimum güç faktörü değeri 0,20mW/K<sup>2</sup>m olduğunu bulmuşlardır. Bu değerin, sıcak dövme tekniğiyle preslenmiş malzemeler için bildirilen en yüksek değerden daha büyük olduğunu sunmuşlardır. Bununla birlikte, tüm numunelerin benzer manyetik özelliklere sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

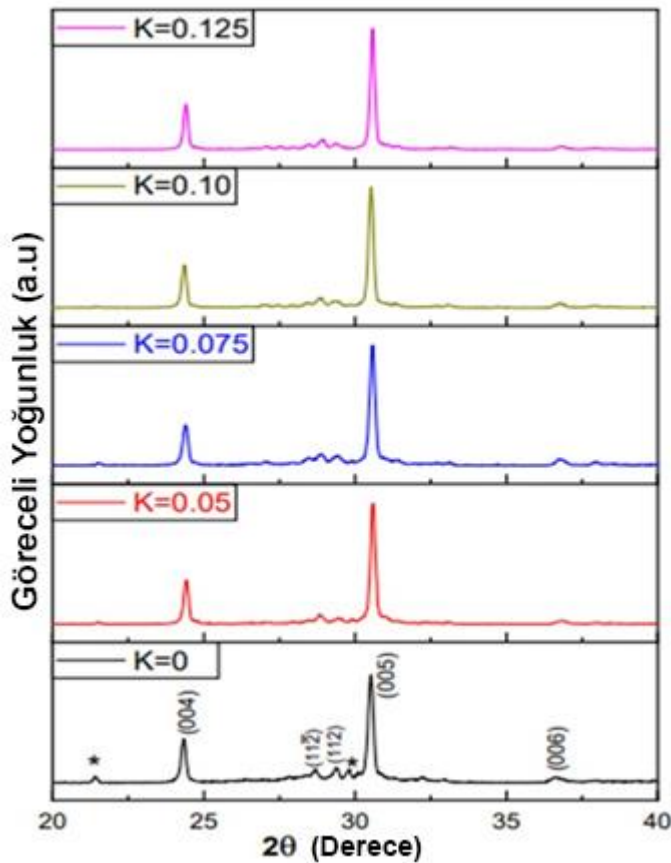
Özçelik ve ark., (2021) bu çalışmada 0≤x≤0.15'li Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> malzemeleri klasik seramik tekniği ile üretmişlerdir. Bu çalışmanın XRD sonuçları, katkısız ve Cs ilaveli numunelerin, majör olarak Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> fazından oluştuğunu göstermiştir. Mikroyapısal çalışmaları ise, başat bir tane büyümesine izin veren bir sıvı fazın oluşumunu göstermiştir. Bu faktörün, 0,125 Cs ilaveli örnek için teorik göreceli yoğunluğun yaklaşık %95 değerine ulaşan bir iyileşmeden ötürü olduğu bildirilmiştir. Öte yandan, 0,125Cs katkılı örneğin 650 °C' deki elektriksel özdirenç değeri katkısız numune için elde edilenden yaklaşık %40 daha düşük olarak ölçülmüştür. Yük taşıyıcı konsantrasyonundaki artış nedeniyle, Seebeck katsayısının azaldığı, 650 °C' de 0,125Cs katkılı numune için en yüksek güç faktörünü 0,21 mW/K<sup>2</sup> m olarak bulmuşlardır. Bu güç faktörünün, katkısız numunelerde elde edilenden yaklaşık % 40 daha büyük olduğu ve tek kristallerde bildirilene çok benzer olduğunu rapor etmişlerdir. Sıcaklık sonuçlarına göre manyetizasyonun, ölçülen numunelerin 0.10 Cs dışında 50 K'nin üzerinde bir paramanyetik özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Manyetik histerezis eğrilerinin, sıcaklığın düşmesi ile eğimlerin ve büyüklüklerin arttığını göstermişlerdir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Termoelektrik Sonuçları

#### 4.1.1. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Bileşiği Bulk Örneklerin Sonuçları

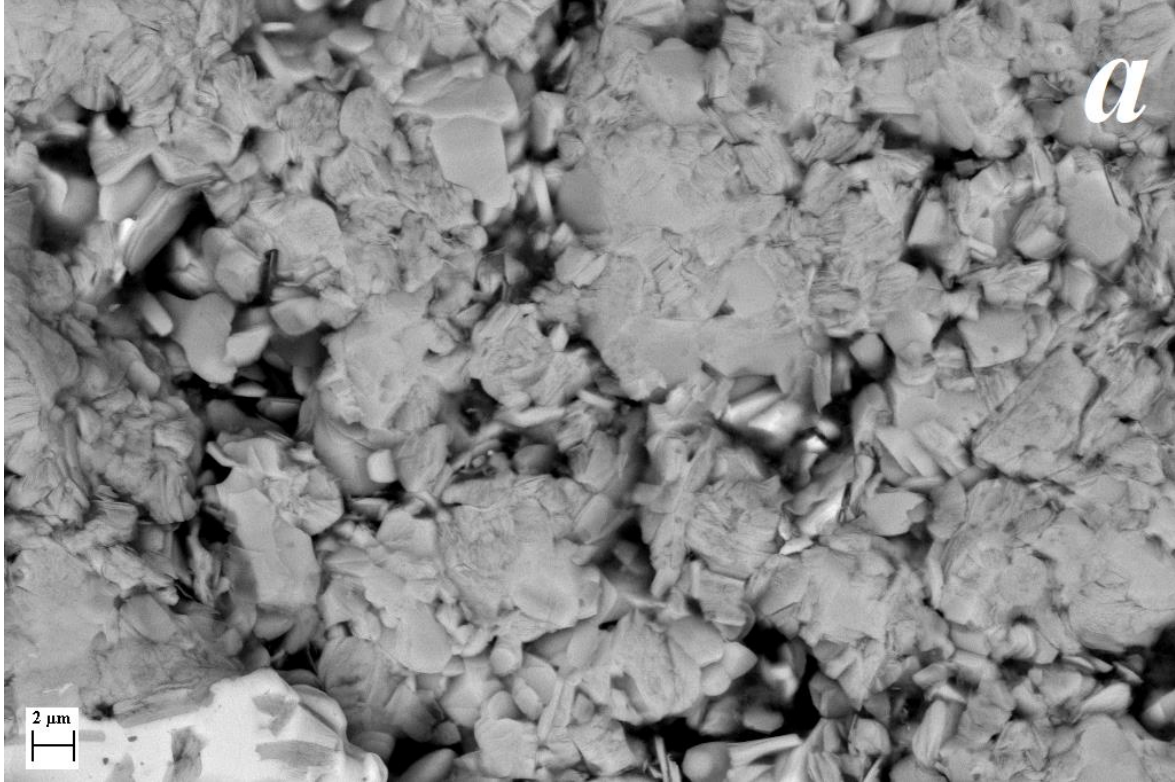
XRD kırınım deseni,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  bulk yapısında  $x=0,0; 0,05; 0,075; 0,10$  ve  $0,125$  için oda sıcaklığında  $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$  aralığında elde edilmiştir ve Şekil 4.1’de verilmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  fazına benzer seramik yapılarda olduğu gibi, ana pikler termoelektrik faza karşılık gelip, az miktarda da ikincil fazlar gözlemlenmiştir (Rasekh S. ve ark., 2010). Şekil 4.1’den de açıkça görülebildiği gibi (004), (005) ve (006) ana fazlarının yanı sıra, ikincil bir faz mevcuttur. \* ile işaretlenmiş bu ikincil faz ise Bi-Ca-O fazına karşılık gelmektedir. K katkısının kırınım desenine etkisi incelendiğinde ise tüm katkılarda benzer kırınım deseni elde edilmiş olmakla birlikte, ikincil faza ait pikin en yüksek şiddette saf örnekte bulunduğu, katkılamanın artmasıyla ikincil fazın şiddetinin azaldığı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.1.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  bulk yapıdaki örneklere ait  $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$  aralığında XRD deseni

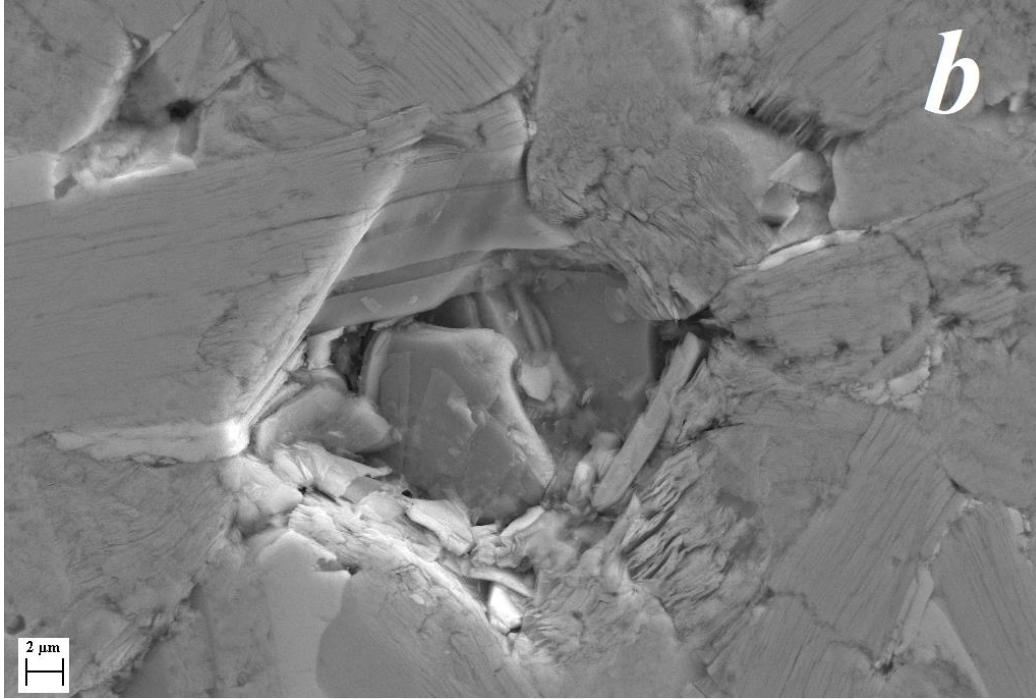
Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin yüzey morfolojisi SEM-EDS tekniği kullanılarak incelenmiştir. Tüm örnekler SEM görüntüleri için BSE modunda, 2KX büyütme

oranında alınarak Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, ve Şekil 4.6’da verilmiştir. Ayrıca saf ve 0,075 K katkılı numuneler için 500X büyütme ile Şekil 4.7’de karşılaştırma yapılmış, EDS analizi uygulanmış ve 3 farklı faz elde edilmiştir. Gri kontrast (#1) termoelektrik  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  fazına, beyaz kontrast (#2) Bi/Ca oksit fazına ve siyah kontrast (#3) Co oksit fazlarına karşılık gelmektedir. Saf ve katkılı örnekler karşılaştırıldığında, katı hal yöntemi ile üretilen tipik bulk örneklerde olduğu gibi K-katkısının yoğunluğu artırdığı ve gözenekliliği ortadan kaldırdığı saptanmıştır (Rasekh S. ve ark., 2014). Ayrıca, her iki örneğin SEM sonuçları karşılaştırıldığında, 0,075 K katkılı örnekte ikincil fazların azaldığı ve termoelektrik faz miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

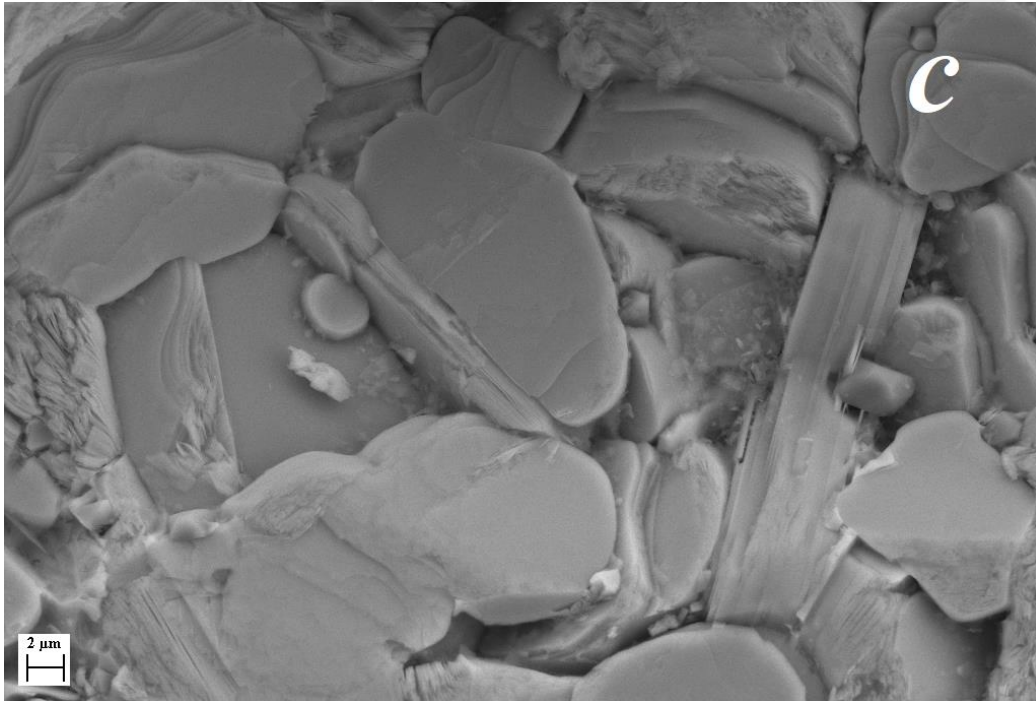


Şekil 4.2. Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 2KX büyütme oranında SEM

görüntüleri  $x=0,0$

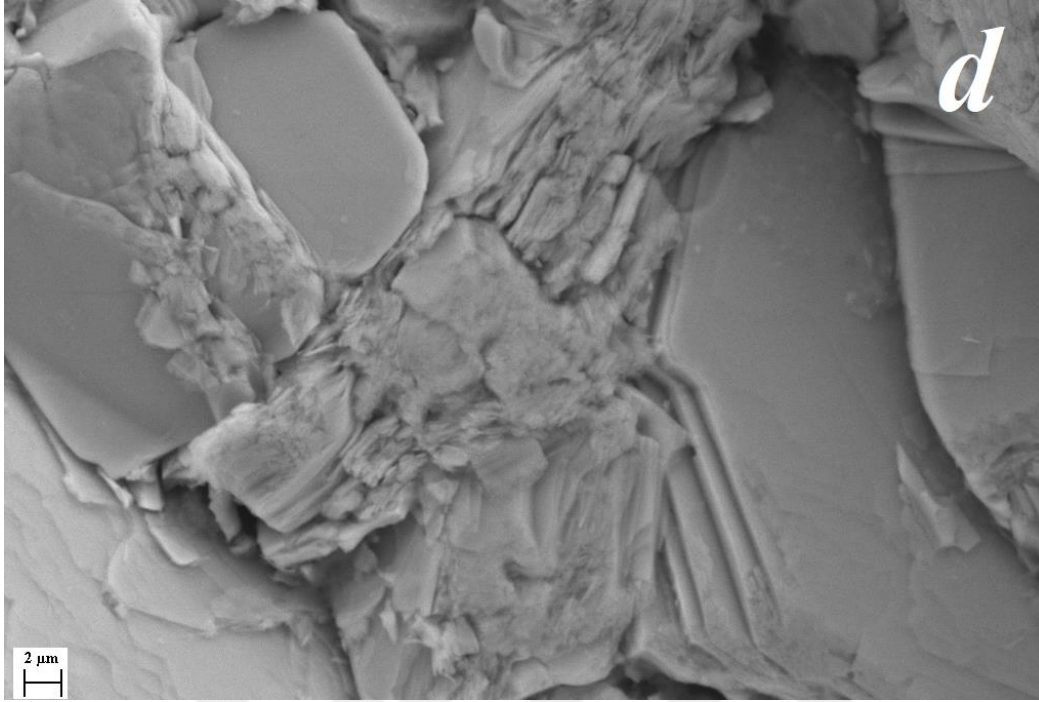


Şekil 4.3. Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 2KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x = 0,05$ .

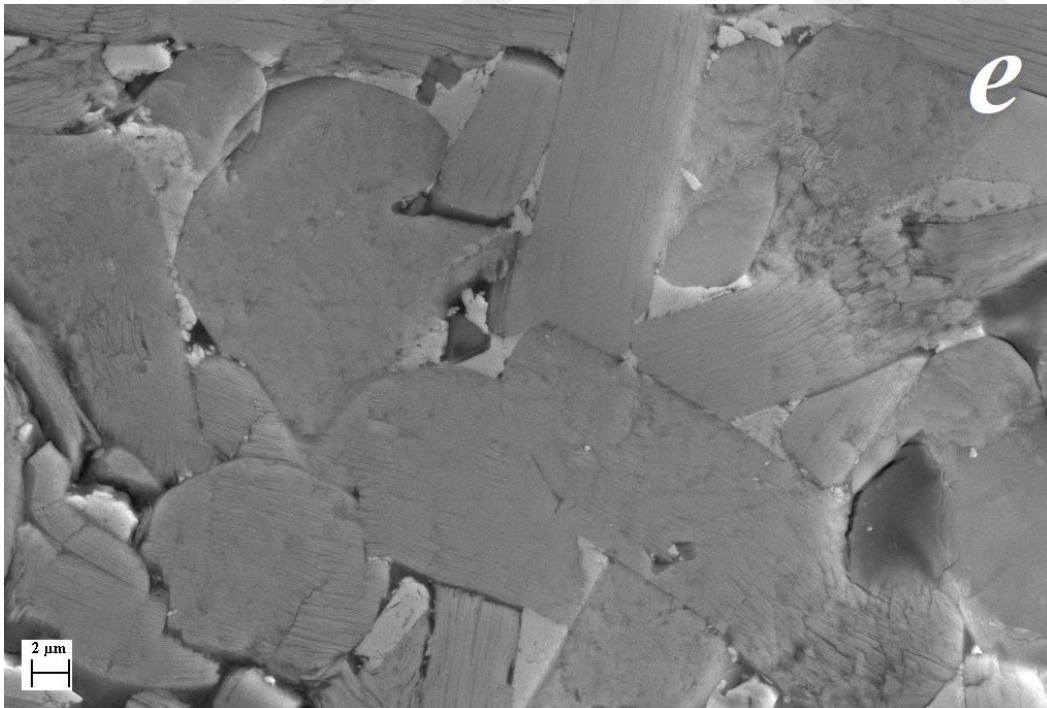


Şekil 4.4. Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 2KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,075$ .

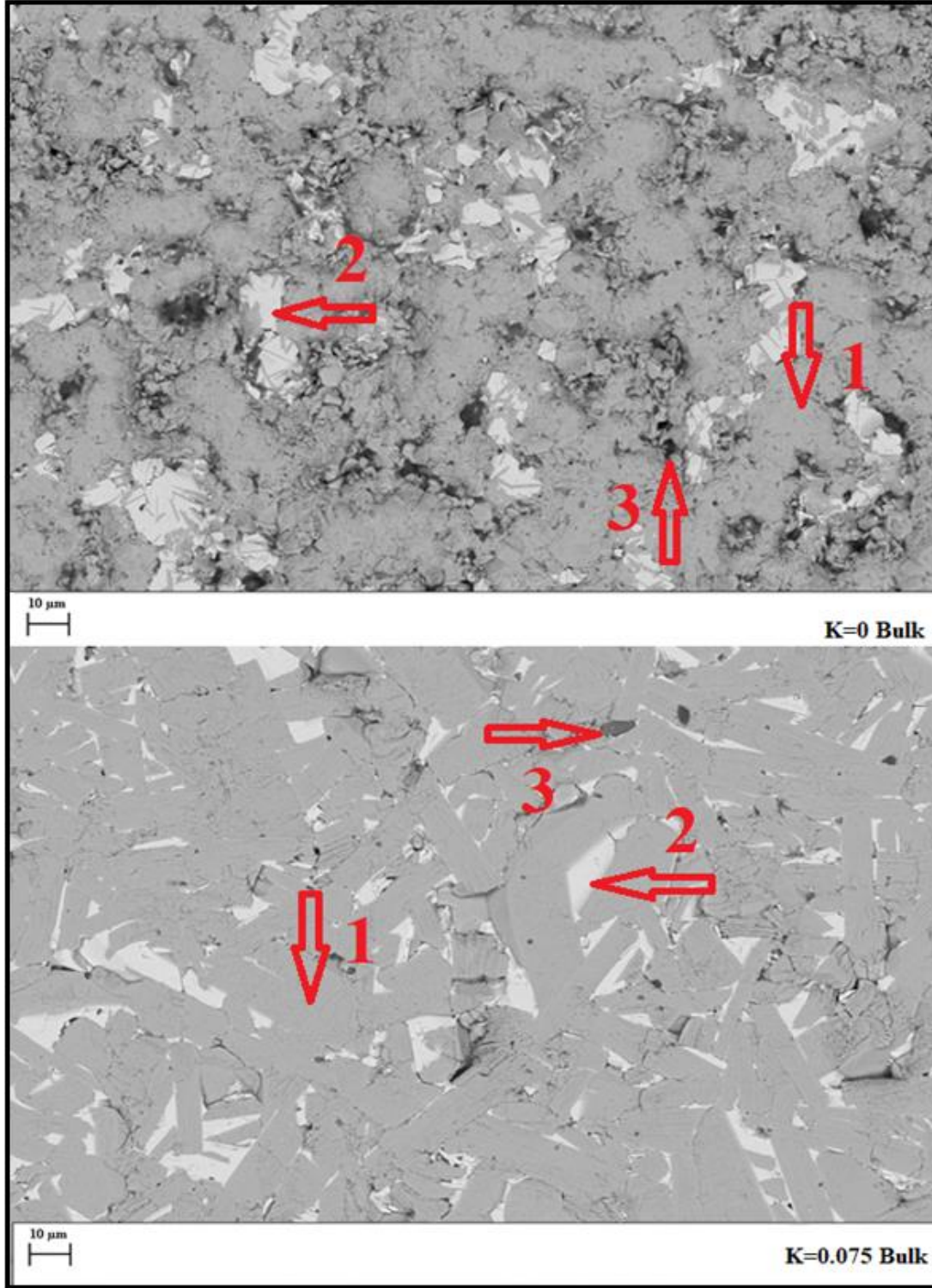




Şekil 4.5. Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 2KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,10$ .



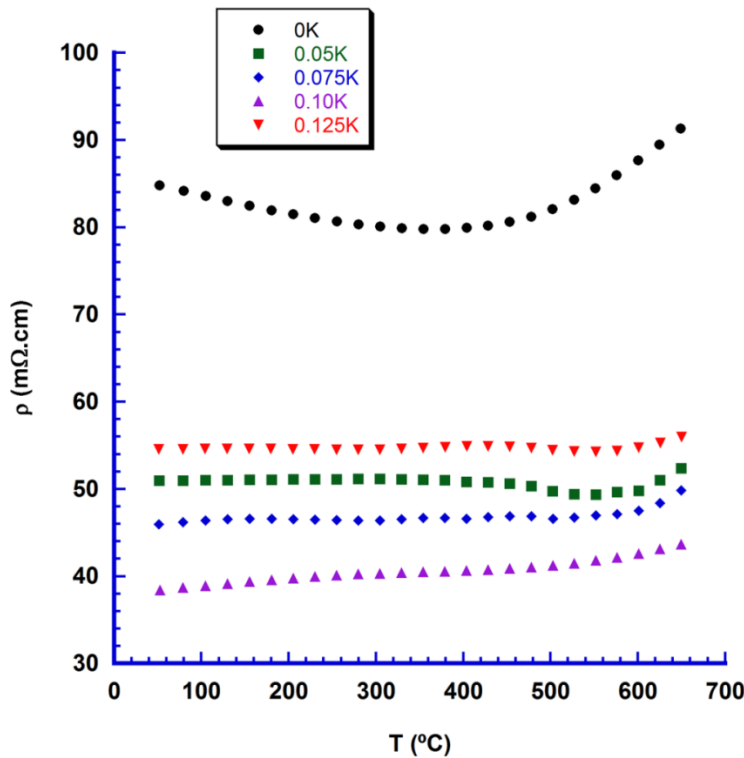
Şekil 4.6. Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 2KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,125$ .



Şekil 4.7.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  bulk örnekler için SEM ve EDS analizi. Gri kontrast (#1) termoelektrik  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  fazına, beyaz kontrast (#2) Bi/Ca oksit fazına ve siyah kontrast (#3) Co oksit fazlarına karşılık gelmektedir.

K katkılı  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişimi bulk örnekler için Şekil 4.8’de verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi, tüm K katkılı örnekler

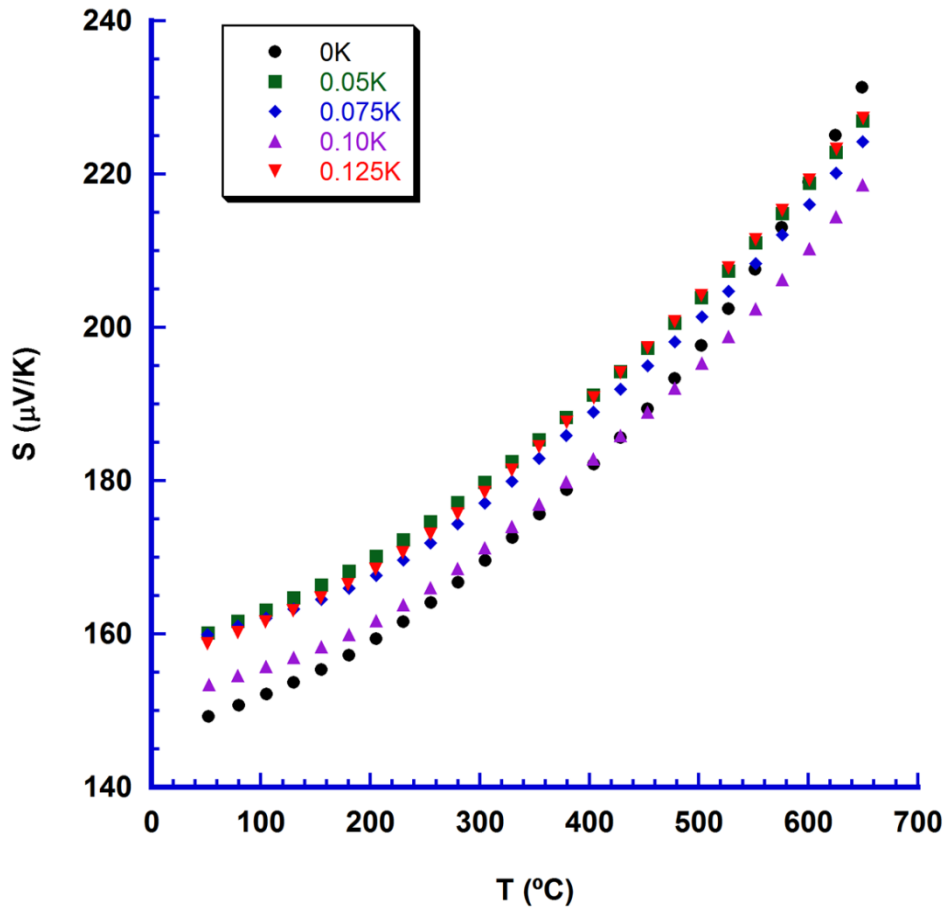
metalik benzeri davranış gösterirken ( $d\rho/dT > 0$ ), saf örnek 500 °C'ye kadar yarı-iletken benzeri davranış ( $d\rho/dT < 0$ ), daha üst sıcaklıklarda ise katkılı örneklerde olduğu gibi metalik benzeri davranış ( $d\rho/dT > 0$ ) göstermektedir. 0,10 K katkısına kadar elektriksel özdirenç değerlerinin azaldığı, 0,125 K katkısı için ise arttığı görülmektedir. Elektriksel özdirenç değişimini etkileyen faktörlerden birisi de K katkısının yapı üzerinde oluşturduğu ana mekanizmalardan biridir: K katkısı ile elektriksel özdirençin azalması, kaya tuzu tabakasındaki  $Ca^{+2}$  ile  $K^{+1}$ 'in yer değiştirmesi sonucunda toplam yükü azaltması ve iletim katmanındaki  $Co^{+3}$  'ün  $Co^{+4}$  e yükseltgenmesine neden olarak, yük taşıyıcı konsantrasyonunu artırması ve sonuç olarak daha düşük özdirenç değerlerine yol açmasıyla açıklanabilmektedir (G. Çetin Karakaya, ve ark., 2017). Öte yandan, 0.125 K katkılı örnekte elektriksel özdirençin artması yük taşıyıcı hareketliliğinin etkisinden kaynaklanmaktadır. Ca ve K'un farklı katyonik yarıçapları ve ağırlıkları sebebiyle kristal yapıda taşıyıcı hareketliliğinin azalmasına neden olan kusurlar oluşturabilir. Oda sıcaklığındaki en düşük elektriksel özdirenç değeri bulk örnekler için 0,10 K katkılı örnekte oda sıcaklığında 39 m $\Omega$ .cm ve yüksek sıcaklıkta ise yine aynı örnekte 43 m $\Omega$ .cm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8.  $Bi_2Ca_{2-x}K_xCo_2O_y$  bulk örnekler için elektriksel özdirenç değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



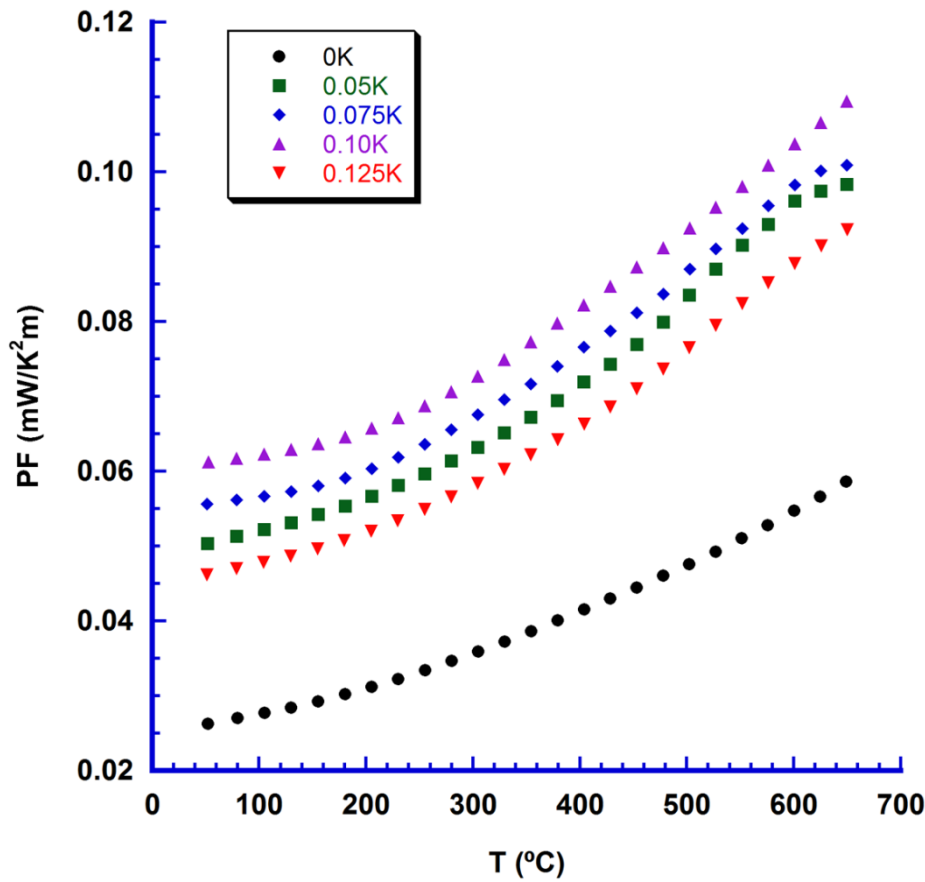
Bulk yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örnekler için Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Ölçüm alınan sıcaklık aralığında tüm Seebeck katsayısı değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da elde ettiğimiz yapının p-tipi olduğu ve taşıyıcı mekanizmasının çoğunlukla deşikler tarafından sağlandığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, Seebeck katsayısı değerleri tüm örnekler için sıcaklıkla birlikte doğrusala yakın şekilde artmıştır. Bu davranış, taşıyıcı konsantrasyonu, etkin kütle ve Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi göz ardı edilebilir olduğunda, metal veya dejenere yarı-iletkenlerin tipik davranışıyla ilişkilendirilebilir. En yüksek Seebeck katsayısı değerleri oda sıcaklığında 0,05 ve 0,075 K katkılı örnek için  $160 \mu\text{V/K}$  ve yüksek sıcaklıkta saf örnek için  $230 \mu\text{V/K}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  bulk örnekler için Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi

Örneklerin termoelektrik performanslarını belirlemek için, elektriksel özdirenç ve Seebeck katsayısı verilerinden  $\text{PF} (=S^2/\rho)$  hesaplanmıştır ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, tüm K katkılı numunelerin PF değeri, saf olan numuneden daha yüksektir. Maksimum PF değeri, oda sıcaklığında 0,10 K katkılı örnekte

0,06 mW/K<sup>2</sup>m ve yüksek sıcaklıkta yine aynı örnek için 0,11 mW/K<sup>2</sup>m olarak bulunmuştur. 650 °C'deki maksimum PF değerleri, sinterlenmiş malzemelerde bildirilenden (~0,02 mW/K<sup>2</sup>m) yaklaşık beş kat daha yüksek olarak 0,10 K sinterlenmiş fiber örnekler için (0,11 mW/K<sup>2</sup>m) olarak belirlenmiştir (A. I. Klyndyuk ve ark., 2018). Çözelti yöntemleri ile elde edilenden (0,09 mW/K<sup>2</sup>m) daha yüksek (A. Sotelo ve ark., 2011), ancak yine de sıcak preslenmiş materyallerde bildirilenden daha düşük (~ 0,25 mW / K<sup>2</sup>m) (E. Guilmeau ve ark., 2005) elde edilmiştir.

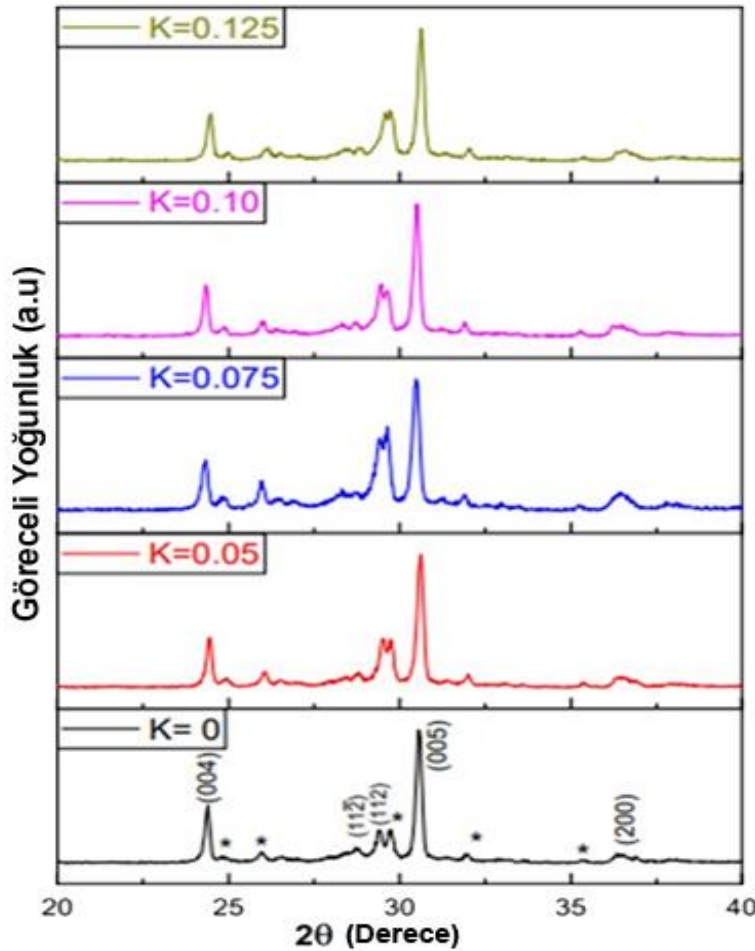


Şekil 4.10. Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> bulk örnekler için hesaplanan güç faktörü (PF) değerlerinin sıcaklıkla değişimi

#### 4.1.2. Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> Bileşiği As-grown Örneklerin Sonuçları

XRD kırınım deseni, Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> as-grown yapısında x=0,0; 0,05; 0,075; 0,10 ve 0,125 için oda sıcaklığında 20°<2θ<40° aralığında elde edilmiştir ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilden de açıkça görülebildiği gibi (004), (005) ve (200) ana fazlarının yanı sıra, bulk örnekte de olduğu gibi ikincil bir faz mevcuttur. \* ile işaretlenmiş bu ikincil faz Bi-Ca-O

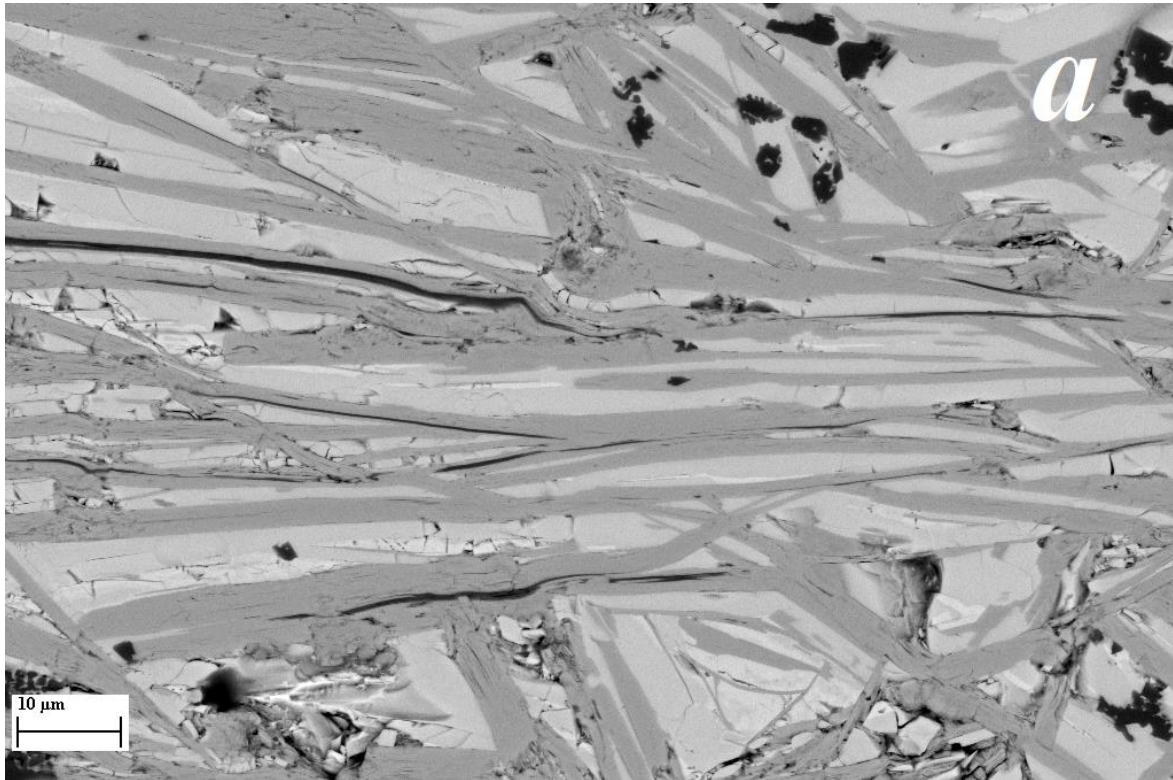
fazına karşılık gelmektedir. Ancak, bulk örneklerle kıyasla as-grown örneklerde oluşan ikincil faz miktarının, benzer sistemlerde olduğu gibi LFZ uygulaması sırasında meydana gelen düzensiz erimeden kaynaklı arttığı belirlenmiştir (Rasekh S. ve ark., 2015) ve (B. Özçelik, ve ark., 2020). K katkısının kırınım desenine etkisi incelendiğinde ise tüm örnekler için benzer kırınım desenine ulaşılmıştır. Ancak, ikincil faza ait \* piklerinin şiddetinde katkılamamanın artmasıyla genel olarak 0,075 K katkısına kadar artış olduğu, daha yüksek katkılamalarda ise ikincil faz piklerinin şiddetinde azalma olduğu sonucuna varılmıştır.



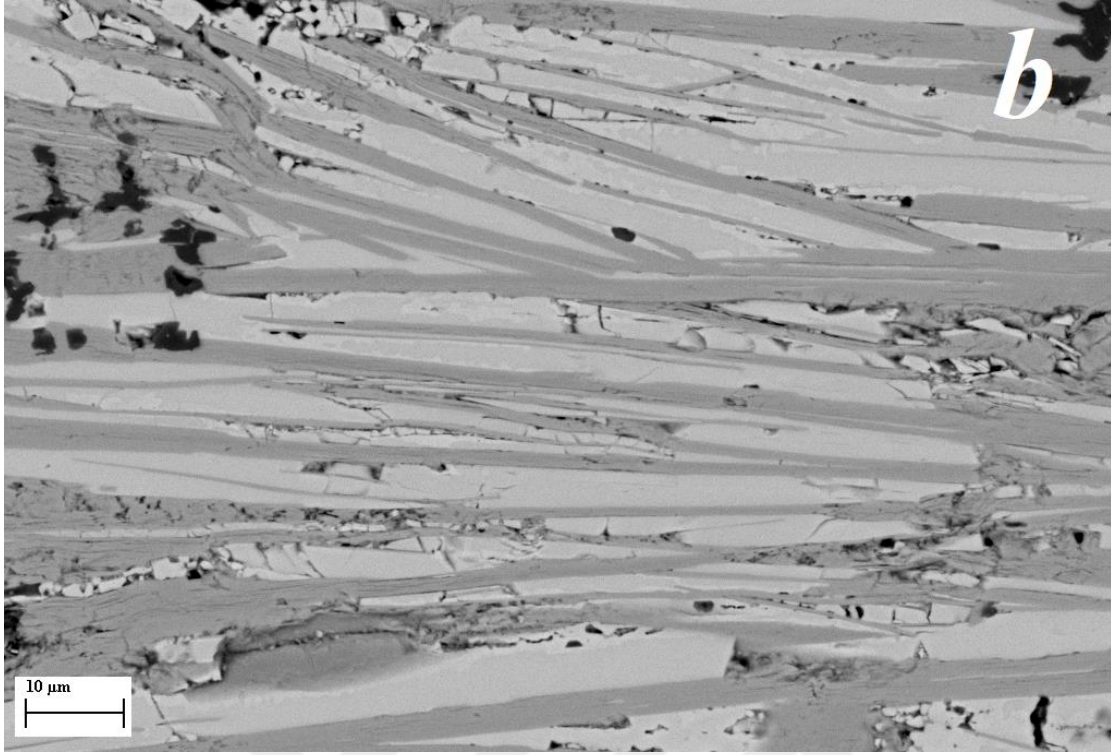
Şekil 4.11.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  numunesinin as-grown örneği için XRD sonuçları.

As-grown yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin yüzey morfolojisi SEM-EDS tekniği kullanılarak incelenmiş olup, tüm katkılı örnekler için 1KX büyütme oranında, BSE modunda alınan SEM görüntüleri Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Ayrıca saf ve 0,075 K katkılı örnekler için 500X büyütmede elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de EDS analizi uygulanarak karşılaştırılmıştır. Her iki örnek için de 3 farklı faz elde edilmiş olup, EDS analizi sonucunda gri kontrast (#1) termoelektrik  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  fazına, beyaz kontrast (#2) Bi/Ca oksit fazına ve siyah kontrast (#3) Co oksit

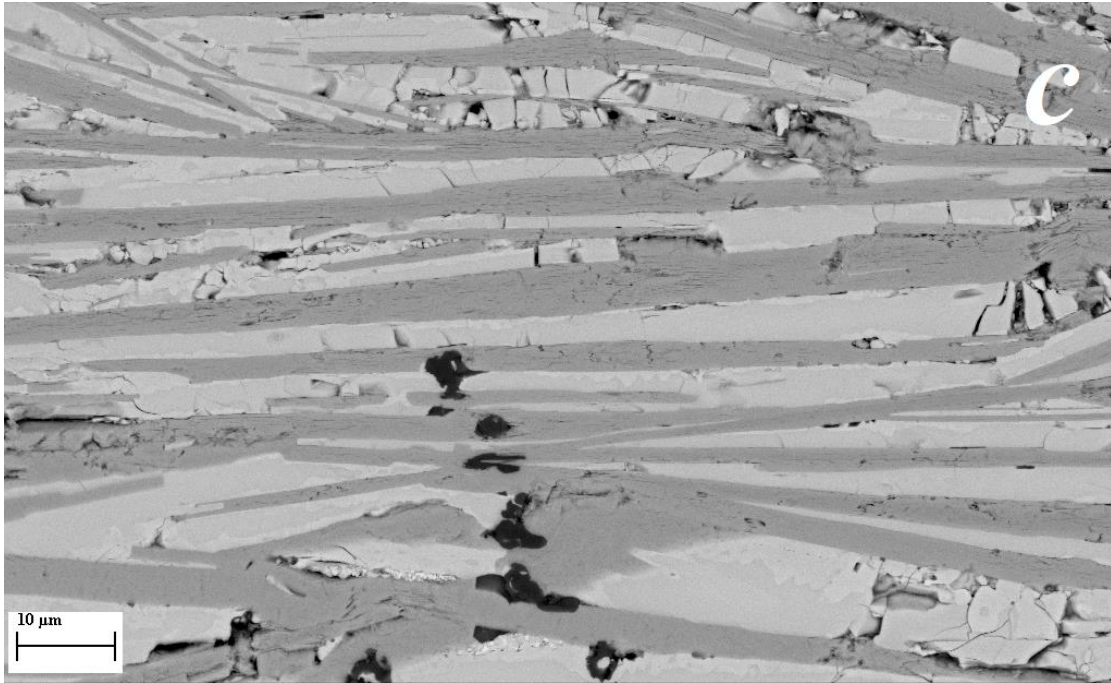
fazlarına karşılık geldiği tespit edilmiştir. Saf örnek ile 0,075 K katkılı örneklerin SEM sonuçları karşılaştırıldığında, 0,075 K katkılı as grown örneğin tanecik yönelimi daha iyi gözükmektedir. Ayrıca daha önce belirtildiği gibi, bu bileşiklerde gözlemlenen uyumsuz erime nedeniyle, ikincil faz içeriği göz önüne alındığında miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. As-grown yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında, SEM görüntüleri  $x=0,0$ .

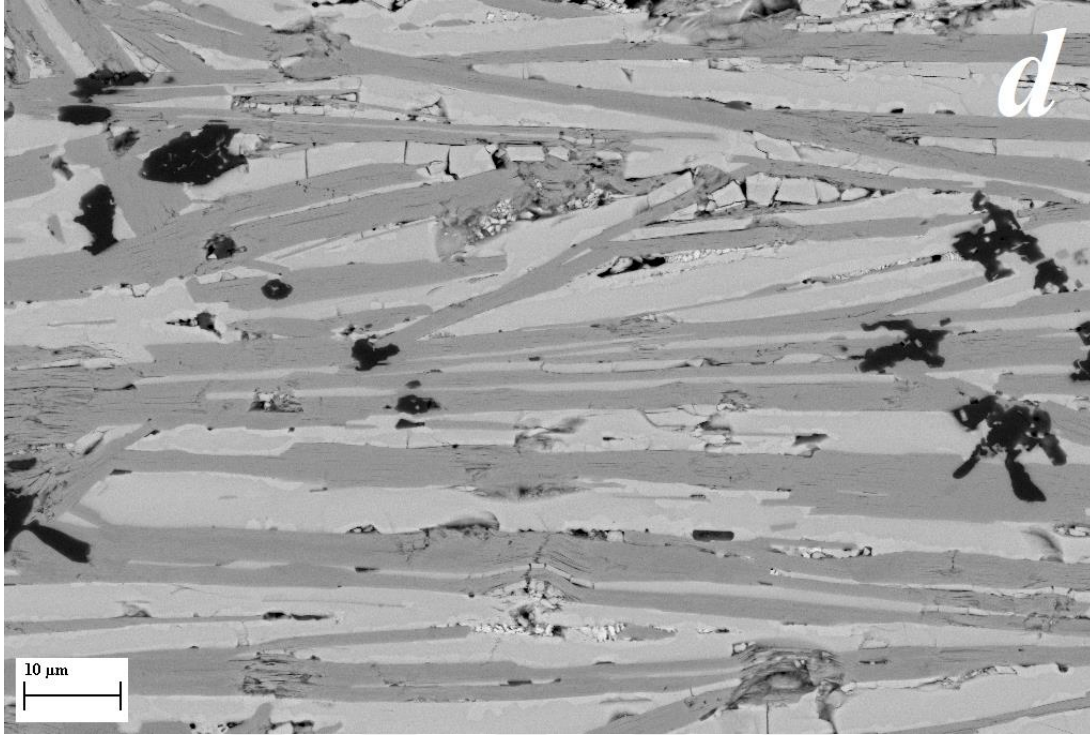


Şekil 4.13. As-grown yapıdaki Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri x=0,05.

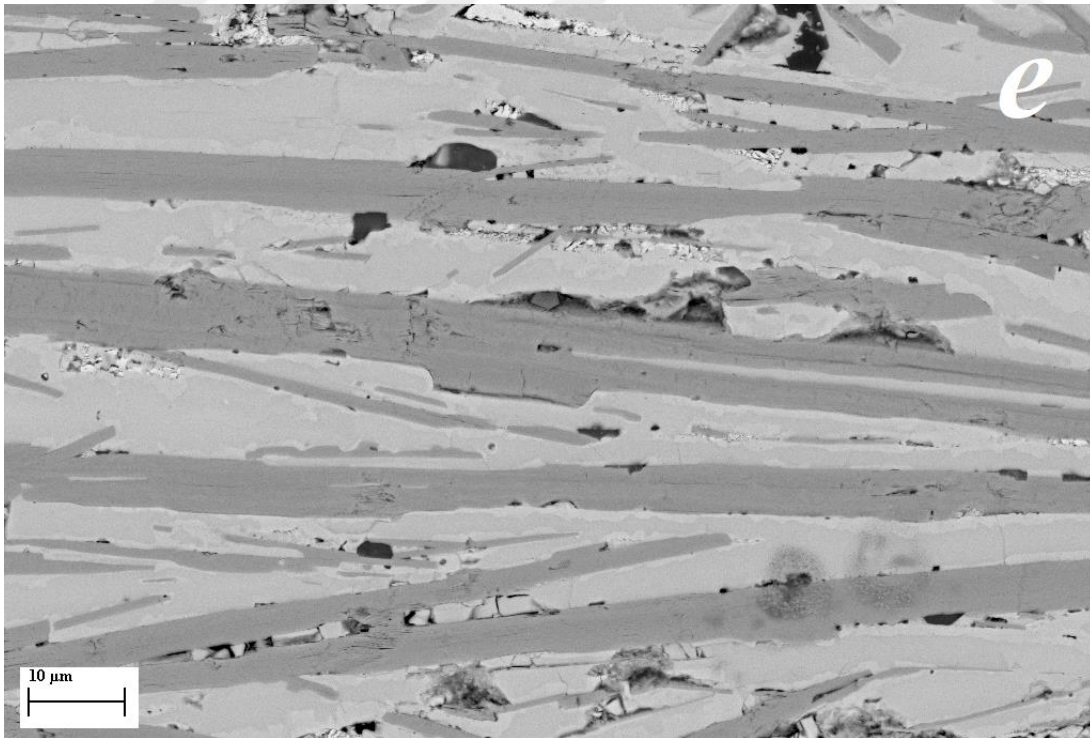


Şekil 4.14. As-grown yapıdaki Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri x=0,075.

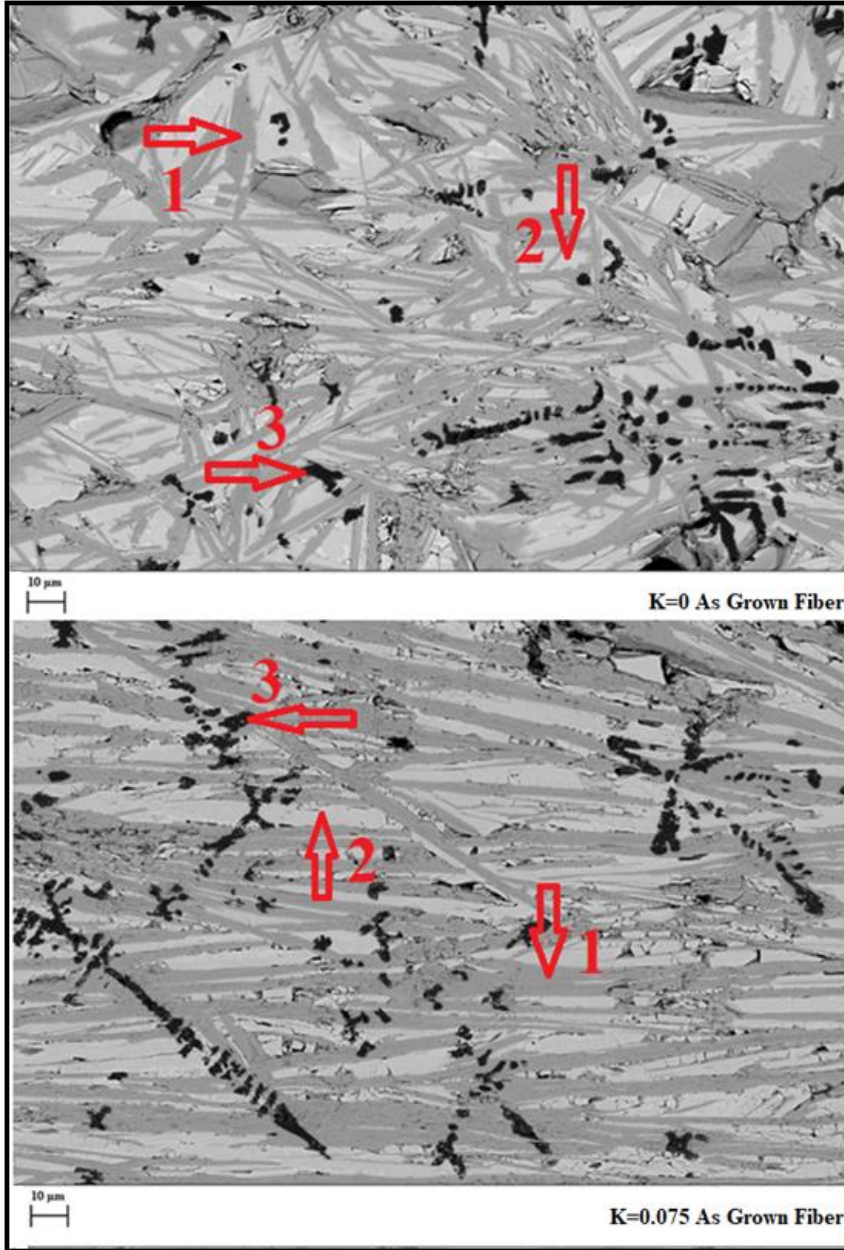




Şekil 4.15. As-grown yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,10$ .



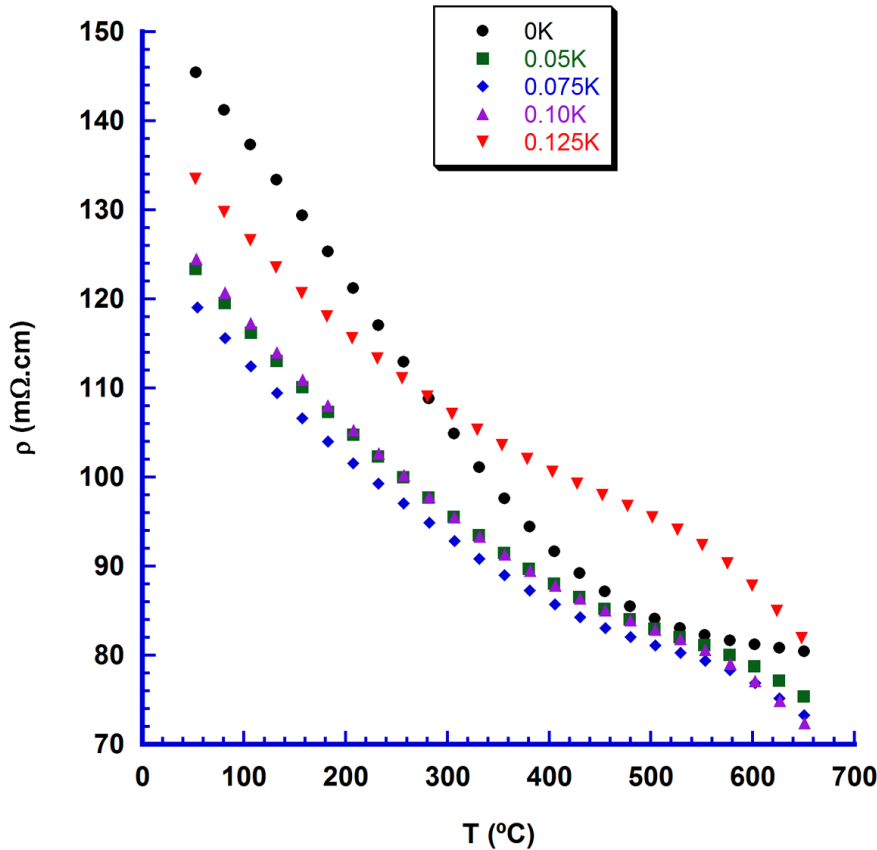
Şekil 4.16. As-grown yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,125$ .



Şekil 4.17.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  numunesindeki as-grown örneği için gerçekleştirilen SEM görüntüleri. EDS analizi sonucunda gri kontrast (#1) termoelektrik  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  fazına, beyaz kontrast (#2) Bi/Ca oksit fazına ve siyah kontrast (#3) Co oksit fazlarına karşılık gelmektedir.

K katkılı  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişimi  $40^\circ\text{C}$ - $660^\circ\text{C}$  aralığında as-grown örnekler için ölçülmüş ve Şekil 4.18’de verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi, katkılamadan bağımsız olarak tüm örnekler yarı-iletken benzeri davranış ( $dp/dT < 0$ ) göstermektedir. Elektriksel öz direnç değerleri ise 0,10 K katkısına kadar azalmakta olup, 0,125 K katkısı için artmaktadır. Elektriksel öz direnç değerlerinin K katkılanması ile azalması, kaya tuzu tabakasındaki  $\text{Ca}^{+2}$  ile  $\text{K}^{+1}$  yer değiştirmesi sonucunda

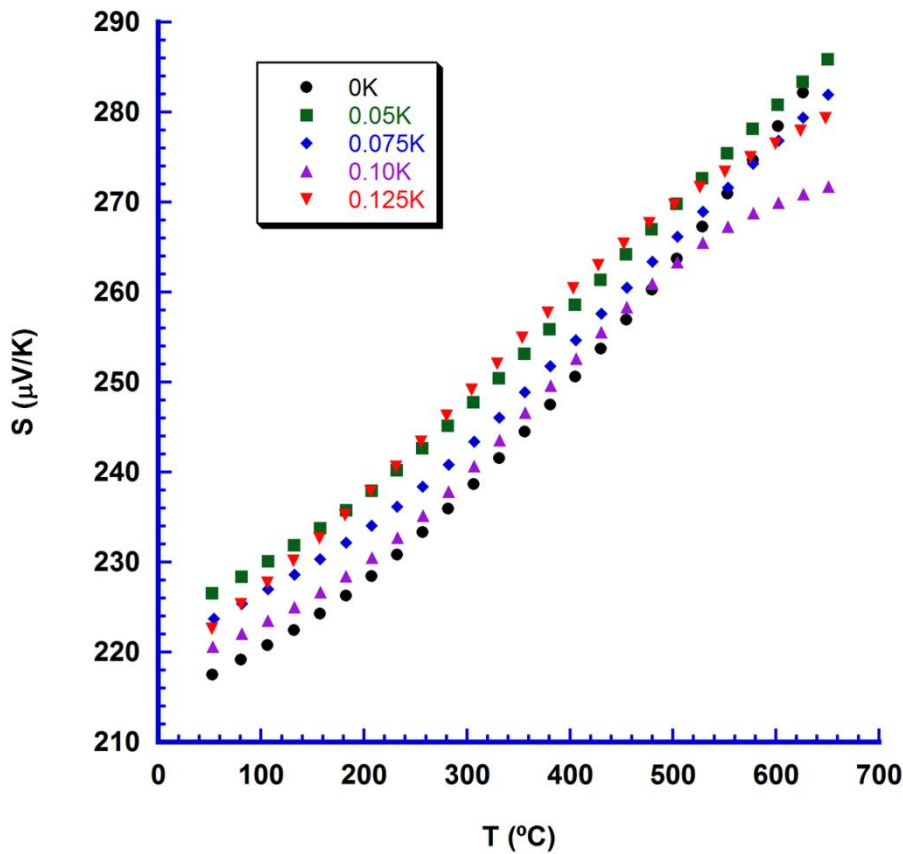
toplam yükü azaltması ve iletim katmanındaki  $\text{Co}^{+3}$ 'ün  $\text{Co}^{+4}$  e yükseltgenmesine neden olarak, yük taşıyıcı konsantrasyonunu artırması ve daha düşük özdirenç değerlerine yol açmasıyla açıklanabilmektedir (G. Çetin Karakaya ve ark., 2017). 0,10 K katkısına kadar, yük taşıyıcı konsantrasyonundaki artış baskın bir etken iken, daha yüksek K içeriği için mobilitenin azalması daha önemli bir hale gelir. Ayrıca, elektriksel özdirenç değerlerinin, bulk ve fiber örneklerle kıyaslandığında daha yüksek olduğu belirlenmiş olup bu durum büyük miktarda oksijen boşluğu ile birlikte yüksek miktarda ikincil fazlardan kaynaklanmaktadır. LFZ işleminin malzemelerde yüksek sayıda oksijen boşluğunun oluşumunu desteklediği ve yük taşıyıcı konsantrasyonunu azalttığı bilinmektedir. LFZ işleminde üretilen yüksek oksijen boşluğu sayısı, oksijen ortamında yapılan sinterleme işlemi uygulanmadığı için muhafaza edilmektedir. Ayrıca LFZ'den sonra meydana gelen düzensiz erime de bu duruma sebep olmaktadır. Oda sıcaklığındaki en düşük elektriksel özdirenç değeri 0,075 K katkılı örnek için oda sıcaklığında  $120 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  ve yüksek sıcaklıkta ise 0,10 K katkılı örnek için  $72 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  Numunesindeki As-Grown Örnekleri İçin Sıcaklıkla Birlikte Elektriksel Özdirenç Değişimi

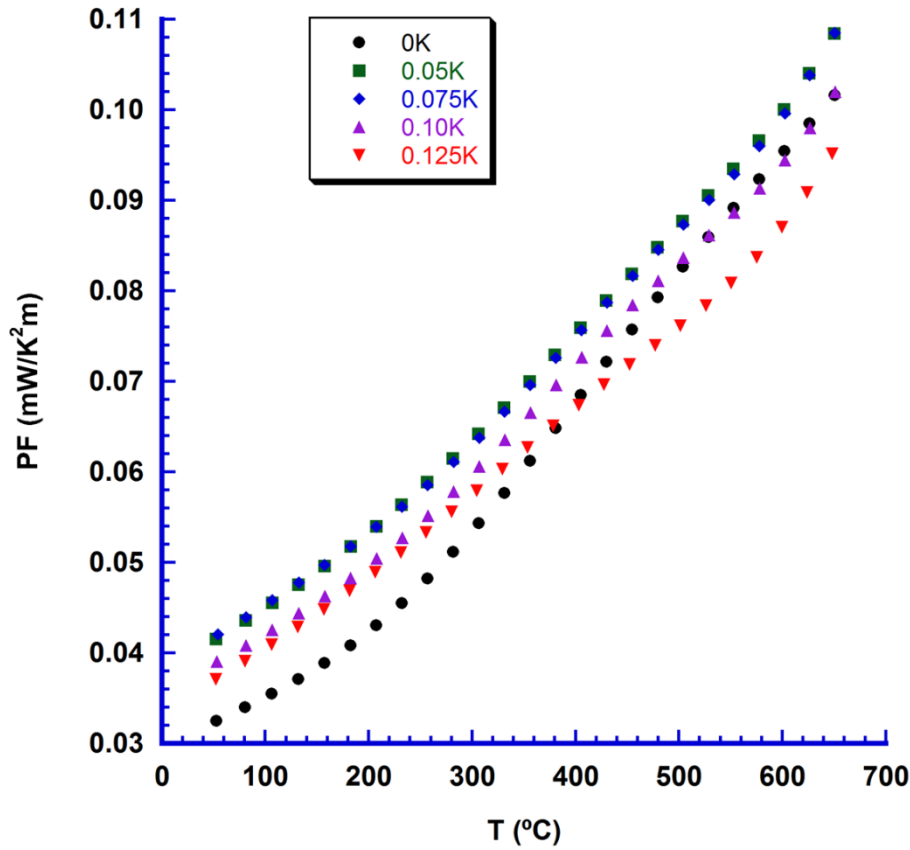


As-grown yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örnekler için Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.19’da verilmiştir. Ölçüm alınan sıcaklık aralığında tüm Seebeck katsayısı değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da elde ettiğimiz yapının p-tipi olduğu ve taşıyıcı mekanizmasının çoğunlukla deşikler tarafından sağlandığı anlamına gelmektedir. Ayrıca Seebeck katsayısının, tüm örnekler için sıcaklıkla birlikte arttığı belirlenmiştir. Bulk ve fiber yapıdaki örnekler ile karşılaştırma yapıldığında en yüksek Seebeck katsayısı değerleri as grown örnekler için elde edilmiştir. Bu etki, as grown yapıda daha yüksek miktarda oluşan oksijen boşluğu ile ilişkilidir. En yüksek Seebeck katsayısı değerleri oda sıcaklığında 0,05 K katkılı örnek için  $226 \mu\text{V/K}$  ve yüksek sıcaklıkta  $286 \mu\text{V/K}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  Numunesindeki As-Grown Örnekleri İçin Seebeck Katsayısı değişimi

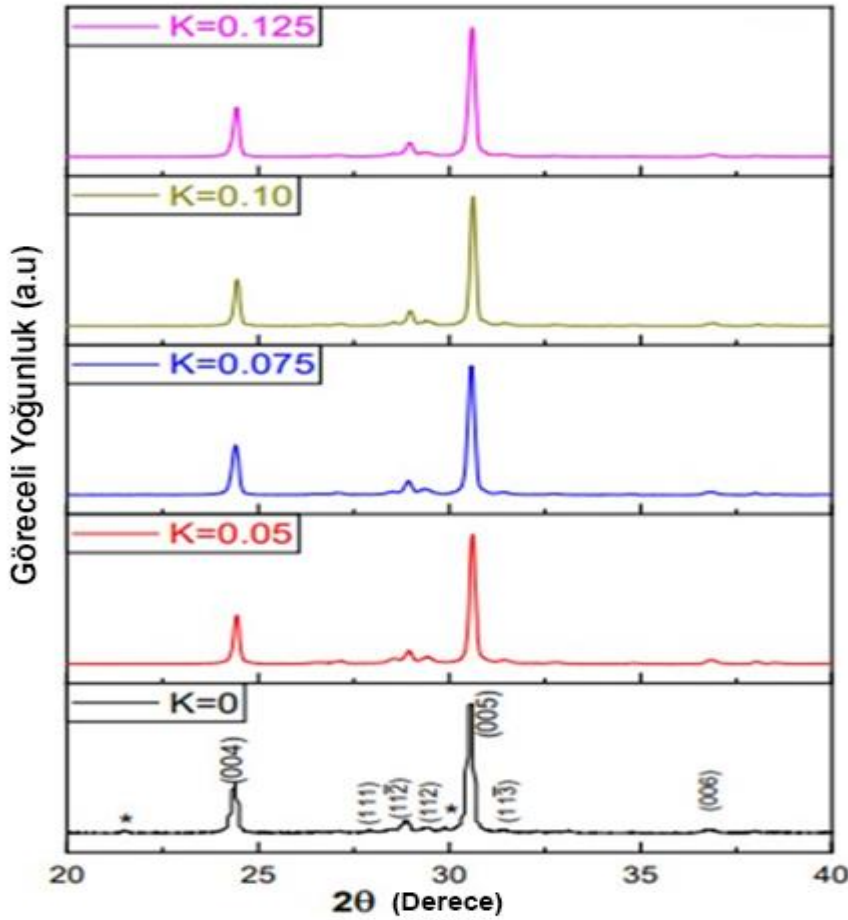
$\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  as grown yapısındaki örneklerin termoelektrik performanslarını belirlemek için, elektriksel özdirenç ve Seebeck katsayısı verilerinden PF ( $=S^2/\rho$ ) hesaplanmıştır ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.20’de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi maksimum PF değeri, oda sıcaklığında 0,05 ve 0,075 K katkılı örnekler için 0,042  $\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$  ve yüksek sıcaklıkta yine aynı örnekler için 0,11  $\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  Numunesindeki As-grown Örnekler İçin Güç Faktörünün sıcaklıkla Değişimi

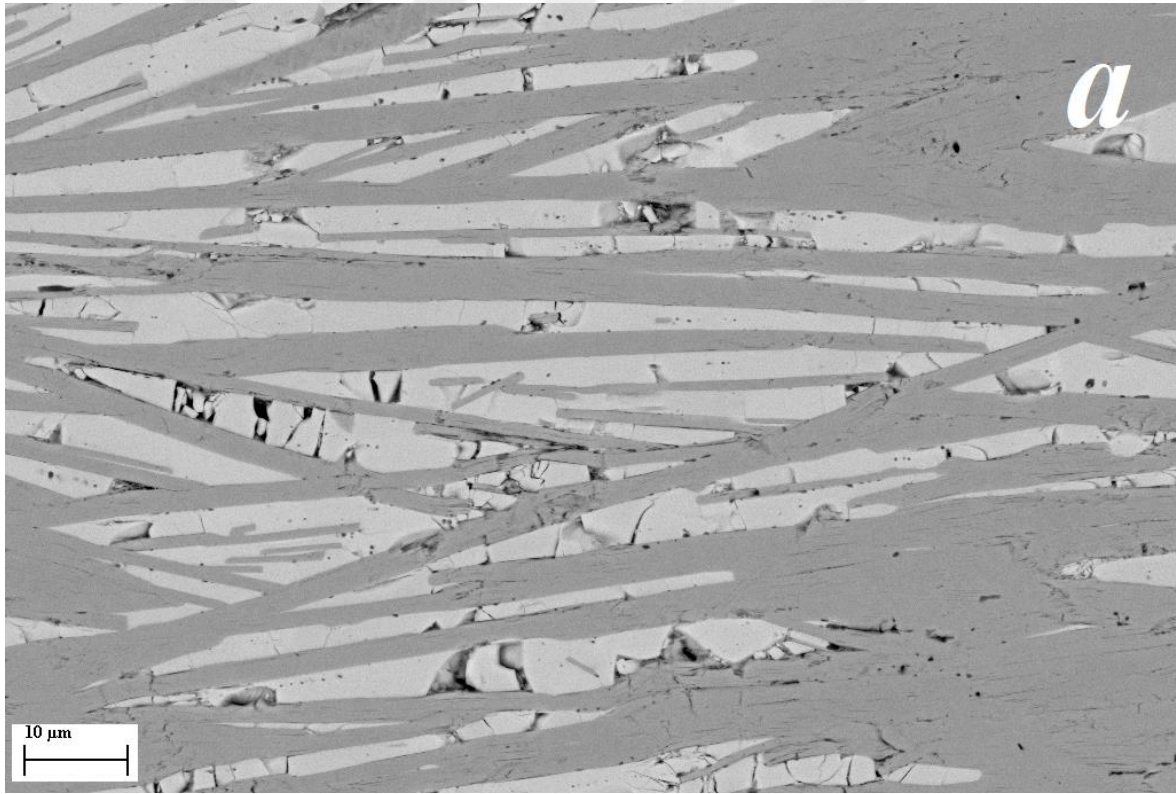
### 4.1.3. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Bileşiği Fiber Örneklerin Sonuçları

XRD kırınım deseni,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber yapısında  $x=0,0; 0,05; 0,075; 0,10$  ve  $0,125$  örnekleri için oda sıcaklığında  $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$  aralığında elde edilmiştir ve Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekil 4.21’den de açıkça görülebildiği gibi (004), (005) ve (006) ana fazlarının yanı sıra, ikincil bir faz mevcuttur. \* ile işaretlenmiş bu ikincil faz ise Bi-Ca-O fazına karşılık gelmektedir. Fiber örneklerde,  $800^\circ \text{C}$ 'de 12 saat sinterleme işleminin, XRD sonuçlarından da gözlemlendiği gibi, homojen bir erime sağlayarak, ikincil fazların miktarını büyük ölçüde azalttığı kolayca anlaşılabilir. As grown örneklerin XRD sonuçları ile fiber örneklerin XRD sonuçları karşılaştırıldığında, ikincil fazların sinterleme etkisiyle azalarak neredeyse tek kristal yapıya benzer bir yapıya ulaştığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, ikincil fazların şiddeti saf örnek için en yüksek şiddette bulunmuş olup, K katkısının artmasıyla ikincil fazlar neredeyse yok olmaktadır.

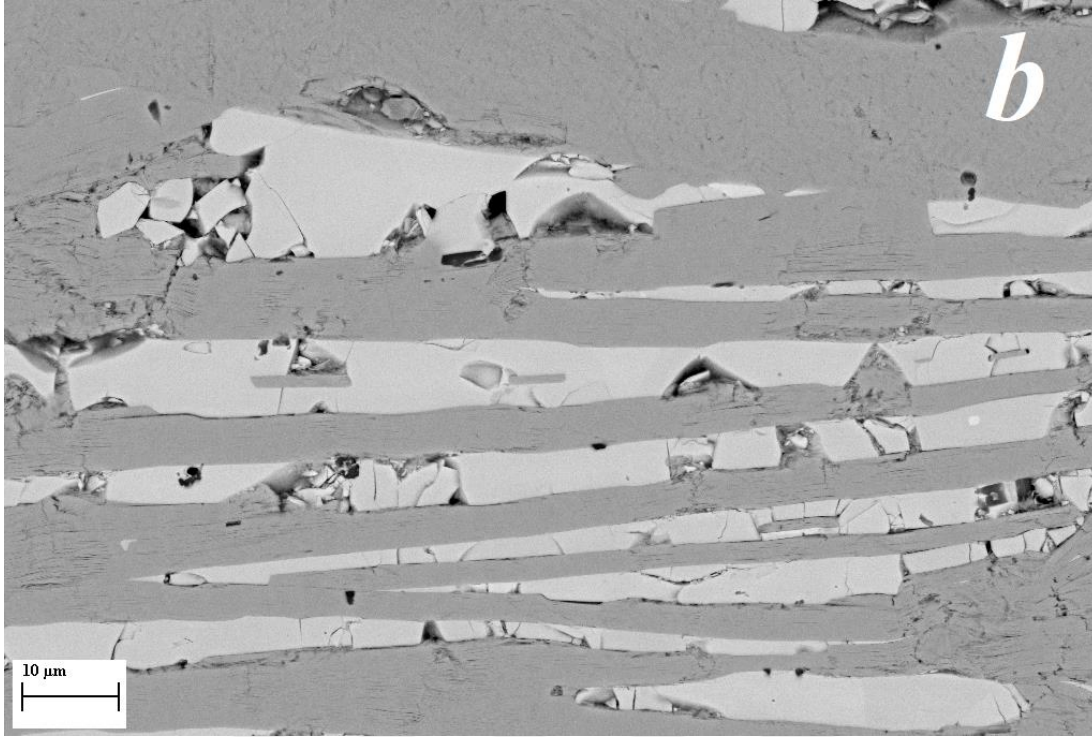


Şekil 4.21.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  numunesinin fiber örneği için XRD sonuçları.

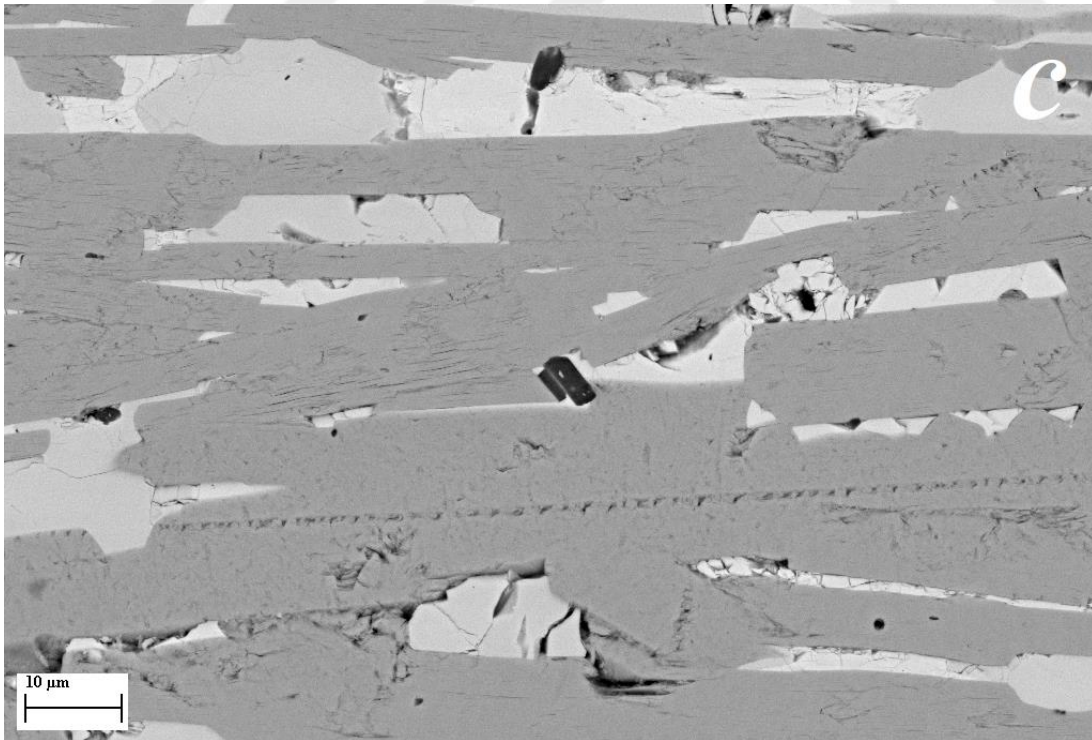
Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerin yüzey morfolojisi SEM-EDS tekniği kullanılarak incelenmiştir. Tüm örnekler için SEM görüntüleri 1KX büyütme oranında, BSE modunda alınarak Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Ayrıca saf ve 0,075 Na katkılı numuneler için 500X büyütme ile EDS analizi uygulanarak Şekil 4.27'de karşılaştırma yapılmıştır. İkincil faz içeriği göz önüne alındığında, as grown yapılarda daha önce bahsedildiği gibi, bu tür bileşiklerde gözlemlenen uyumsuz erime nedeniyle en yüksek ikincil faz miktarını ihtiva etmekteydi. Bununla birlikte, sinterleme prosedürü, (Co oksit, # 3) ve beyaz kontrastı (Bi-Ca oksitler, # 2) büyük ölçüde azaltmıştır. Tüm bu gözlemler, daha önce tartışılan XRD verileriyle uyumludur. Buna ek olarak, sisteme K katkılanması, büyük olasılıkla benzer sistemlerde gözlemlendiği gibi, LFZ işlemi sırasında termal radyal gradyanı azaltan bir  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  ötektik faz oluşumuyla ilişkili sistemin erime noktasının düşmesine bağlı olarak tanecik yönelimini daha da artırmıştır.



4.22. Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,0$ .

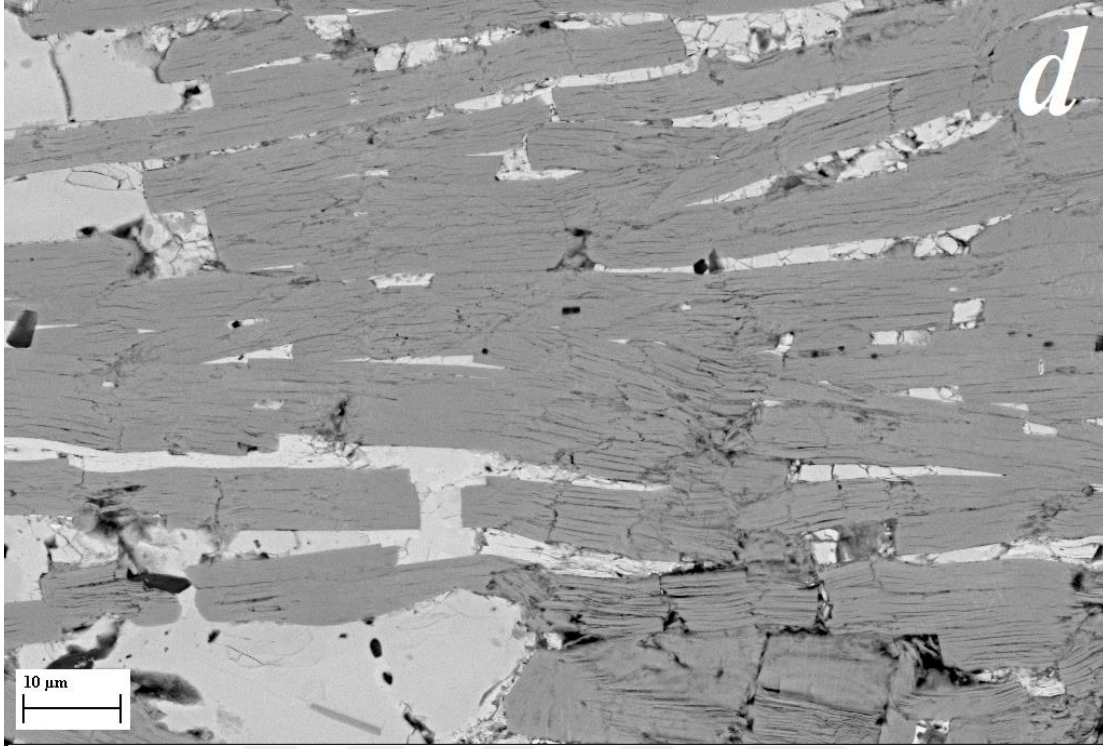


4.23. Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri a)  $x=0,05$ .

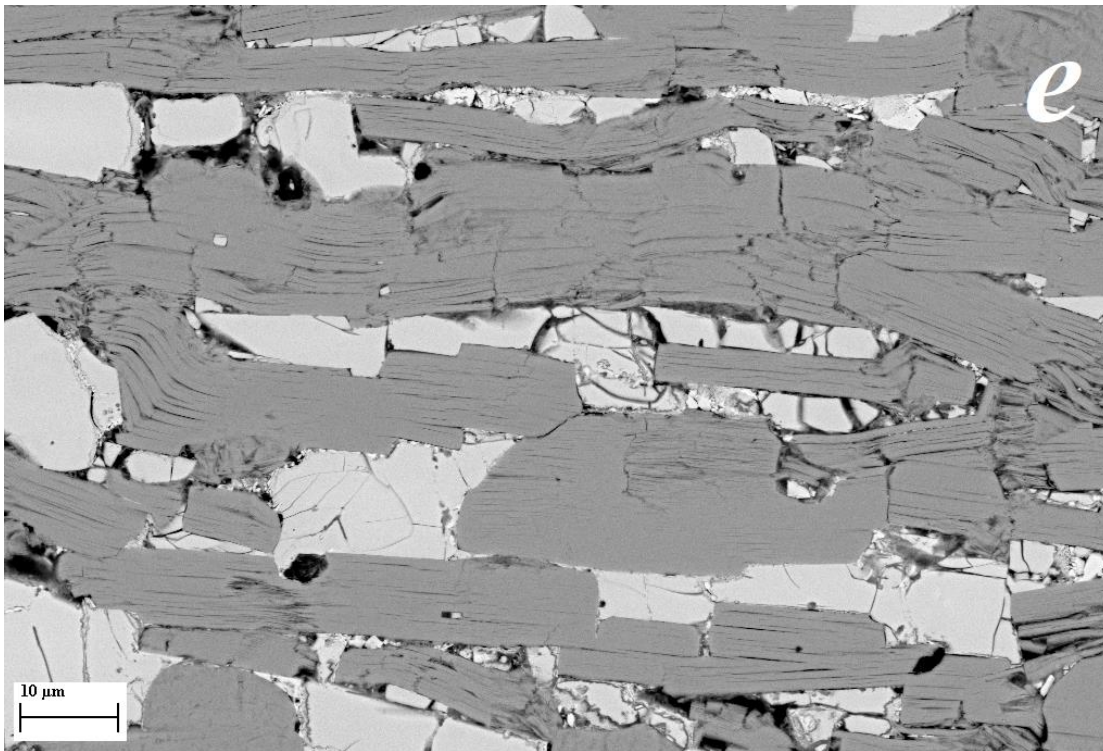


4.24. Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,075$

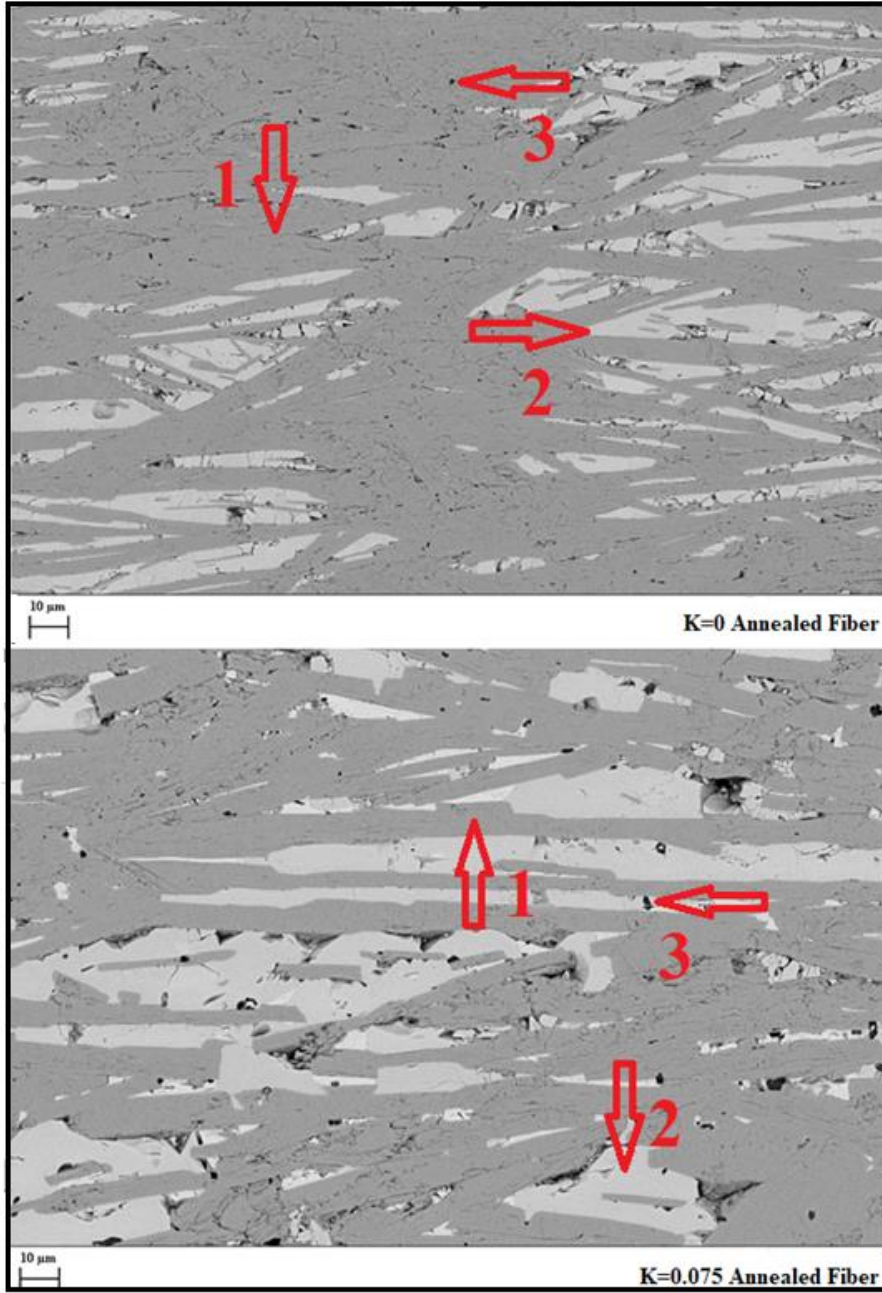




4.25. Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,10$ .



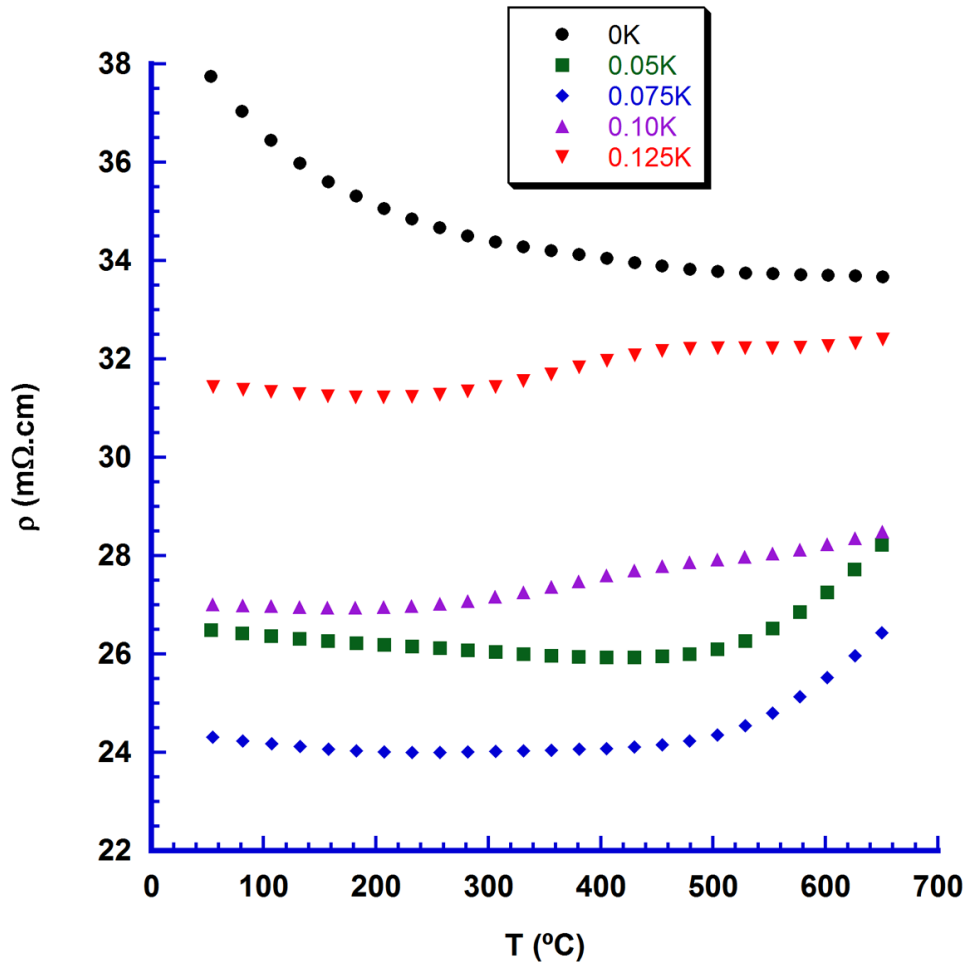
4.26. Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örneklerinin 1KX büyütme oranında SEM görüntüleri  $x=0,125$ .



Şekil 4.27.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  saf ve 0.075 K katkılı Fiber örnekler için gerçekleştirilen SEM ölçümleri. EDS analizi sonucunda gri kontrast (#1) termoelektrik  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  fazına, beyaz kontrast (#2) Bi/Ca oksit fazına ve siyah kontrast (#3) Co oksit fazlarına karşılık gelmektedir.

$\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  yapısındaki fiber örneklerin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişimi  $40^\circ\text{C}$ - $660^\circ\text{C}$  aralığında ölçülmüş ve Şekil 4.28’de verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi, tüm K katkılı örnekler metalik benzeri davranış gösterirken ( $dp/dT > 0$ ), saf örnek yarıiletken benzeri davranış ( $dp/dT < 0$ ) göstermektedir. Elektriksel öz direnç değerleri, 0,075 K

katkısına kadar azalmakta, daha yüksek katkılamalar için artmaktadır. Elektriksel özdirençteki 0,075 K katkısına kadar olan azalma,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{K}^{+1}$  yer değişiminin kaya tuzu katmanlarındaki toplam yükü azaltması ve iletim katmanındaki  $\text{Co}^{+3}$ 'ün  $\text{Co}^{+4}$ 'e yükseltgenmesine neden olarak, yük taşıyıcı konsantrasyonunu artırmasıdır. Daha yüksek katkılamalarda ise Ca ve K'un boyutlarının ve atom ağırlıklarının farklı olması nedeniyle kristal yapının kusurlarına bağlı olarak taşıyıcıların hareketliliğinin (mobilitésinin) azalmasına neden olmaktadır, bu durum da elektriksel özdirenç değerlerini artırmaktadır (G. Çetin Karakaya ve ark., 2017) Diğer yandan, sinterleme işlemi yapıya oksijen dağılımını sağlayarak, oksijen boşluğu sayısını azaltmış ve yük taşıyıcı konsantrasyonunu artırarak elektriksel özdirenç değerlerini, as-grown örneklerle karşılaştırıldığında etkileyici biçimde düşürdüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.28.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  Numunesindeki Fiber Örnekleri İçin Sıcaklıkla Birlikte

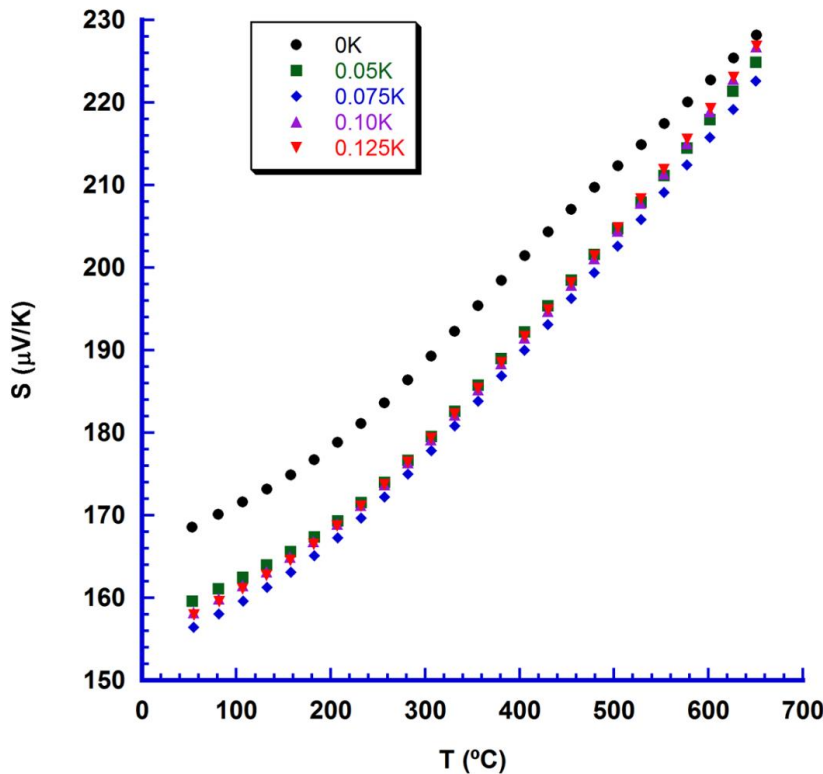
Elektriksel Özdirenç Değişimi



Fiber yapıdaki  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  örnekler için Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.29’da verilmiştir. Ölçüm alınan sıcaklık aralığında tüm Seebeck katsayısı değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da elde ettiğimiz yapının p-tipi olduğu ve taşıyıcı mekanizmasının çoğunlukla deşikler tarafından sağlandığı anlamına gelmektedir. K katkılması ile birlikte Seebeck katsayısında düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu durum ise, Koshibae’nın (W. Koshibae, ve ark., 2000) Co-oksit yapılar için öne sürdüğü aşağıdaki teorik modellemesiyle açıklanabilmektedir:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \ln\left(\frac{1-x}{6(1-x)}\right) \quad (14)$$

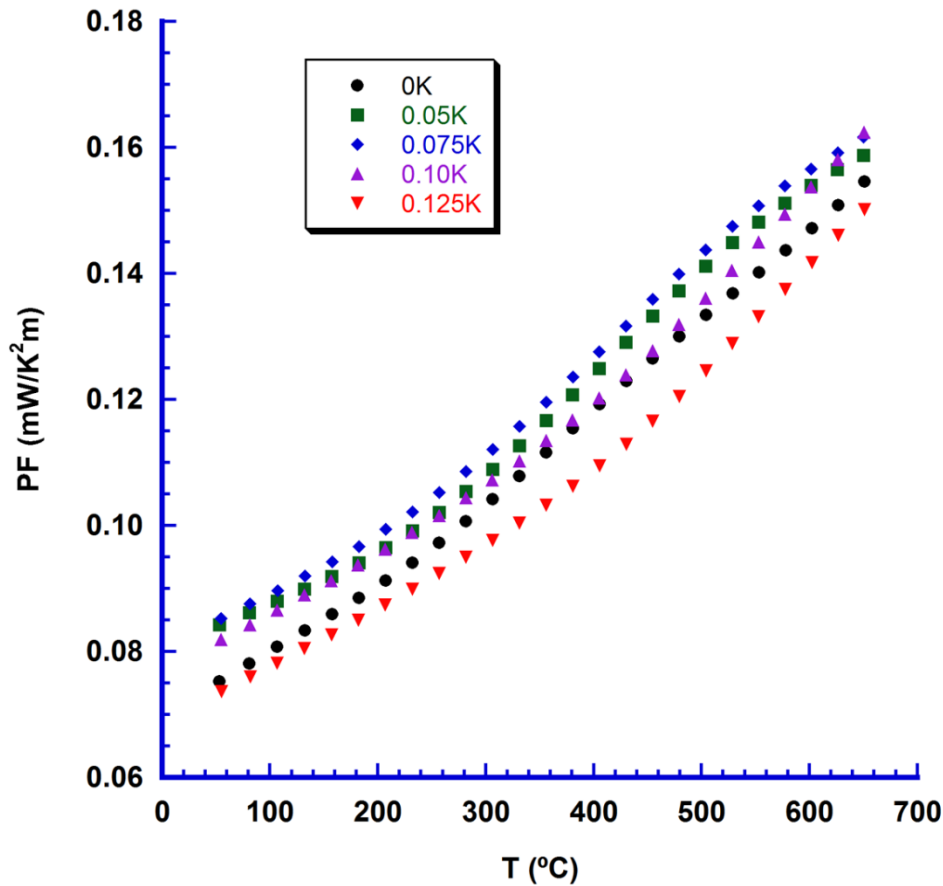
$k_B$  Boltzmann sabiti,  $e$  elektron yükü ve  $x$  iletim bandındaki  $\text{Co}^{+4}$  iyonlarının konsantrasyonudur. Bu değerlerden, katkılı tüm numunelerin yüksek  $\text{Co}^{+4}$  konsantrasyonuna sahip olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, bu model  $\text{CoO}_2$  katmanındaki  $T_{2g}$  seviyelerinin bölünmesini göz ardı ettiği için yeterince gerçekçi değildir (L. H. Yin ve ark. 2011). En yüksek Seebeck katsayısı değerleri oda sıcaklığında saf örnek için  $168 \mu\text{V/K}$  ve yüksek sıcaklıkta saf örnek,  $0,10 \text{ K}$  ve  $0,125 \text{ K}$  katkılı örnek için  $228 \mu\text{V/K}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.29.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  Numunesindeki Fiber Örnekleri İçin Seebeck Katsayısı

Değişimi

$\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber yapısındaki örneklerin termoelektrik performanslarını belirlemek için, elektriksel özdirenç ve Seebeck katsayısı verilerinden  $\text{PF} (=S^2/\rho)$  hesaplanmıştır ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.30'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi maksimum PF değeri, oda sıcaklığında 0,05 ve 0,075 K katkılı örnekler için  $0,085 \text{ mW/K}^2\text{m}$  ve  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0,075 K ve 0,10 K katkılı örnekler için  $0,16 \text{ mW/K}^2\text{m}$  olarak bulunmuştur.  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki maksimum PF değerleri, sinterlenmiş malzemelerde bildirilenden ( $\sim 0,02 \text{ mW/K}^2\text{m}$ ) yaklaşık beş kat daha yüksek olarak 0,10 K sinterlenmiş fiber örnekler için ( $0,11 \text{ mW/K}^2\text{m}$ ) olarak belirlenmiştir (A. I. Klyndyuk ve ark, 2018). Çözelti yöntemleri ile üretilen örneklerden ( $0,09 \text{ mW / K}^2 \text{ m}$ ) (A. Sotelo ve ark., 2011) daha yüksek, ancak yine de sıcak preslenmiş malzemelerde bildirilenden daha düşük ( $\sim 0,25 \text{ mW / K}^2 \text{ m}$ ) elde edilmiştir (E. Guilmeau ve ark. 2005).



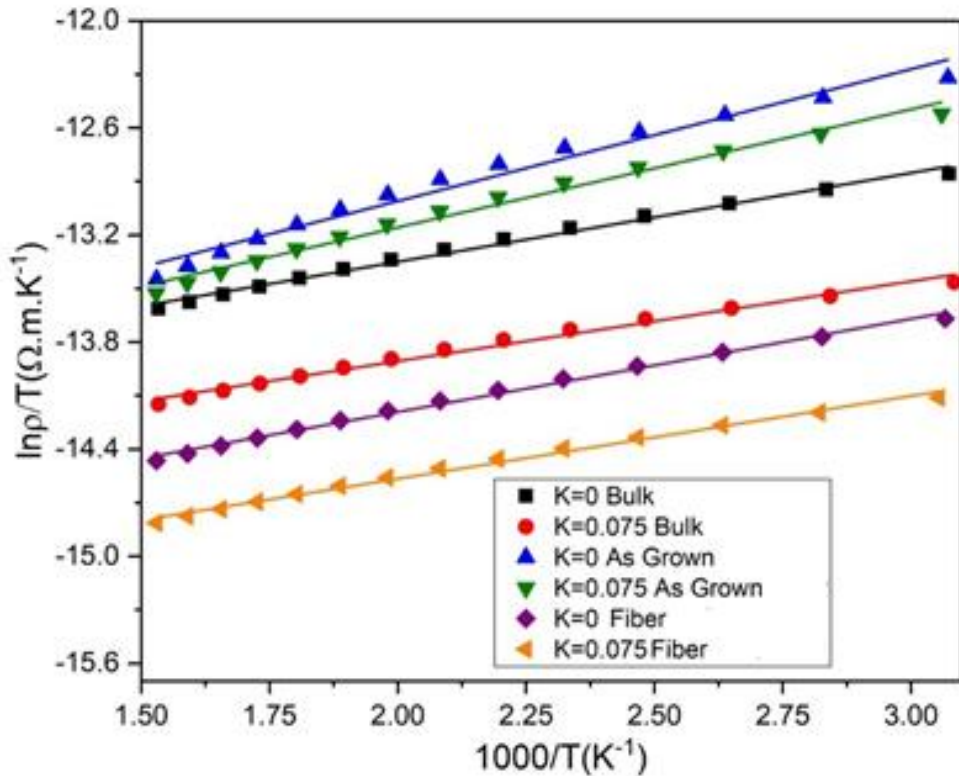
Şekil 4.30.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  Numunesindeki Fiber Örnekleri İçin Güç Faktör Değişimi

Şimdi de bu tez kapsamında hazırlanmış olan malzemeler için genel hesaplamalar yapalım. Misfit yapıdaki  $\text{BiCa}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ 'nin elektriksel iletim mekanizması, küçük polaron atlama

modeline (A. J. Bosman ve ark, 1970; N. Prasoetsopha ve ark, 2014; U. Hira ve ark, 2019) dayanmaktadır.

$$\rho(T) = \left(\frac{T}{Anea^2}\right) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Burada  $A$ , saçılma mekanizmasıyla ilgili terim,  $n$  taşıyıcı konsantrasyonu,  $e$  temel yük,  $a$  bölgeler arası mesafesi,  $k_B$  Boltzman sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $E_a$  aktivasyon enerjisidir. Şekil 4.31’de saf ve 0,075 K katkılı örneklerin bulk, as-grown ve fiber yapıları için  $\ln(\rho/T)$ ’ye karşılık  $1000/T$ ’nin lineer fit edilmiş grafiği verilmiştir. Bu grafikte  $\ln(\rho/T)$  ve  $1000/T$  arasındaki doğrusal uyum, küçük polaron atlamalı taşıma modelinin bu numunelerin iletim mekanizmasının iyi bir açıklaması olduğunu göstermektedir.  $E_a$ ’yı hesaplamak için Şekil 4.31’deki doğruların eğimleri kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Çizelgeye göre katkısız numuneler için  $E_a$  değerlerinin, K katkılı için hesaplanandan daha yüksek olduğu görülmektedir.  $E_a$  değerlerindeki azalma, elektriksel dirençte gözlenen düşüşün başka bir açıklamasıdır.



Şekil 4.31.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  saf ve 0,075 K katkılı örneklerinin bulk, as-grown ve fiber yapıları için  $\ln(\rho/T)$ ’ye karşılık  $1000/T$  grafiği

Çizelge 4.1.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  bulk örnekler için Lotgering Factor,  $650^\circ\text{C}$ 'deki elektriksel

özdirenç, aktivasyon enerjisi,  $650^\circ\text{C}$ 'deki Seebeck katsayısı,  $\text{Co}^{+4}$  yoğunluğu ve  $650^\circ\text{C}$ 'deki PF değerleri

<b>Bulk Örnekler</b>	<b>0 K</b>	<b>0,05K</b>	<b>0,075K</b>	<b>0,10K</b>	<b>0,125K</b>
<b>LF</b>	0,511	0,655	0,637	0,680	0,689
<b><math>\rho_{T=650^\circ\text{C}}</math> (<b><math>\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></b>)</b>	91,3	52,4	49,8	43,7	55,9
<b><math>E_a</math> (MeV)</b>	42,2	38,9	38,5	36,0	39,1
<b><math>S_{T=650^\circ\text{C}}</math> (<b><math>\mu\text{V}/\text{K}</math></b>)</b>	231,3	226,9	224,3	218,6	227,3
<b><math>\text{Co}^{4+}</math> miktarı</b>	0,290	0,301	0,307	0,321	0,300
<b><math>\text{PF}_{T=650^\circ\text{C}}</math></b>	0,059	0,098	0,101	0,109	0,092

Çizelge 4.2.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  as-grown örnekler için Lotgering Factor,  $650^\circ\text{C}$ 'deki

elektriksel özdirenç, aktivasyon enerjisi,  $650^\circ\text{C}$ 'deki Seebeck katsayısı,  $\text{Co}^{+4}$  yoğunluğu ve  $650^\circ\text{C}$ 'deki PF değerleri

<b>As-grown Örnekler</b>	<b>0 K</b>	<b>0,05K</b>	<b>0,075K</b>	<b>0,10K</b>	<b>0,125K</b>
<b>LF</b>	0,536	0,459	0,316	0,424	0,434
<b><math>\rho_{T=650^\circ\text{C}}</math> (<b><math>\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math></b>)</b>	80,4	75,4	73,3	72,4	81,9
<b><math>E_a</math> (MeV)</b>	67,9	60,2	56,9	61,0	56,5
<b><math>S_{T=650^\circ\text{C}}</math> (<b><math>\mu\text{V}/\text{K}</math></b>)</b>	285,9	285,9	282,0	271,7	279,3
<b><math>\text{Co}^{4+}</math> miktarı</b>	0,178	0,178	0,185	0,204	0,190
<b><math>\text{PF}_{T=650^\circ\text{C}}</math></b>	0,102	0,108	0,109	0,102	0,095

Çizelge 4.3.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber örnekler için Lotgering Factor, 650 °C'deki elektriksel

öz direnç, aktivasyon enerjisi, 650 °C'deki Seebeck katsayısı,  $\text{Co}^{4+}$  yoğunluğu ve 650 °C'deki PF değerleri

<b>Fiber Örnekler</b>	<b>0 K</b>	<b>0,05K</b>	<b>0,075K</b>	<b>0,10K</b>	<b>0,125K</b>
<b>LF</b>	0,742	0,778	0,790	0,789	0,781
<b><math>\rho_{T=650^\circ\text{C}}</math> (<math>\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math>)</b>	33,7	28,2	26,4	28,5	32,4
<b><math>E_a</math> (MeV)</b>	45,2	40,7	40,2	38,8	39,2
<b><math>S_{T=650^\circ\text{C}}</math> (<math>\mu\text{V}/\text{K}</math>)</b>	228,1	224,9	222,6	226,7	226,8
<b><math>\text{Co}^{4+}</math> miktarı</b>	0,298	0,306	0,312	0,301	0,301
<b><math>\text{PF}_{T=650^\circ\text{C}}</math></b>	0,155	0,159	0,161	0,162	0,150

K eklemesi ve LFZ yöntemiyle örneklerdeki taneciklerin yöneliminin değişimini nicel olarak değerlendirmek için tüm örneklerin Lotgering faktörleri (LF), XRD desenleri kullanılarak aşağıda verilen formülle hesaplanabilir.

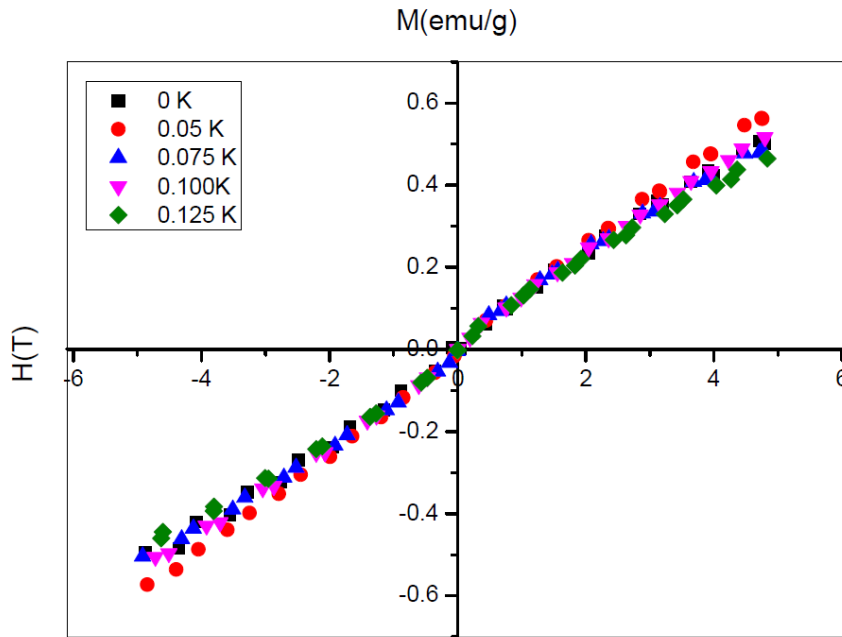
$$LF = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (16)$$

Burada  $P$ , (001) tipindeki yansımaların tüm yansımalar içindeki oranı ve  $P_0$  ise gelişigüzel yönlenmiş malzemenin  $P$  değeridir. LF değerleri 0 ile 1 arasındaki değişmekte olup LF=0 rastgele yönlenmeye ve LF=1 mükemmel yönlenmeye karşılık gelir. Daha çok rastgele yönlenmiş tanecikler içeren bir  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  sistemi için  $P_0$  değeri 0,40 olarak alınmıştır. Bu değer için hesaplanan LF değerleri Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de bulk, as grown ve fiber örnekler için sırasıyla verilmiştir. Öncelikle, as-grown sürecinde meydana gelen düzensiz erime sonucu malzeme içerisinde yüksek oranda (001) tipinde olmayan tanecik yönelimleri oluşmuştur. Bunun sonucunda as-grown örneklerin LF değerleri, bulk ve fiber örneklere göre daha düşük hesaplanmıştır. Öte yandan fiber örneklerin LF değerleri bulk örneklere göre çok daha yüksektir. Bu durum LFZ yöntemi sürecindeki etkin tanecik yönlendirmesinin sonucudur. Ayrıca K katkısıyla birlikte LF değerleri bulk ve fiber örnekler için artış göstermiştir. Sisteme K katkılması örneklerdeki (001) tipinde olmayan yansıma şiddetlerini azaltmış ve 001 yönelimli taneciklerin miktarını arttırmıştır.

Hazırlanan örneklerin iletim bandındaki  $\text{Co}^{+4}$  miktarlarının hesaplanması için Denklem 14' te verilen Koshibae formülü kullanılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de bulk, as grown ve fiber örnekler için sırasıyla verilmiştir. Çizelgelere göre tüm K katkılı örneklerin  $\text{Co}^{+4}$  miktarları üç ayrı sentezlenme yönteminde de katkısız örneklere göre daha yüksek bulunmuştur.  $\text{Ca}^{+2}$  yerine  $\text{K}^{+1}$  eklenmesi Şekil 1.6'da görseli verilen ve kaya tuzu olarak ifade edilen (AE)O yalıtkan katmanlarındaki toplam yükü azaltmış iletim katmanındaki  $\text{Co}^{+3}$ 'ün  $\text{Co}^{+4}$ 'e yükseltgenmesine yol açarak  $\text{Co}^{+4}$  miktarlarını arttırmıştır.

#### 4.2. $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ Manyetik Özellikleri

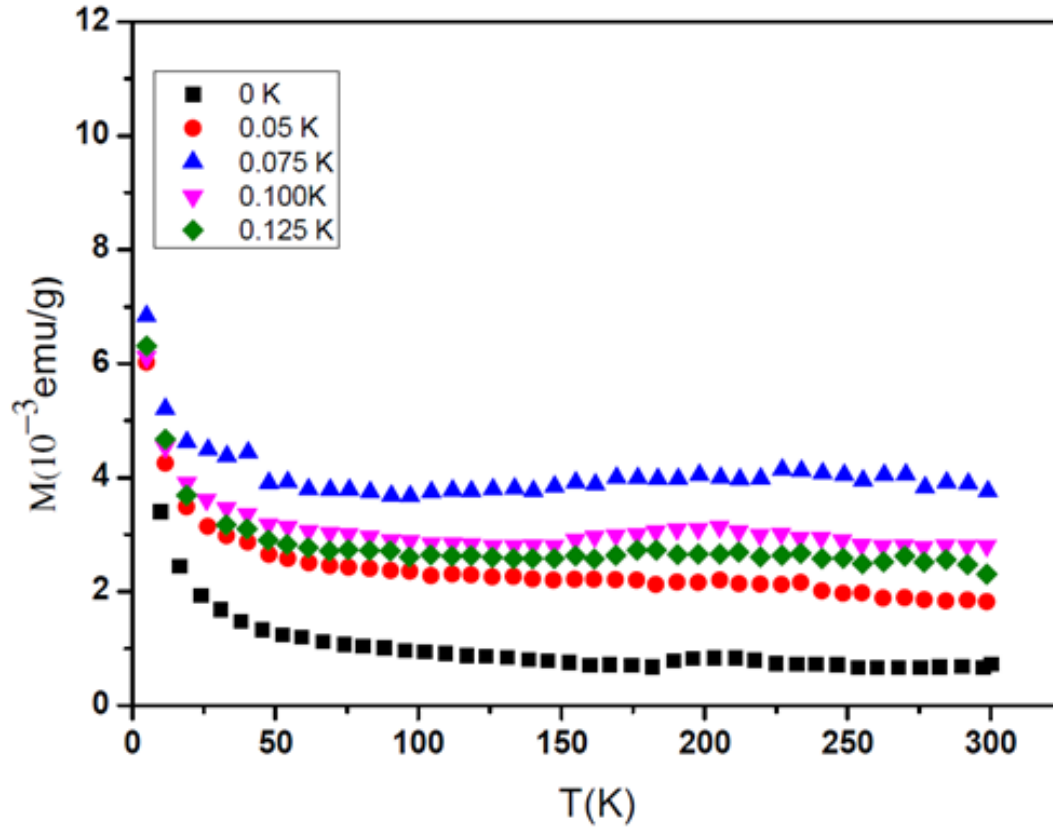
Manyetik özelliklerde meydana gelen değişimlerin Seebeck katsayısı gibi termoelektrik parametreleri etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber yapısında, sinterlenmiş örneklerin manyetik özellikleri incelenmiş olup, manyetizasyonun manyetik alanla değişimi (M-H) ölçüm sonuçları -5 ile +5 Tesla aralığında, 10K sıcaklıkta ölçülüp Şekil 4.32'de verilmiştir. Bu ölçümler sonucunda, saf ve tüm K katkılı örneklerin manyetik alan altında benzer davranışlar gösterdiği ve paramanyetik yapıda olduğu gözlemlenmiştir.



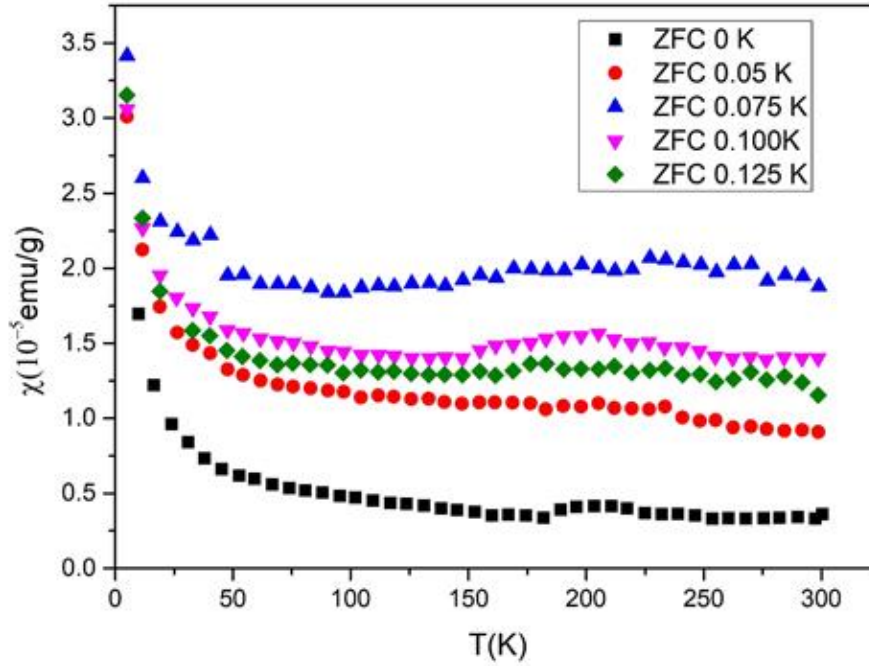
Şekil 4.32.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber yapısında manyetizasyonun manyetik alanla değişimi (M-H) ölçüm sonuçları

20 Oe'te manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi ise ZFC (Zero Field Cooled- Sıfır alan soğutmalı) olarak ölçülmüş olup, tüm örnekler için Şekil 4.34'te verilmiştir. Tüm katkılı örnekler benzer davranış göstermekle birlikte, 50 K sıcaklığın altında keskin bir şekilde düşüş görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda, fiber örneklerin manyetizasyon

değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı ise nispeten zayıftır. Ayrıca katkıli numunelerin manyetizasyon değerleri, saf olana göre daha yüksek olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.33.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber yapısında tüm katkıli örnekler için manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi



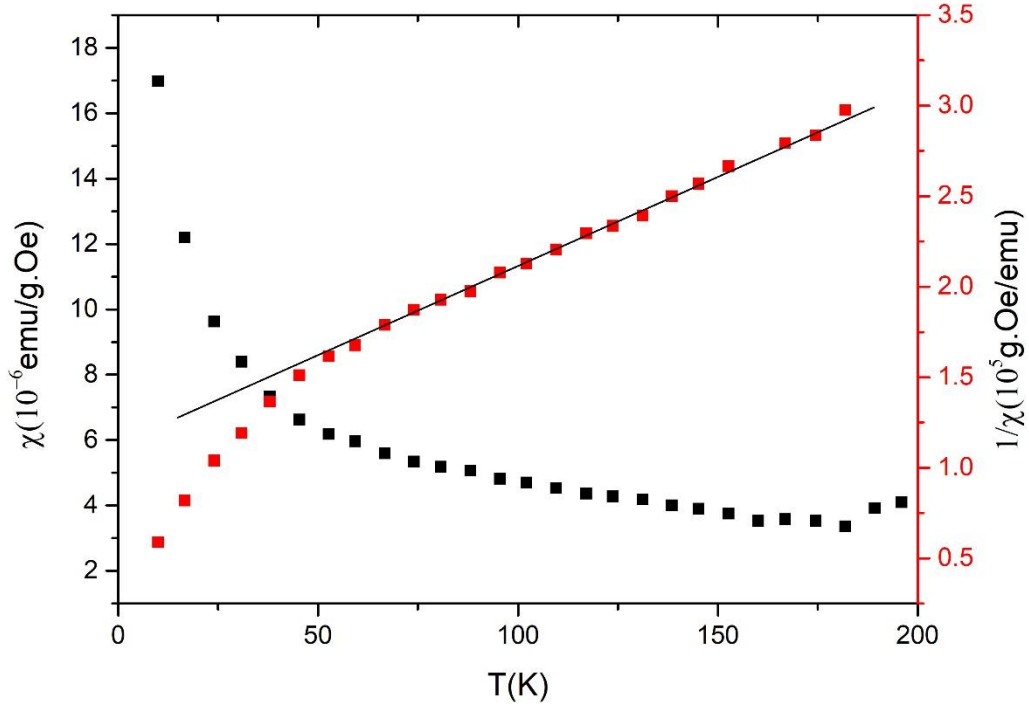
Şekil 4.34.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber yapısında ZFC (Zero Field Cooled- Sıfır alan soğutmalı) duygunluğun ( $\chi$ ) sıcaklıkla değişimi

Yüksek sıcaklık bölgesinde eğriler, Curie-Weiss yasası tarafından tanımlanan tipik bir davranış sergiler:

$$\frac{1}{\chi_{DC}} = \frac{H}{M} = \frac{T-\theta}{C} \quad (17)$$

Burada  $\theta$  ve  $C$  sırasıyla Curie-Weiss sıcaklığı ve Curie sabitidir. Bu yasaya göre Şekil 4.35'te gösterildiği gibi  $T$ 'ye karşı ters duygunluk grafiği çizilirken eğrilerin yüksek sıcaklık bölgesi düz bir çizgiyle birleştirilmiş ve eğrilerin eğiminden Curie sabiti elde edilmiştir. Ek olarak, eğrinin yüksek  $T$  kısmındaki,  $1/\chi \rightarrow 0$  ekstrapolasyonlarından negatif paraanyetik Curie sıcaklığı elde edilmiştir. Bu davranış, yüksek sıcaklıktaki paramanyetik rejimin antiferromanyetik dalgalanmalara baskın olduğunu açıkça göstermektedir.





Şekil 4.35.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  saf örnek için 5-200 K sıcaklıkları arasında sıcaklığa bağlı duygunluk ( $\chi$ ) ve ters duygunluk ( $1/\chi$ ) ölçümleri

Her bir bileşik için etkin manyetik moment,  $\mu_{eff}$  aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\mu_{eff} = \left[ \frac{3k_B C M_w}{N} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Denklemden  $k_B$ ,  $C$ ,  $M_w$  ve  $N$  sırasıyla Boltmann sabiti ( $1.38 \times 10^{-16}$  erg/K), Curie sabiti, bileşik moleküler ağırlığı ve Avogadro sayısına ( $6.02 \times 10^{23}$  atom/mol) karşılık gelmektedir. Şekil 4.35'tekine benzer olarak tüm katkılı örneklerin sıcaklığa bağlı ters duygunluk ölçümlerinden hesaplanan Curie-Weiss sıcaklığı ( $\theta$ ), Curie sabiti ( $C$ ) ve manyetik moment değerleri ( $\mu_{eff}$ ) Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  fiber örnekler için Curie-Weiss sıcaklığı ( $\theta$ ), Curie sabiti (C)

ve manyetik moment değerleri ( $\mu_{\text{eff}}$ )

Örnek	Curie-Weiss Sıcaklığı $\theta$ (K)	Curie sabiti C ( $\text{emu K/g}) \times 10^{-6}$	Etki moment $\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{B}$ )
0 K	-73,67	4,7422	0,1513
0.05 K	-26,26	8,3649	0,2010
0.075 K	-5,22	12,7464	0,2481
0.100 K	-10,94	9,1598	0,2102
0.125K	-18,29	8,53	0,2866

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2-x}\text{K}_x\text{Co}_2\text{O}_y$  ( $x = 0; 0,05; 0,075; 0,10$  ve  $0,125$ ) bulk, as grown ve fiber örnekler sırasıyla katı hal reaksiyonu, ilaveten LFZ uygulaması ve ilaveten sinterleme işlemi ile hazırlanmıştır. XRD grafiklerinde gözlemlenen piklerin büyük kısmının üretim yönteminden ve K katkısından bağımsız olarak  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  termoelektrik fazına karşılık geldiği belirlenmiştir. SEM-EDS analizleri sonucunda, K katkısının bulk örneklerde gözeneklilik miktarını ve Co oksit ikincil fazı azalttığı ve fiber örneklerde ise tanecik yönelimini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bu yapısal ve mikro yapısal değişiklikler, üretim yöntemine bakılmaksızın K katkılı örneklerde, katkısız örneklerle kıyaslandığında daha düşük olan elektriksel özdirenç değerleriyle sonuçlanmıştır. Öte yandan, Seebeck katsayısı değerleri elektriksel özdirenç değerleriyle uyumludur ve K katkılı olanlara kıyasla katkısız numunelerdeki  $\text{Co}^{+4}$  konsantrasyonunun azalmasına bağlı olduğu gösterilmiştir. PF kullanılarak değerlendirilen en iyi termoelektrik performanslar, en iyi yoğunluk, tanecik yönelimi, ikincil faz içeriği ve yük taşıyıcı konsantrasyonu kombinasyonunu gösteren sonuçlar fiber örneklerde elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- A.F. Ioffe, 'Physics Of Semiconductores' (1960) Academic Press Inc.
- A.F. Ioffe, 'Semiconductor Thermoelements And Thermoelectric Cooling' (1957) Infosearch Limited.
- A. I. Klyndyuk, N. S. Krasutskaya, A. A. Khort, Synthesis and Properties of Ceramics Based on a Layered Bismuth Calcium Cobaltite, *Inorg. Mater.* 54 (2018) 509–514.
- Betty, E, “Conversion of Waste Heat To Electricity”, *Albanian Journalism* (2015), Mart 11
- Bosman, A. J., Daal, H. J. V., Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides, *Adv. Phys.* 19 (1970) 1–117.
- Constantinescu, G., Madre, M. A., Torres, M. A., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2014). *Cerámica y Vidrio* Processing effects on the thermoelectric properties. 53, 207–212.
- Constantinescu, G., Rasekh, S., Torres, M. A., Madre, M. A., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2013). Enhancement of the high-temperature thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  ceramics. *Scripta Materialia*, 68(1), 75–78.
- Çetin Karakaya, G., Özçelik, B., Nane, O., Sotelo, A., Rasekh, S., Torres, M. A., & Madre, M. A. (2018). Improvement of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  thermoelectric performances by Na doping. *Journal of Electroceramics*, 40(1), 11–15.
- Çetin Karakaya, G., Özçelik, B., Torres, M. A., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2017). Effects of K substitution on thermoelectric and magnetic properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(17), 12652–12659.
- Çetin, G., Özçelik, B., Gürsul, M., Madre, M. A., Sotelo, A., Adachi, S., & Takano, Y. (2020). Drastic modification of low temperature thermoelectric properties of Na-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramics prepared via laser floating zone technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(18), 15558–15564.
- Çetin, Gizem, Özçelik, B., Gürsul, M., Torres, M. A., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2020). Effect of annealing and potassium substitution on the thermoelectric and magnetic properties of directionally grown  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramics. *Boletín de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 59(3), 121–128.
- D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, J.G. Noudem. 'Texture, Mechanical And Thermoelectric Properties Of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics', *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 472.
- D.M. Rowe, C.M. Bhandari, 'Modern Thermoelectrics' (1983) Reston Publishing Company.
- D.M. Rowe. in Book 'Handbook Of Thermoelectrics', (2006) CRC Press LLC, Chapter 1.
- Diez, J. C., Rasekh, S., Constantinescu, G., Madre, M. A., Torres, M. A., & Sotelo, A. (2012). Effect of annealing on the thermoelectric properties of directionally grown  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  ceramics. *Ceramics International*, 38(7), 5419–5424.

- Diez, J. C., Rasekh, S., Constantinescu, G., Torres, M. A., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2013). Effect of Ag additions on the  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  thermoelectric properties. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(2), 93–97.
- Diez, J. C., Rasekh, S., Madre, M. A., Guilmeau, E., Marinel, S., & Sotelo, A. (2010). Improved thermoelectric properties of Bi-M-Co-O (M = Sr, Ca) misfit compounds by laser directional solidification. *Journal of Electronic Materials*, 39(9), 1601–1605.
- E. Altenkirch. 'Elektrothermische Kälteerzeugung Und Reversible Elektrische Heizung', *Phys. Z.* 12 (1911) 920.
- E. Altenkirch. 'Über Den Nutzeffekt Der Thermosäule', *Phys. Z.* 10 (1909) 560.
- E. Velmre. 'Thomas Johann Seebeck (1770–1831)', *Proc. Est. Acad. Sci. (Eng.)* 13 (2007) 276.
- E. Guilmeau, M. Mikami, R. Funahashi, D. Chateigner, Synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$  layered cobaltites, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 1002–1008.
- F. Li, J.-F. Li. 'Effect Of Ni Substitution On Electrical And Thermoelectric Properties Of  $\text{LaCoO}_3$  Ceramics', *Ceram. Int.* 37 (2011) 105.
- Ferreira, N. M., Rasekh, S., Costa, F. M., Madre, M. A., Sotelo, A., Diez, J. C., & Torres, M. A. (2012). New method to improve the grain alignment and performance of thermoelectric ceramics. *Materials Letters*, 83, 144–147.
- Flahaut, D., Allouche, J., Sotelo, A., Rasekh, S., Torres, M. A., Madre, M. A., & Diez, J. C. (2016). Role of Ag in textured-annealed  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  thermoelectric ceramic. *Acta Materialia*, 102, 273–283.
- Goldsmid, H. J., 2016. *Introduction To Thermoelectricity*, Springer, 242
- H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A.-C. Masset, M. Herveieu, C. Michel, B. Raveau. 'A Bismuth Cobaltite With An Intrinsically Modulated Misfit Layer Structure:  $\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_{22}\text{CoO}_{21.8}$ ', *C. R. Acad. Sci. Chem.* 2 (1999) 409.
- H.J. Goldsmid, R.W. Douglas. 'The Use Of Semiconductors In Thermoelectric Refrigeration', *Br. J. Appl. Phys.* 5 (1954) 386.
- H.J. Goldsmid. in Book 'Introduction to Thermoelectricity', (2010) Springer Series in Materials Science, Chapter 10.
- Hira, U., Pryds, N., Sher, F., Thermoelectric Properties of Dual Doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ -Based Ceramics, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 4618–4626.
- I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. 'Large Thermoelectric Power In  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  Single Crystals', *Phys. Rev. B* 56 (1997) R12685.
- I.B. Cadoff, E. Miller, 'Thermoelectric Materials And Devices' (1960) Reinhold Publishing Cooperation.
- J. Liu, C.L. Wang, W.B. Su, H.C. Wang, J.C. Li, J.L. Zhang, L.M. Mei. 'Thermoelectric Properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$  Ceramics', *J. Alloys Compd.* 492 (2010) L54.

- J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller. 'Electronic and Electrochemical Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$  Cathode', *Solid State Ion.* 9-10 (1983) 431.
- J.C. Peltier. 'Nouvelles Expériences Sur La Caloricité Des Courants Électriques', *Ann. Chim. Phys.* LVI (1834) 371.
- J.C. Zheng. "Recent Advances On Thermoelectric Materials", *Front. Phys. China* 3 (2008) 269
- Kahraman, F., Diez, J. C., Rasekh, S., Madre, M. A., Torres, M. A., & Sotelo, A. (2015). The effect of environmental conditions on the mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  textured rods. *Ceramics International*, 41(5), 6358–6363.
- Kahraman, F., Sotelo, A., Madre, M. A., Rasekh, S., Torres, M. A., & Diez, J. C. (2015). Mechanical and thermoelectric environmental evolution properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  ceramics textured by laser floating zone technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1461–1465.
- Karakaya, G. Ç., Özçelik, B., Torres, M. A., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2018). Effect of Na-doping on thermoelectric and magnetic performances of textured  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(2), 515–520.
- Kuznetsov, V. L., Kuznetsova, L. A., Kaliazin, A. E., Rowe, D. M., 2000. *J. Appl. Phys.*, 87, 7871
- L. H. Yin, R. Ang, L. J. Li, B. C. Zhao, Y. K. Fu, X. B. Zhu, Z. R. Yang, W. H. Song, Y. P. Sun, Thermoelectric properties of sol–gel derived cobaltite  $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_2\text{O}_y$ , *Physica B* 406 (2011) 2914–2918
- L.P. Williams. 'Ampère's Electrodynamical Molecular Model', *Contemp. Phys.* 4 (1962) 113.
- M. Telkes. 'The Efficiency Of Thermoelectric Generators. I.', *J. Appl. Phys.* 18 (1947) 1116.
- M. Yasukawa, T. Kono. 'Preparation Of Dense  $\text{BaPbO}_3$  Based Ceramics By A Coprecipitation and Their Thermoelectric Properties', *J. Alloys Compd.* 426 (2006) 420.
- M.V. Vedernikov, E.K. Jordanishvili, 'A.F.Ioffe And Origin Of Modern Semiconductor Thermoelectric Energy Conversion', 17th ICT, IEEE, (1998) 37
- Madre, M. A., Rasekh, S., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2010). New solution method to produce high performance thermoelectric ceramics: A case study of Bi-Sr-Co-O. *Materials Letters*, 64(23), 2566–2568.
- Madre, M. A., Torres, M. A., Rasekh, S., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2012). Improvement of thermoelectric performances of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  textured materials by Pb addition using a polymer solution method. *Materials Letters*, 76, 5–7.
- Mohamed Hamid Elsheikh ve ark. "A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 337–355

- Özçelik, B., Çetin, G., Sotelo, A., & Madre, M. A. (2019). Investigation of Rb substitution on the thermoelectric parameters of BSCO Ceramic Materials. *Journal of Investigations on Engineering & Technology* Volume 2, Issue 2, 26.12. 2019
- Özçelik, B., Çetin, G., Gürsul, M., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2020). A study on thermoelectric performance and magnetic properties of Ti-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$  ceramic materials. *Materials Chemistry and Physics*, 256 (June), 2–9.
- Özçelik, B., Çetin, G., Gürsul, M., Madre, M. A., Sotelo, A., Adachi, S., & Takano, Y. (2019). Low temperature thermoelectric properties of K-substituted  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramics prepared via laser floating zone technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(10), 3082–3087.
- Özçelik, B., Çetin, G., Gürsul, M., Özçelik, C., Torres, M. A., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2020). Increase of electric performances in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Co}_2\text{O}_{8+\delta}$  laser grown ceramics induced by annealing. *Solid State Sciences*, 108, 106435
- Özçelik, B., Gürsul, M., Çetin, G., Özçelik, C., Torres, M. A., Madre, M. A., & Sotelo, A. (2021). Detail investigation of thermoelectric performance and magnetic properties of Cs-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ceramic materials. *SN Applied Sciences*, 3(1) article number-14.
- Prasoetsopha, N., Pinitsoontorn, S., Kamwanna, T., Amornkitbamrung, V., Kurosaki, K., Ohishi, Y., Muta, H., Yamanaka, S., The effect of Cr substitution on the structure and properties of misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9+\delta}$  thermoelectric oxides, *J. Alloy. Compd.* 588 (2014) 199–205.
- P.H. Egli, 'Thermoelectricity' (1960) John Wiley & Sons.
- R. Funahashi, I. Matsubara. 'Thermoelectric Properties Of Pb- And Ca-doped  $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4)_x\text{CoO}_2$  Whiskers', *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 362.
- R.R. Heikes, R.W. Ur, 'Thermoelectricity: Science And Engineering ' (1961) Interscience Publishers.
- Rasekh S, M. A. Madre, A. Sotelo, E. Guilmeau, S. Marinel, J. C. Diez, Effect of synthetic methods on the thermoelectrical properties of textured  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  ceramics, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 49, 89–94 (2010).
- Rasekh S, G. Constantinescu, M. A. Madre, M. A. Torres, J. C. Diez, A. Sotelo, Processing effects on the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  ceramics, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 53 (2014) 207–212.
- Rasekh, S., Constantinescu, G., Torres, M. A., Madre, M. A., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2012). Growth rate effect on microstructure and thermoelectric properties of melt grown  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  textured ceramics. *Advances in Applied Ceramics*, 111(8), 490–494.
- Rasekh, S., Costa, F. M., Ferreira, N. M., Torres, M. A., Madre, M. A., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2015). Use of laser technology to produce high thermoelectric performances in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ , *Materials and Design*, 75, 143–148.



- Rasekh, S., Ferreira, N. M., Costa, F. M., Constantinescu, G., Madre, M. A., Torres, M. A., Diez, J. C., & Sotelo, A. (2014). Development of a new thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x + \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  composite. *Scripta Materialia*, 80, 1–4.
- Rasekh. S. Doktora Tezi, 2016, ICMA, Zaragoza Üniversitesi
- S. Datta, 'Quantum Transport Atom To Transistor' (2005) Cambridge University Press.
- S. Savovic, J. Caldwell. 'Numerical solution of Stefan problem with time- dependent boundary conditions by variable space grid method', *Therm. Sci.* 13 (2009) 165.
- S.B. Riffat, X. Ma. 'Thermoelectrics: A Review Of Present And Potential Applications', *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 913.
- Sotelo, A., Guilmeau, E., Rasekh, S. H., Madre, M. A., Marinel, S., & Diez, J. C. (2010). Enhancement of the thermoelectric properties of directionally grown Bi-Ca-Co-O through Pb for Bi substitution. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(8), 1815–1820.
- Sotelo, A., Rasekh, S., Constantinescu, G., Torres, M. A., Madre, M. A., & Diez, J. C. (2013). Improvement of textured  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  thermoelectric performances by metallic Ag additions. *Ceramics International*, 39(2), 1597–1602.
- Sotelo, A., Rasekh, S., Guilmeau, E., Madre, M. A., Torres, M. A., Marinel, S., & Diez, J. C. (2011). Improved thermoelectric properties in directionally grown  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$  ceramics by Pb for Bi substitution. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2537–2542
- Sotelo, A., Rasekh, S., Madre, M. A., Guilmeau, E., Marinel, S., & Diez, J. C. (2011). Solution-based synthesis routes to thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 31(9), 1763–1769.
- Sotelo, A., Torres, M. A., Constantinescu, G., Rasekh, S., Diez, J. C., & Madre, M. A. (2012). Effect of Ag addition on the mechanical and thermoelectric performances of annealed  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  textured ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(14), 3745–3751.
- T.J. Seebeck. 'Magnetic Polarization Of Metals And Minerals', *Abhandlungen der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften* (1822) 265.
- T.M. Tritt, M.A. Subramanian. 'Thermoelectric Materials, Phenomena, And Applications: A Bird's Eye View', *Mater. Res. Bull.* 31 (2006) 188.
- Torres, M. A., Sotelo, A., Rasekh, S., Serrano, I., Constantinescu, G., Madre, M. A., & Diez, J. C. (2012). Improvement of thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  through solution synthetic methods. *Boletín de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 51(1), 1–6.
- Uher, C., 2001. In *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, San Diego, 139

W. Thomson. 'On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr Joule's equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault's Observations on Steam', Philos. Mag. IV (1852) 8.

Wang YF, Lee KH, Ohta H, Koumoto K. "Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal-doped SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) ceramics." Ceram Int. 2008; 34: 849–52.

W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, Thermopower in cobalt oxides, Phys. Rev. B. 62 (2000) 6869–6872.]

Rigaku (<https://www.rigaku.com/products/xrd/miniflex>)

Microscopy-News (<https://microscopy-news.com/products/electron-microscopes/carl-zeiss-merlin-field-emission-scanning-electron-microscope/>)

Linseis (<https://www.linseis.com/en/products/thermoelectrics/lsr-3/>).

Qd-Europe (<https://qd-europe.com/de/en/product/physical-property-measurements-in-a-cryogen-free-system-ppms-dynacool/>).

## DİZİN

---

### A

As grown · 51, 56, 57, 58, 59, 74

---

### B

Bulk · 17, 22, 24, 31, 34, 35, 36,  
38, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48,  
49, 74

---

### C

Curie-Weiss · 71, 72, 73  
Curie Sabiti · 71, 72, 73

---

### E

EDS · 27, 39, 43, 46, 50, 54, 59,  
62  
Elektriksel Özdiren. · 29, 34, 35,  
36, 37, 40, 47, 48, 54, 55, 57,  
62, 63, 65  
Etkin Manyetik Moment · 37, 72

---

### F

Fotovoltaik Pil · 3  
Fiber · 24, 35, 39, 49, 55, 56, 58,  
59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66,  
68, 69, 70, 71, 72, 73, 74

---

### K

Klatrat · 18, 19  
Kristal Yapı · 11, 16, 20, 26, 27,  
47, 58, 63  
Koshibae · 64, 69

---

### L

LFZ · 21, 22, 23, 55  
Lotgering Faktör · 68

---

### M

Misfit · 19, 20, 31, 32

---

### P

Peltier · 5, 6, 12, 13, 14  
PPMS · 30

---

### R

Referans · 5, 18  
resim · 2, 4, 20, 21, 28, 47  
Resimle · 27  
Resimlemelerin Açıklamaları · 21

---

### S

Seebeck · 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,  
11, 12, 14, 15, 16, 29, 47, 48,  
56, 57, 63, 64, 65  
Skutterudit · 5, 18  
SEM · 21, 27, 28, 29, 31, 43, 50,  
51, 53, 54, 55, 59, 60, 61, 62

---

### T

Termoelektrik Olay · 1, 6, 7  
Termoelektrik Jeneratör · 2, 3, 6,  
8, 11, 12  
Thomson · 6, 14

---

### X

XRD · 21, 25, 26, 38, 39, 58, 68,  
74



# TEKNOVERSITE

