

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ve Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> İÇERİKLİ BİLEŞİKLERİN  
TERMOELEKTRİK, YAPISAL ve MİKROYAPISAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Emek MÖRÖYDOR DERUN

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi** : 30 Haziran 2005  
**Tez Danışmanı** : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN (YTÜ)  
**Jüri Üyeleri** : Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)  
: Prof. Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)  
: Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (MÜ)  
: Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)

**İSTANBUL, 2005**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	vi
KISALTIMA LİSTESİ .....	vii
ŞEKİL LİSTESİ .....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	3
3. YARI İLETKENLER .....	7
3.1 Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler .....	8
3.2 Yarıiletkenlerin Mekanizması .....	10
3.3 Özden Yarıiletkenler.....	11
3.4 Katkılı İletkenler.....	12
3.5 Bandlar ve Enerji Düzeyleri Arası Elektronların Geçişleri .....	13
3.6 Yarı İletken Alaşımların Üretiminde Kullanılan Yöntemler .....	15
3.6.1 Flaş Buharlaştırma .....	15
3.6.2 Döküm Yöntemi .....	16
4. TERMOELEKTRİK MALZEMELER .....	18
4.1 Termoelektrik Malzemelerin Özellikleri .....	18
4.2 Termoelektrik Malzemelerin Çalışma Prensibi .....	20
4.2.1 Seebeck Etkisi.....	20
4.2.2 Peltier Etkisi .....	21
4.2.3 Thompson Etkisi.....	22
4.3 Termoelektrik Parametrelerin Ölçümü .....	22
4.3.1 Elektriksel iletkenlik.....	22
4.3.2 Isıl İletkenlik.....	23
4.3.2.1 Statik Yöntemler .....	23
4.3.2.2 Dinamik Yöntemler .....	23
4.4 Düşük Güç Üretiminde Kaynak Olarak Termoelektrik Jeneratörler .....	26
4.4.1 Genel Cihaz Tasarımları .....	27
4.5 Termoelementlerde Oluşan Enerji Prosesleri .....	28

4.6	Termoelektrik Malzemelerle İlgili Uygulamalar.....	29
4.6.1	Soğutucuların Çalışma Prensipleri .....	30
4.6.2	Termoelektrik Jeneratörler.....	32
4.6.3	Termoelektrik Soğutucular .....	33
4.6.3.1	Termoelektrik Soğutucuların Avantajları.....	34
4.6.4	Termoelektrik Modüllerin Kullanım Alanları .....	35
5.	YARI İLETKEN ALAŞIMLARIN ÖTEKTİK YAPISININ İNCELENMESİ.....	37
5.1	Sıvı-Sıvı ve Katı-Katı Dengelerin Faz Diyagramları .....	40
5.1.1	Soğuma Eğrilerinden Faz Diyagramlarına Geçiş .....	40
5.1.2	Katı Çözelti Oluşumu .....	41
5.1.3	Ötektik Dönüşüm.....	42
5.1.4	Distektik Dönüşüm: Kongruent Erime .....	42
5.1.5	Peritektik Dönüşüm .....	42
5.1.6	Kimyasal Bileşikli Peritektik Dönüşüm: Inkongruent Erime.....	42
5.1.7	Monotektik Dönüşüm .....	42
5.1.8	Ötektoid Dönüşüm.....	43
5.2	Halojen Bizmut, Antimuan ve Tellür'ün Fiziko-kimyasal Özellikleri.....	43
5.2.1	Genel Noktalar.....	44
5.2.2	Faz Sistemlerinin Durum Diyagramları .....	45
5.3	Katmanlar Arası Bağlantı .....	48
5.4	Katı Çözeltiler.....	49
5.5	Tellür ve Bizmut Kaynaklı Katı Çözeltilerinin Mono Kristallerinin Yapısal Hataları .....	53
5.6	Tellür ve Bizmut Kaynaklı Katı Çözeltilerinin Termoelektriksel Özellikleri.....	54
5.7	Halojen Bi ve Sb nin T=350-600 K'de Termoelektrik Verimi .....	55
5.8	300 K'den Düşük Sıcaklıklardaki Uygulamalarda Termoelektrik Materyallerin Seçimi .....	57
5.9	Gelişme Özellikleri ve Faz Aralığı Üzerindeki Etkileri .....	59
5.10	Katı Hal Yapılı Ötektik Kompozisyon .....	62
5.11	Yarı-İletken, Metal ve Yarı-Metal Sistemlerin Analizi.....	63
5.11.1	Yarı-İletken, Metal ve Yarı-Metal Sistemlerin Fiziko-Kimyasal Özellikleri.....	63
5.12	$A^V_2B^{VI}_3$ , $A^{IV}_2B^{IV}_3$ Katı Çözeltileri ve Ötektik Alaşımlara Dayalı Termoelektrik Materyallerin Geliştirilmesi.....	66
5.12.1	Düşük Sıcaklıklarda (300-550 K) Termoelektrik Alaşımların Özellikleri.....	67
5.12.2	Bi-Nd-Sb Sisteminin Mikro Yapısı .....	69
5.12.3	Halkogenit PbSb ve NiSb Katı Çözeltilerinin Elektriksel Özellikleri.....	70
5.12.4	Düşük Sıcaklıklarda Eriyen Ötektik Bizmutun Elektro-Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	71
5.12.5	Bi-Te (Se, Sn, Pb, Cd) Ötektik Sistemlerinin Mekanik Özellikleri.....	74
5.12.6	PbTe(Se,S)-Sb, PbTe(Se,S), SbTe-NiSb ve GeTe-Co <sub>2</sub> Ge'nin Mekanik ve Isısal Özellikleri .....	75
5.13	Düşük Sıcaklık ve Orta Sıcaklıklarda Termoelementlerin Birleştirilmesi için Ötektik Uygulamalar.....	75
5.13.1	Lehimleme Yöntemi Uygulanmış Alanların Düşük Sıcaklıklarda Yarı iletken Geçişler ve Geliştirilmesi .....	75
5.13.2	Doğrudan Kristalizasyon Yöntemi ile Alınan Termoelement Geçiş Alanlarının Araştırılması .....	76

6.	TERMOELEKTİRİK ALAŞIMLARIN ELDE EDİLMESİ İÇİN ÇOK İYİ SAFLAŞTIRILMIŞ BİLEŞENLERİN (Bi,Te,Se ve Sb) ÜRETİMİ .....	78
6.1	Termoelektrik Alaşımların Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmaların Genel Nitelikleri .....	78
6.2	Yüksek Termoelektrik Verim .....	79
6.3	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -SbTe <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Katı Çözeltilerinin Yapılarının İncelenmesi.....	83
6.4	Bi ve Sb Halkogenitlerde Yapısal Hatalar ve Katışık Maddeler .....	84
6.5	Bizmut Tellür Katkı Maddesi ve Bunun Katı Çözeltileri.....	85
6.6	Bi ve Sb halkogenitlerinde Halojenler.....	85
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	86
7.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yarı İletken Elementlerin ve Alaşımların Genel Özellikleri .....	86
7.1.1	Bizmut .....	86
7.1.2	Selenyum .....	87
7.1.3	Tellür .....	88
7.1.4	Antimuan .....	89
7.1.5	Kadmiyum .....	90
7.1.6	Neodyum .....	91
7.1.7	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Alaşımı .....	91
7.1.8	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Alaşımı .....	92
7.1.9	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Alaşım .....	92
7.2	Üretim Yöntemleri.....	93
7.3	Materyal Sentezi .....	93
7.4	Kristal Oluşum Oranının Anizotropik Özelliği .....	94
7.5	Eritilmiş Maddede Kristalizasyon.....	94
7.6	Toz Metalürjisi Yöntemi ile Alaşım Üretimi .....	95
7.7	Heterojenitelerin Konsantrasyonu .....	95
7.8	Mikro Heterojeniteler .....	96
7.9	Tane Oryantasyon Bozukluğunun Termoelektrik Özellikler Üzerindeki Etkisi ...	97
7.10	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ,Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ,Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Bileşikleri ve Oluşturdukları Katı Çözeltilerin Isıl ve Termoelektrik Özellikleri .....	97
7.10.1	Isıl Özellikleri .....	97
7.11	Katı Çözeltilerin Isıl İletkenliği.....	99
7.12	Termoelektrik Etkinlik .....	99
7.13	Termoelektrik Materyaller.....	99
7.14	Termoelektrik Materyallerin Arıtılmış Bileşenlerinin Üretim İşlemi .....	101
7.15	Saflaştırma İşlemi ve Gerekli Cam veya Kuvars Tüplerin Hazırlanması.....	101
7.16	Temizleme işlemi .....	101
7.17	Tellürün Süblimleştirilmesi .....	102
7.18	Tellürün Ön Eritilmesi.....	102
7.19	Kristalleşme İşleminin Takip Ettiği Alaşım Sentezi için Ön Bileşenlerin Hazırlanması.....	103
7.20	Kristalleşme İşlemiyle Gerçekleştirilen Alaşım Sentezi .....	105
7.21	Üretilen Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskopu Görüntüleri.....	107
7.22	Üretilen Alaşımların Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri Cihazıyla Yapılan Analizleri .....	117
7.23	Üretilen Alaşımların X-Işınları Difraktometre Cihazıyla Yapılan Analizleri.....	123

7.24	Üretilen Alaşımardan Termoelementer Bataryanın Hazırlanması .....	135
7.25	Üretilen Termoelementer Bataryanın Termoelektriksel Ölçümleri.....	137
7.26	Üretilen Bataryanın Maliyet Hesapları.....	143
8.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	145
KAYNAKLAR.....		149
ÖZGEÇMİŞ.....		153

## SİMGE LİSTESİ

$A$	Arrhenius sabiti
$Dt/dx$	Sıcaklık gradyanı
$E$	Aktivasyon enerjisi
$E_g$	Yarıiletkenin yasak band genişliği
$E_v$	Valans bandının maksimum enerjisi
$E_c$	İletim bandının minimum enerjisi
$F$	Elektriksel kuvvet
$I$	Akım
$k$	Boltzman sabiti
$K$	Isı iletkenliği
$K_p$	Kafes bağı termal iletkenliği
$N_a$	Akseptörlerin konsantrasyonları
$N_d$	Donörlerin konsantrasyonları
$P$	Peltier etkisi
$q_o$	Soğutma verimi
$Q_c$	Soğutma etkisi
$Q_h$	Isıtma etkisi
$Q_n$	Peltier ısısı
$R$	Direnç
$S$	Seebeck etkisi
$T$	Thompson etkisi
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$W_p$	Isı direnci
$v$	Kristal büyüme hızı
$V$	Gerilim
$U$	Elektronun enerjisi
$Z$	Termoelektrik verim
$ZT$	Maksimum termoelektrik verim
$\alpha$	Termoelektriksel iletkenlik
$\sigma$	Elektriksel iletkenlik
$\rho$	Özdirenç

## KISALTMA LİSTESİ

DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
FTE	Termal Genleşme Faktörü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SM-SC	Yarı metal –Yarı iletken
TE	Termoelektrik
TEB	Termoelektrik Batarya
TEJ	Termoelektrik jeneratör
TG	Termogravimetri
XRD	X-Işınları Difraktometresi

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Termoelektrik çift .....	4
Şekil 3.1	Enerji band diyagramı a)Yalıtkan; b, c) Yarıiletken .....	10
Şekil 3.2	Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi a)T=0, b)T>0.....	11
Şekil 4.1	Yarıiletkenler üzerine seebeck etkisi .....	20
Şekil 4.2	Yarıiletkenler üzerine peltier etkisi .....	21
Şekil 4.3	Isıl iletkenliğin ölçümü için Bowers tarafından kullanılan karşılaştırma yöntemi	24
Şekil 4.4	Isıl iletkenliği ölçmek için Ioffe tarafından kullanılan dinamik yöntem .....	25
Şekil 4.5	Basit termoelektrik çift .....	26
Şekil 4.6	p-tipi ve n-tipi termoçiftinden oluşan termoelektrik modül .....	27
Şekil 4.7	Termoelementi oluşturan kısımlar .....	28
Şekil 4.8	n- ve p-tipi termoelektrik malzeme modülü .....	30
Şekil 4.9	Termoelektrik jeneratör gösterimi .....	32
Şekil 4.10	Termoelektrik soğutma ünitesinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 5.1	Soğuma eğrilerinden sıcaklık-bileşim faz diyagramlarına geçiş .....	40
Şekil 5.2	İki bileşenli karışımlarda katı-sıvı ve sıvı-sıvı dengelerini gösteren tipik fazla diyagramları.....	41
Şekil 5.3	Monotektik ve ötektik dönüşümlerin gözlemlendiği iki bileşenli karışımların sabit basınçta şematik olarak çizilen olası sıcaklık-bileşim diyagramları .....	43
Şekil 5.4	Ötektik sistemlerin faz diyagramları .....	45
Şekil 5.5	İkili sistemlerin ötektik faz diyagramları.....	46
Şekil 5.6	Yarı iletken metallerin faz diyagramları a)Normal Ötektik b)Alaşımli Ötektik	47
Şekil 5.7	a)Koogüent birbiri üzerine düşen noktalar b)Nonkoogüent birbiri üzerine düşmeyen noktalar .....	50
Şekil 5.8	Alaşımın yerleşim durumları .....	50
Şekil 5.9	Bir fazlı homojen erintinin bozulması .....	51
Şekil 5.10	(a) Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 'ün faz diyagramı (b)Elektrik geçirgenlik .....	51
Şekil 5.11	(a)Cu-Ni'in faz diyagramı b)Bi-Sb'nin faz diyagramı c)Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 'ün faz diyagramı .....	52
Şekil 5.12	PbS-NiSb ötektik sistemin fazların oluşma düzlemine dik bir düzlemdeki sınır faz aralığı devresi .....	61
Şekil 5.13	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S <sub>0,21</sub> termomateryalinin elektrik parametresinin sıcaklığa olan bağımlılığı.....	67
Şekil 5.14	p-tipi materyal olarak Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 'e 0,01 % ağırlık nispetinde Pb ilave edilerek kullanılmasıyla termoelektrik parametrelerin sıcaklıkla ilişkisi.....	68
Şekil 5.15	Bi-Te, Bi-Se, Bi-Sn ve Bi-Sb ötektik alaşımların $\sigma$ -sıcaklık bağımlılığı .....	72
Şekil 5.16	Bi-Te, Bi-Se, Bi-Sn ve Bi-Sb ötektik alaşımların K-sıcaklık bağımlılığı .....	73
Şekil 6.1	Bizmut tellürün yapısı .....	82
Şekil 6.2	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> kristalinin tabakalı yapısı .....	83
Şekil 7.1	Bizmut elementi.....	86
Şekil 7.2	Selenyum elementi .....	87
Şekil 7.3	Tellür elementi.....	88
Şekil 7.4	Antimuan elementi .....	89
Şekil 7.5	Kadmiyum elementi .....	90
Şekil 7.6	Tellür-Bizmut bileşiklerinin yatay ve dikey düzlem kesitlerinin ısıl iletkenliği ile değişim .....	98
Şekil 7.7	Alaşım üretimi için vakum sistemleri.....	104
Şekil 7.8	Alaşım üretiminde kullanılan boru tipi hareketli fırın.....	104



Şekil 7.9	Alaşım üretiminde kullanılan kristal büyütme sistemi .....	105
Şekil 7.10	Kristal büyütme sisteminde üretilen alaşım örneği .....	106
Şekil 7.11	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ alaşımının SEM görüntüsü .....	107
Şekil 7.12	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %4 Te alaşımının SEM görüntüsü.....	108
Şekil 7.13	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd alaşımının SEM görüntüsü.....	109
Şekil 7.14	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının SEM görüntüsü .....	110
Şekil 7.15	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd + %4 Te alaşımının SEM görüntüsü..	111
Şekil 7.16	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd + %2,5 Te alaşımının SEM görüntüsü..	112
Şekil 7.17	$Bi_2Te_3$ alaşımının SEM görüntüsü .....	113
Şekil 7.18	$Bi_2Te_3$ + %0,1 Cd alaşımının SEM görüntüsü.....	114
Şekil 7.19	%96 mol $Bi_2Te_3$ + %4 $Bi_2Se_3$ alaşımının SEM görüntüsü.....	115
Şekil 7.20	%96 mol $Bi_2Te_3$ + %4 $Bi_2Se_3$ + %0,1 Cd alaşımının SEM görüntüsü .....	116
Şekil 7.21	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ alaşımının DTA-TG eğrisi.....	118
Şekil 7.22	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %4 Te alaşımının DTA-TG eğrisi .....	118
Şekil 7.23	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd alaşımının DTA-TG eğrisi.....	119
Şekil 7.24	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının DTA-TG eğrisi.....	119
Şekil 7.25	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd + %4 Te alaşımının DTA-TG eğrisi....	120
Şekil 7.26	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd + %2,5 Te alaşımının DTA-TG eğrisi...	121
Şekil 7.27	$Bi_2Te_3$ alaşımının DTA-TG eğrisi .....	121
Şekil 7.28	$Bi_2Te_3$ + %0,1 Cd alaşımının DTA-TG eğrisi.....	122
Şekil 7.29	%96 mol $Bi_2Te_3$ + %4 $Bi_2Se_3$ alaşımının DTA-TG eğrisi .....	122
Şekil 7.30	%96 mol $Bi_2Te_3$ + %4 $Bi_2Se_3$ + %0,1 Cd alaşımının DTA-TG eğrisi.....	123
Şekil 7.31	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı .....	124
Şekil 7.32	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ +%4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	125
Şekil 7.33	%75 mol $Sb_2Te_3$ + %25 $Bi_2Te_3$ + %0,5 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	126
Şekil 7.34	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ + %0,1 Nd+%4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	127
Şekil 7.35	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd+%4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı .....	128
Şekil 7.36	%75 mol $Sb_2Te_3$ +%25 $Bi_2Te_3$ + %0,5 Nd+%2,5 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	129
Şekil 7.37	$Bi_2Te_3$ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	130
Şekil 7.38	$Bi_2Te_3$ + %0,1 Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram.....	131
Şekil 7.39	%96 $Bi_2Te_3$ + %4 $Bi_2Se_3$ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	132
Şekil 7.40	%96 $Bi_2Te_3$ +%4 $Bi_2Se_3$ +%0,1 Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı....	133
Şekil 7.41	n ve p tipi alaşımların batarya üzerine dizilişi .....	135
Şekil 7.42	Termoelektriksel batarya üretim kalıbı .....	136
Şekil 7.43	Üretilen alaşımların yerleştirildiği bakır bağlantılı kalıp .....	136
Şekil 7.44	Üretilen termoelementer batarya .....	137
Şekil 7.45	Bataryanın gerilime karşı akım (V-I) değerlerine ait grafik.....	142
Şekil 7.46	Bataryanın sıcaklık farkına karşı akım ( $\Delta T$ -I) değerlerine ait grafik .....	142

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 7.1	Bizmut elementinin özellikleri ..... 86
Çizelge 7.2	Selenyum elementinin özellikleri ..... 87
Çizelge 7.3	Tellür elementinin özellikleri ..... 88
Çizelge 7.4	Antimuan elementinin özellikleri ibi ..... 89
Çizelge 7.5	Kadmiyum elementinin özellikleri ..... 90
Çizelge 7.6	Neodyum elementinin özellikleri ..... 91
Çizelge 7.7	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün elektron konfigürasyonu ..... 91
Çizelge 7.8	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'ün elektron konfigürasyonu ..... 92
Çizelge 7.9	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 'ün elektron konfigürasyonu ..... 92
Çizelge 7.10	%75 mol $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 124
Çizelge 7.11	%75 mol $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 125
Çizelge 7.12	%75 mol $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 126
Çizelge 7.13	%75 mol $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,1Nd+%4Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 127
Çizelge 7.14	%75 mol $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15Nd+%4Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 128
Çizelge 7.15	%75 mol $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15Nd+%2,5Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 129
Çizelge 7.16	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 130
Çizelge 7.17	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,1 Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 131
Çizelge 7.18	%96 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%4 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 132
Çizelge 7.19	%96 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%4 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ + %0,1 Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri ..... 133
Çizelge 7.20	Bataryanın termoelektriksel analizi ..... 138
Çizelge 7.21	Üretilen bataryanın elektriksel geçirgenlik katsayısı analizi ..... 141
Çizelge 7.22	p-tipi [%75 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ + %25 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ] alaşımına ait maliyet değerleri ..... 143
Çizelge 7.23	n-tipi [%96 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %4 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ] alaşımına ait maliyet değerleri ..... 144

## ÖNSÖZ

Günümüzde enerji krizini önlemek için yeni elektrik üretim kaynakları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Soğutucularda ozon tabakasına zarar veren gazların kullanımını gerektirmeyecek şekilde bugünün kompresörlerinin yerini alabilecek; elektrik akımı ile materyaller arasından geçerken sistemin sıcaklığını değiştirebilen daha uygun termoelektrik malzemelerin üretimi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Termoelektrik malzemelerden oluşturulan, elektronik bir cihaz görevi gören termoelektrik modüller soğutmayı elektrik jeneratörleri gibi sağlamaktadırlar. Bu cihazlar uygun soğutmayı CFC (Klor-Flor-Karbon) uygulamaksızın ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmeksizin uygulamaktadır. Termoelektrik modül elektrik enerjisini ısıya çevirmede basit bir cihazdır. Modüllerde p-tipi ve n-tipi termoelektrik malzemeler metal elektrotlar arasında seriler halinde bağlanmaktadır.

Bu çalışmada, diğer malzemelere göre daha iyi termoelektrik özelliklere sahip oldukları için  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  yarı iletken alaşımları kristal büyütme yöntemi ile üretilmiş, katkı olarak Nd ve Cd elementleri kullanılmıştır. Elde edilen alaşımların elektriksel, mikro yapısal termoelektriksel ve termal karakterleri incelenerek termoelektriksel batarya oluşturulmuştur. Oluşturulan termoelektriksel bataryanın özellikleri incelenmiştir.

Öğrenim hayatım boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, her türlü olanağı sağlayan, beni yönlendiren, bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren ve beni sürekli destekleyerek iyi bir eğitim almamı ve engin araştırma-geliştirme olanakları sağlayan, her konuda şefkatini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Sabriye Pişkin'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin yazım aşamasındaki anlayışından ve her konuda gösterdiği desteğinden dolayı Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanımız sevgili hocam Prof. Dr. Ülker Beker'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin deneysel kısımlarında, çalışmalarına bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren Bakü Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr.Kamil Kahramanov'a ve Sayın Samir Kahramanov'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Deneysel çalışmalarımın özellikle alaşım üretimi aşamasında ve tüm tezim boyunca yardımlarını esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Mehmet Burçin Pişkin'e çok teşekkür ederim.

Tezimin yazılması ve hazırlanması aşamasında her konuda maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve her türlü fedakârlıkta bulunan sevgili arkadaşım Arş.Gör. Nurcan Tuğrul'a çok teşekkür eder, sevgilerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca bana destek olan arkadaşlarım Arş. Gör. Aysel Kantürk, Arş.Gör. Ü.Banu Sarıalioğlu ve Arş.Gör. Arzu Palantöken'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında maddi destek sağlayan Devlet Planlama Teşkilatı'na (23-DPT-07-01-01) teşekkür ederim.

Doktora tezimin gerek teorik gerek pratik çalışmalarında bilgisiyle, maddi ve manevi desteğiyle hep yanımda olan sevgisini ve güvenini hiç eksik etmeyen sevgili eşim Fizikçi Ulaş Derun'a çok teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Hayatımın her döneminde ve tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi çalışmalarım sırasında da her türlü ilgi ve desteği gördüğüm, güvenlerini ve şefkatlerini hiç eksik etmeyen bu günlerime ulaşabilmemde en büyük pay sahibi olan başta sevgili babam İktisatçı Yalçın Möröydor, annem Avukat Yıldız Möröydor ve kardeşim Gıda Mühendisi Başak Möröydor olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

## ÖZET

Termoelektrik soğutucular alışlagelmiş klasik soğutma sistemlerine alternatif olarak geliştirilen, içerisinde n-tipi ve p-tipi yarı iletken alaşımların yer aldığı termoelektrik modüllerden oluşturulmuş bir sistemdir. Soğutma, elektrik akımının modüller içerisinde geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Soğutma veriminin artışı, modüllerin içerisindeki yarı iletken malzemelerin yapısal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Günümüzde modern soğutucularda kompresör, yoğunlaştırıcı ve soğutucu akışkanlar (CFC) kullanılmaktadır. Katı-hal soğutucusu olarak adlandırılan termoelektrik soğutucularda (yarı iletken soğutucu) ise bunların yerini doğru akım güç kaynakları, yarı iletken malzemeler ve soğutma blokları almıştır. Bu malzemeler, CFC (klor-flor-karbon) gibi zarar verici, akışkanlar içermezler. Bu özellikleri ile oldukça güvenilir, çevresel ve emniyetli çalışma sağladığı gibi tamir ve bakım gerektirmezler. Tüm bu avantajlar göz önüne alındığında termoelektrik malzeme olarak adlandırılan yarı iletken metal üretiminin önemi daha da artmaktadır. Üretilen yarı iletken alaşımların kullanılacağı termoelektrik soğutucular, gürültüsüz, aşındırmasız, güvenilir bir operasyon sunmakta ayrıca hızlı soğutma ve ergonomiklik sağlamaktadır. Klasik buzdolaplarında yer alan ve ozon tabakasına zarar verici olduğu belirlenen CFC gibi soğutucu akışkanlar içermediğinden çevre dostudur.

Bu çalışmada termoelektrik soğutucularda kullanılmak üzere batarya üretimi amaçlanmıştır. İlk önce üretilecek bataryada kullanılacak termoelementlerin ötektik yapıları incelenmiş, üretimde kullanılacak yarıiletken elementler tespit edilmiştir.

Yüksek verimde n-tipi Bi, Te, Se ve p-tipi Sb, Te, Bi alaşımlarını üretmek için ilave saflaştırma işlemlerinden geçirilen Bi, Te, Se, Sb elementleri kullanılmıştır. Sb, Bi, Te saflaştırma işleminden sonra yüksek sıcaklıklarda vakum ortamında kristal büyütme cihazı kullanılarak Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ve Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> yapılı yarı iletken alaşımlar üretilmiş, katkı olarak Nd ve Cd kullanılmıştır. Üretilen alaşımların batarya üretimine geçilmeden önce Diferansiyel Termal Analiz- Termogravimetri (DTA-TG), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-Işınları Difraktometre (XRD) cihazı ile yapısal ve termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra alaşımların termoelektrik ölçümleri yapılmış ve üretilen p-tipi [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 mol Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] ve n-tipi [%96 mol Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + %4 mol Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>] alaşımlarından termobatarya üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bataryanın verimi, harcadığı güç ve maliyeti hesaplanmıştır.

Sonuç olarak; yüksek verimde üretilen bu yarı iletken alaşımlar, ülkemiz için ekonomi, çevre, enerji ve teknoloji açısından büyük avantajlar sağlayacak ve bu konuda yurtdışına bağıllığımızı ortadan kaldıracaktır.

**Anahtar kelimeler:** Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alaşımları, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alaşımları, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alaşımları, termoelektrik soğutucu, yarı iletkenlik

## ABSTRACT

Thermoelectrical coolers with n-type and p-type semi-conductive metals as an alternative to classical cooling systems are formed from thermoelectrical models. Cooling is done by passing current through the modules. The increase of cooling yield changes due to the structural characteristics of semi-conductive metals inside the modules.

Nowadays compressors condensers and cooling fluids (CFC) are used in modern coolers. Direct current power supplies, semi-conductive materials and cooling blocks took their places in thermoelectrical coolers (semi-conductor coolers) that are called as solid phase coolers. These materials don't include harmful fluids as CFC (Chlorine, fluorine, carbon). They are so reliable that they don't need repairment and caring and also they are friendly with environment and also safe. When these advantages are analysed, production of thermoelectrical materials that are called as semi-conductive metals, get more important

The thermoelectrical coolers also provides confidence and rapid cooling. They are also soundless, anticorrosive and don't include CFC which is used in refrigerators and harmful to the atmosphere so they are friendly with the environment.

In this study production of battery for using in thermoelectrical coolers is aimed. First of all eutectic characteristics of thermoelements which will be used in batteries are examined and they are determined.

Bi-Te-Sb-Se thermoelements which are refined several times are used in the production of n-type Bi-Te-Se and p-type Bi-Te-Sb alloys with a good yield. After refinement of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  semiconductive alloys are produced with crystal growth system in vacuum atmosphere and at high temperatures and as additive Nd and Cd are used. Before manufacturing of battery from the produced alloys, Differential Thermal Analysis-Thermogravimetry (DTA-TG), Scanning Electron Microscope (SEM) and X-Ray Diffractometry analysis of the alloys are confirmed. Then thermoelectrical measurements of alloys are done and thermobattery is produced from alloys of p-type [75 mole  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + 25 mole  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ] ve n-type [96 mole  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + 4 mole  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ]. Yield, power that is used and cost of the produced battery are calculated.

As a conclusion these high yield semiconductive alloys will obtain great advantages from economical, environmental, energetic and technological point of view, and also it will abolish our dependence on other countries.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alloys,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloys,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alloys, semi conductivity, thermoelectrical coolers

## 1. GİRİŞ

Yeni elektrik üretim kaynaklarının bulunması ile, termoelektrik soğutucuların üretimi için gerekli olan yarı iletken termoelektrik jeneratörlerinin özelliklerini iyileştirme ve geliştirme çalışmaları önem kazanmıştır. Bunun dışında termoelektrik malzemeler birçok cihaz ve düzeneklerde kullanılmaktadır. Bu nedenle katı çözeltilerden, termoelement olarak kullanılacak yüksek kaliteli yarı iletken alaşımlar üretilmektedir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bazlı termoelektrik alaşımların üretiminde kristal büyütme, mekanik alaşımlama, sıcak presleme ve ince film oluşturma gibi yöntemler yaygın olarak kullanılır. Termoelektrik jeneratörlerde kullanılan yarı iletken alaşımların özelliklerinin belirlenmesi bu hedeflere ulaşmakta önemli bir adımdır.

Termoelektrik malzemelerden oluşturulan, elektronik bir cihaz görevi gören termoelektrik modüller soğutmayı elektrik jeneratörleri gibi sağlamaktadırlar. Bu cihazlar uygun soğutmayı CFC (Klor-Flor-Karbon) uygulamaksızın ve elektriksel jeneratörler sıcaklık değişimlerinden etkilenmeksizin uygulamaktadır. Termoelektrik modül elektrik enerjisini ısıya çevirmede basit bir cihazdır. Modüllerde p-tipi ve n-tipi termoelektrik malzemeler metal elektrodlar arasında seriler halinde bağlanmaktadır.

Termoelektrik soğutma modüllerinin soğutma kapasitesi, performans katsayısı, seebeck katsayısı ( $\alpha$ ), elektriksel direnç ( $\rho$ ), ısıl iletkenlik ( $\kappa$ ), taşıyıcı konsantrasyonu gibi özelliklerinin karakterize edilmesi gerekir.

İyi bir termoelektrik malzeme gerekli voltajı üretmek için yüksek elektrik iletkenliğine ve ısıl çiftlerin ısıl kayıplarını azaltmak için bağlantı yerlerinde düşük ısıl iletkenliğe sahip olmalıdır.

Günümüzde enerji krizini önlemek için yeni elektrik üretim kaynakları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Soğutucularda ozon tabakasına zarar veren gazların kullanımını gerektirmeyecek şekilde bugünün kompresörlerinin yerini alabilecek; elektrik akımı ile materyaller arasından geçerken sistemin sıcaklığını değiştirebilen daha uygun termoelektrik malzemelerin üretimi için çalışmalar sürdürülmektedir. Diğer malzemelere göre daha iyi termoelektrik özelliklere sahip oldukları için bu çalışmada yarı iletken alaşımlardan yararlanılacaktır.

Oda sıcaklığında en iyi yarı iletkenlerin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alaşımları olduğu saptanmıştır. Günümüzde termoelektrik yarıiletkenler bir araba bataryası veya bir güç kaynağı kullanılarak küçük çaplı soğutucularda uygulanabilir. Son zamanlarda ilginin daha çok çevre

dostu soğutucuların üzerine yoğunlaşması, bu alanın canlanmasını sağlamıştır. Bu şekilde soğutuculara akışkan olarak freon'a ihtiyaç duyulmayacak ve çok uzun süre dayanıklılığı korunacaktır.

Bu nedenle, bu çalışmada kristal büyütme yöntemi ile vakum altında belirli sıcaklıkta ve farklı oranlarda üretilecek  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alaşımlarının incelenmesi çok önemli bir araştırma konusu sayılmaktadır.

## 2. DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Son yıllarda birçok termoelektrik malzeme geliştirildi. Bunların içerisinde belki de en önemlileri, elektriği kristal bir katı ısıyı ise bir cam gibi ileten malzemeleridir. Bu malzemelerde zayıf bir atom veya molekül titreştirici katının ısıl iletkenliğini azaltmak için kullanıldı (şiddetli elektronik iletim olmadan), böylece bu geliştirilmiş termoelektrik verimliliğe yol gösterdi.

Klasik buzdolaplarında yer alan floroklorokarbon akışkanının yoğunlaşma ve buharlaşma işlemini sağlayan çok ses çıkaran kompresörler kullanılmaktadır. Akışkanın; buharlaşma sırasında buzdolabının içindeki ısıyı absorplayıp yoğunlaşırken içeride oluşan ısıyı dışarı vermesi sonucunda buzdolabı içinde soğuk havanın oluşması sağlanır.

Yapılan araştırmalar sonucu mevcut sistem yerine sabit parçaların kullanıldığı, zararlı akışkanların kullanılmadığı ve kompresör sisteminin yerini alabilecek elektrik akımı ile sistemin sıcaklığını değiştirebilecek uygun termoelektrik malzemelerin bulunabileceği düşünülmüştür (Sales, 1998).

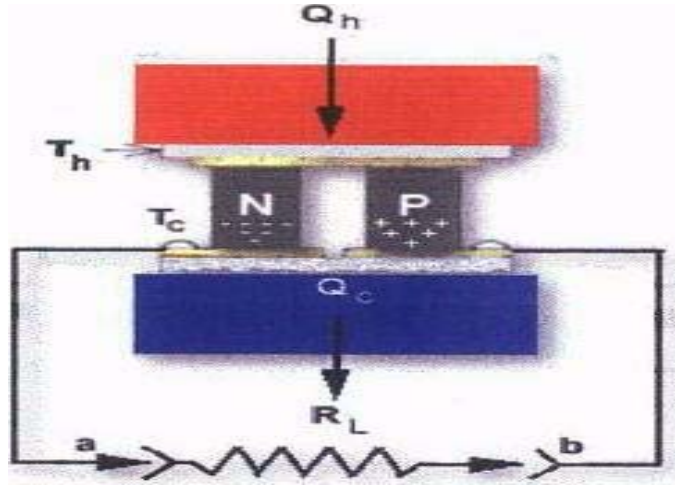
Vinning, klasik buzdolaplarının çalışmasına benzer bir sistemi termoelektrik buzdolaplarının izlediğini ve ısının dışarıya verilmeyip termoelektrik cihazın genişleyip elektronlara basınç yapması sonucu soğutma işleminin başladığını ifade etmiştir. Termoelektrik soğutucuların her bir birimi materyalin iki formundan meydana gelmiştir ve iki bölümü kapsar. Bu bölümlerden biri elektronca zenginken diğeri elektronca fakirdir. Bölümler olayın geçtiği iki bağlantı yeri ile sonlarda birleşirler. Sistemden akım geçirildiğinde; elektronlar, farklı elektron konsantrasyonlarına sahip materyaller arasında hareket ederek genleşme ve basınç meydana getirirler. Alt kısımda soğuma meydana gelirken üst kısımda ısınma meydana gelir. Bu sistem için pratik olarak bizmut tellür kullanılmasına rağmen; 1960'ların ortalarına kadar önemli gelişmeler kaydedilememiştir. Vinning bu alanda yapılabilecek araştırmaların yapıldığını ifade etmiştir. Tritt, gereken voltaj sağlandığında önemli sıcaklık değişimi sağlayan materyalin, buzdolabı için önemli bir yere sahip olabileceğini düşünmüştür (Goldsmid, 1964).

Son üç senede kullanım alanları ile birlikte birçok termoelektrik malzeme geliştirilmiştir. Bunlar içerisinde en önemli görüleni; elektriği kristal bir katı fakat ısıyı cam gibi ileten malzemelerin geliştirilmesidir.



Elektriği iyi, ancak ısıyı zayıf ileten malzemeler en yüksek soğutma verimine sahiptir (Watko, 1997). 1823’de Seebeck sıcaklık gradyanına sahip olan bir örnekte voltaj düşüşü olduğunu keşfetmiştir. Bu olay, sıcaklık ölçmek için kullanılan ısı çiftlerin ve termoelektrik güç jeneratörlerinin temelini oluşturmuştur (Barnard, 1972) .

1838’de Lenz; bizmut ve antimuan metal tellerinin birleşim noktasına az miktarda su yerleştirdi. Birleşim noktasında bir yönde elektrik akımı verildiğinde bu suyun donmasına ve diğer yönde akım verildiğinde ise bu da buzun erimesine sebep olmuştur; burada termoelektrik soğutma ispatlanmıştır (Kutasav, 1964).



Şekil 2.1 Termoelektrik çift (Sales, 1998)

Şekil 2.1’de soğutma veya güç jenerasyonu için bir termoelektrik çift gösterilmektedir. Gerçek bir cihazda bu çiftlerden yüzlerce kullanılır. ‘p’ (pozitif) ve ‘n’ (negatif) işaretleri her ayaktaki şarj yüklerini göstermektedir. Bu aletlerde soğutma, elektronların (boşluklar) ısıyı taşıması ile oluşan sıcak elektronların (boşluklar) aletin soğuk ucundan batarya tarafından itilebilmesi nedeniyle mümkündür. Alete dışarıdan sıcaklık farkı yüklenmesi sonucu enerji elde edilebilmektedir.

Termoelektrik soğutucuların temelini oluşturan fiziksel prensipler 1800’lü yıllara dayanmaktadır. Termoelektrikle ilgili ilk önemli buluş; 1821’de Alman Thomas Seebeck tarafından farklı iki metalden oluşan ve metallerin birleşim yerlerinin farklı sıcaklıklarda tutulduğu kapalı bir devrede devamlı elektrik akımının oluştuğunu bulmasıdır. 1834’te Jean Peltier’in “Seebeck Etkisi” üzerine yaptığı araştırmalar sonucu kapalı bir devreye elektrik akımı verilmesi halinde farklı metallerin birleşim yerlerinden ısı enerjisinin birinden atılırken

diğerinde absorplandığı ortaya çıkmıştır. Yirmi yıl sonrasında ise William Thompson; Seebeck ve Peltier Etkileri arasında ilişki kurmuştur.

1930'larda Ruslar güç jeneratörleri yapabilmek amacıyla termoelektrik alanına önem göstermesiyle tüm dünyanın ilgisi bu alana yönelmiştir. Bunun sonucu olarak termoelektrik modüller alanında büyük gelişmeler kaydedilmiştir (Sales, 1998).

Termoelektrik alanda çalışan bilim adamları, maksimum termoelektrik verim( $Z$ )'i bulmuşlardır. Burada ısıdan elektrik üretmek için bir materyalin elektrik ve ısı iletkenliği bir arada kullanılmaktadır.

Lyon'a göre klasik buzdolaplarındaki kompresörlerin değişimi sağlayabilecek termoelektrik malzemelerde maksimum termoelektrik verim 4 ve 5 alınmalıdır. Bir araba; motor gücünün  $2/3$ 'ünün soğutma sistemi ile veya egzost vasıtası ile ısı olarak harcarken, yeni araç üretiminde ısının kullanılabilir güce dönüştürülmesi ile yakıt verimi artırılır. Sanfransisko'da yapılan materyalleri araştırma toplantısında Donald T. Morelli, otomobildeki termoelektrik sistemler için materyallerin  $Z$ 'lerinin az 2 olması gerektiğini vurgulamıştır. Araştırmacılar  $Z$ 'nin 1 ile sınırlı olduğunu düşünerek bu konuda yıllarca bir gelişme sağlayamamışlardır. Vinning  $Z$ 'nin herhangi bir teorik sınıra dayanmadığını ifade etmiştir (Watko, 1997).

1950 yılında Ioffe katkılı yarıiletkenlerin diğer malzemelere kıyasla daha iyi termoelektrik özelliklere sahip olduklarını bulmuştur ve ev tipi soğutucularda bu yarıiletkenlerden yararlanılabileceğini ifade etmiştir. Bu soğutuculara örnek olarak gösterilebilecek buzdolaplarında Freon'a ihtiyaç duyulmaz ve çok uzun süre dayanıklılığı sağlanabilir. Birkaç yıl süren bu aktivite sırasında değerlendirilen hemen hemen tüm bilinen yarıiletkenler, yarı metaller ve alaşımlar arasında oda sıcaklığında en iyi sonucu veren malzemelerin  $Bi_2Te_3$  ve  $Sb_2Te_3$  alaşımları olduğu ortaya çıkmıştır (Smith, 1978).

Bizmut tellür alaşımlı termoelektrik soğutucular; kompresör bazlı soğutuculara oranla düşük verime sahip olmaları nedeniyle termoelektrik soğutucular güvenilirliğin ve rahatlığın ekonomiden daha önemli olduğu yerlerde kullanılmaktadır. Bugün, termoelektrik soğutucular bir araba bataryası veya bir güç kaynağı tarafından, bir bilgisayarın CPU'sunu soğutmak için güçlendirilebilmektedirler.

160 K gibi düşük sıcaklıklar çok kademeli soğutucularla elde edilebilir. Bir termoelektrik soğutucu elektronikleri süper iletkenlik geçiş sıcaklığı altında soğutabilir, bununla birlikte henüz 77-150 K sıcaklık aralığında çalışabilen termoelektrik malzemeler bulunmamaktadır (Taterchenko,1994).

Termoelektrik jeneratörler NASA (Ulusal Havacılık ve Uzay Yönetimi) tarafından derin uzay araştırmalarında güç kaynağı olarak kullanılmaktadır ve düşük seviyeli atık ısı kaynaklarından elektrik enerjisi üretmeleri ile ilgi çekmektedir.

Bugünkü teknoloji ile “1” e yakın Z değerleri kullanılmaktadır. Ancak teori Z'nin 3 ya da 4 olabileceğini göstermektedir.

Geliştirilmiş termoelektrik malzemeler bulmak için en verimli yaklaşım, içine titreyen atom veya moleküller sıkıştırılmış kristal yapıları yeni malzemelerin sentezlenmesidir. Bununla birlikte, 50-150 K sıcaklık aralığında çalışabilecek termoelektrik malzemenin teknolojiye önemli bir kazanç sağlayacağına inanılmaktadır (Sales, 1998).

Kim'in çalışmasında (Kim, 1999) Pt-Sb-Te sistemleri 800°C'de vakumlanmış cam kapsül tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ürünler; yansıtılan ışık mikroskobu, X-ışını kırınımı ve elektron prob mikro-analiz ile incelenmiştir. 800°C'de Pt, PtSb, PtSb<sub>2</sub>, PtTe, Pt<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ve PtTe<sub>2</sub> kararlı katı fazlardır. İki sıvı faz alanı mevcuttur. Birincisi %29-35 Pt-Sb ekseninde meydana gelmiştir. İnce, uzun, ensiz Sb-Te ekseninde meydana gelmiştir.

Mekaniksel kütle alaşımlama mekaniksel kütle alaşımlama ve sonradan geliştirilen sıcak presleme sıcak presleme yöntemleri ile elementer granüller Bi, Sb ve Te kullanılarak hazırlanan (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub> termoelektrik materyalleri incelenmiştir. (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub> katı solüsyon fazına 200 devirden fazla alaşımlama devirleri uygulanması sonucu alaşımlamanın derecesi ilerlemiştir (Yang vd., 2001).

p-tipi Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> bileşikleri 340-460°C sıcaklık aralığında toz ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Maksimum termoelektrik verimi hesaplayabilmek için ekstrüzyon sıcaklığının birer fonksiyonu olarak Seebeck etkisi, elektriksel iletkenlik ve ısıl iletkenlik değerleri ölçülmüştür. En yüksek eğilme gücü (61.2 MPa) ve en yüksek maksimum termoelektrik verim ( $2.78 \times 10^{-3} K^{-1}$ ); daha az deliksi yapıya sahip olması ve son büyüme derecesine ulaşması nedeniyle 420°C'ta elde edilmiştir (Park vd., 2002).

### 3. YARI İLETKENLER

Katı cisimler elektrik özelliklerine (özdirencine) göre 3 gruba ayrılırlar:

- Metaller (veya iletkenler):  $\rho=10^{-6}-10^{-4}$  ohm.cm
- Yalıtkanlar:  $\rho=10^4-10^{10}$  ohm.cm
- Yarıiletkenler:  $\rho \geq 10^{10}$  ohm.cm

Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, sıcaklıkla değişiminden daha açık görülmektedir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0 \alpha T \quad (3.1)$$

$\rho_0$  : metalin  $0^\circ\text{C}$ 'de özdirenci

$\alpha$  : seebeck katsayısı

T : mutlak sıcaklık

Metallerde sıcaklık arttıkça direnç artar. Temiz (katkısız) yarıiletkenin özdirenci metalin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak küçülür.

$$\rho = A \exp(E_g / kT) \quad (3.2)$$

$E_g$ : Yarıiletkenin yasak bant genişliği

k : Boltzmann sabiti

Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin ( $\sigma$ ) formülü aşağıda verilmektedir.

$$\rho = 1/\sigma \quad (3.3)$$

$\rho$ : Metalin veya yarı iletkenin özdirenci

$\sigma$ : Metalin veya yarı iletkenin elektriksel iletkenliği

Metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği küçülmektedir. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine, elektronların konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmaktadır.

Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç kriterlerine göre ayırt edilmesi her zaman geçerli değildir. Fakat yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralıklarında metallere benzer veya bazı sıcaklıklarda da (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlara benzer davranış göstermektedir. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların farkı daha genel ve daha tam olarak band teorileriyle açıklanmasıyla belirlenebilir (Yu ve Cardona,1998).

### 3.1 Yarıiletkenler Hakkında Temel Bilgiler

Elektrik akımı geçirilen iki tür iletken olabilir. Bunlar elektron geçişli ve iyonik geçişli iletkenlerdir. Metallerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır ve iyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiği zamanla değişmektedir. Elektrolitler iyon iletkenler grubunda olabilirler. Yarıiletken malzemeler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler. Yarıiletkenlerin çoğu, silisyum (Si), germanyum (Ge), selenyum (Se), tellür (Te) ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, PbSe, SiC vb. elektron yarıiletkenliğine sahiptirler.

Isı enerjisi etkisiyle yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deliklerin) konsantrasyonu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısıl veya dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bundan başka, serbest yük taşıyıcıları ışık, elektrik alan, basınç,  $\gamma$ -ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonları, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkisiyle oluşabilirler. Bu yöntemle meydana gelmiş yük taşıyıcıları denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları olarak tanımlanır (Kortla ve Papanicolaou, 1999).

Metallerde atomlar tam olarak iyonlaşmış durumdadır ve serbest elektronların konsantrasyonu atomların konsantrasyonuna eşittir. Bu nedenle metallerin özellikleri dış etkilerle çok az değişmektedir. Katkısız yarıiletkenlerde ise serbest elektronların konsantrasyonu ana atomların konsantrasyonundan çok azdır. Yarı iletken atomların dış etkilerle (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb.) iyonlaşması ve serbest elektron konsantrasyonunu değiştirmek mümkündür. Bunun sonucunda yarıiletkenlerin özellikleri de değiştirilebilmektedir (Cafer, 2000).

Kuantum teorisine göre izole edilmiş atomda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Pauli ilkesine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlü spinlere sahip elektronlar yerleşebilir. Yarıiletken malzeme oluştuğunda yani atomlar birbirine çok yaklaştığında komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle valans elektronlarının enerji

düzeyi banda ayrılır. Valans elektronlarından oluşmuş enerji bandına valans band denir. İletim ve valans bandları arasında yasak band bulunmaktadır.  $E_c$  iletim bandındaki elektronların en büyük enerjisidir ve bu enerji düzeyi valans bandının tavanı olarak adlandırılır. İletim bandının tavan enerjilerinin farkı (3.4) denkleminde verilmiştir.

$$E_c - E_v = E_g \quad (3.4)$$

(3.4) denklemi, yarıiletkenin yasak enerji band genişliğini karakterize eder. Kusursuz ve katkısız yarıiletkenlerde elektronların enerjisi yasak band enerjileri içinde olamaz. Yasak band genişliği yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak band genişliği 0,1 eV'dan 5 eV'a kadar değişebilir (Kulbachinskii ve Kaminskii, 2004).

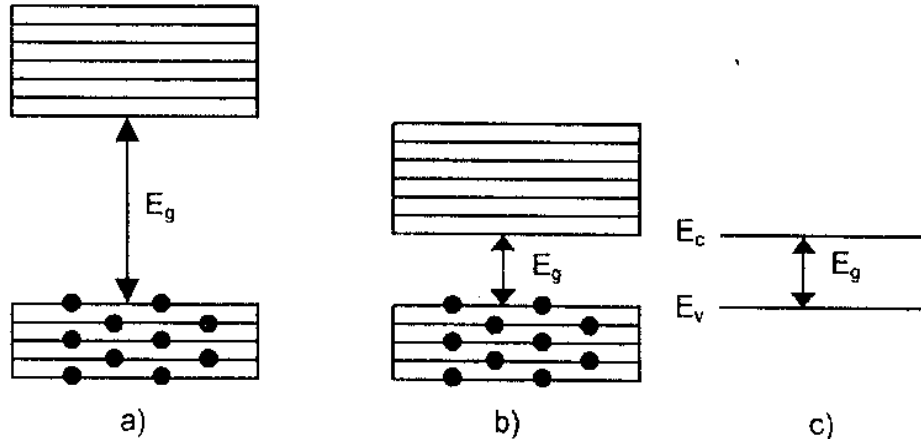
Yarıiletkenlerin yasak band genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bu olayın nedenleri kristaldeki atomların ısısal titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesine bağlıdır. Yarıiletkenlerin çoğunda sıcaklık arttıkça yasak band değişikliği küçülmektedir.

Isı enerjisinin etkisiyle kristaldeki atomlar arası bağlar kopabilir ve bu bağın elektronu serbest kalabilir. Atomlar arası bağdan kopan elektronun yerinde boşluk meydana gelir ve bu boşluğa delik denir. Bu olay elektron delik çiftlerinin oluşması (veya jenerasyonu) olarak tanımlanır. Bu olayın sonucunda iletim bandında serbest elektron ve valans bandında serbest delik meydana gelir. Aynı zamanda yarıiletkende bu olayın ters olayını da gözlemek mümkündür. Bu olaya elektron-delik çiftlerinin birleşmesi (veya rekombinasyonu) denir. Termodinamik denge durumunda yük taşıyıcılarının (elektronların ve deliklerin) oluşma ve birleşme olayları karşılıklı denkleştirilmiştir. Bu durumda yarıiletkende dengeleyici elektronlar ( $n_0$  konsantrasyonlu) ve delikler ( $p_0$  konsantrasyonlu) gözlemlenmektedir. Isısal olmayan etkiyle de (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı iyonlar, protonlar ve elektronlarla bombardıman vb.) yarıiletkende yeni yük taşıyıcıları meydana getirilebilir. Bu durumda elektronların ( $n$ ) ve deliklerin ( $p$ ) dengeleyici olmayan konsantrasyonu, dengeleyici konsantrasyonlarından ( $n_0$  ve  $p_0$ ) daha fazladır.

$$\Delta n = n - n_0 \quad (3.5)$$

$$\Delta p = p - p_0 \quad (3.6)$$

### 3.2 Yarıiletkenlerin Mekanizması



Şekil 3.1 Enerji band diyagramları a) Yalıtkan; b, c) Yarıiletken  
(Cafer, 2000)

Yarıiletkenlerin band diyagramı ( $T=0$ ), yalıtkanların band diyagramına benzer (Şekil 3.1.b). Aralarındaki fark sadece onların yasak band genişlikleridir. Yarı iletkenlerin yasak band genişliği daha küçüktür ( $E_g=0,1-4$  eV). Örnek olarak Ge, Si ve GaAs yarıiletkenlerinin yasak band genişliği sırasıyla 0,66 eV, 1,2 eV ve 1,43 eV'tur (Cafer, 2000).

Yarıiletkenlerin çok kullanılan, daha basit bir band diyagramı Şekil 3.1.c'de gösterilmektedir. Bu basit diyagramla sadece iletim bandındaki dip enerji düzeyi  $E_c$  ( $E_c$  iletim bandının en küçük enerjisidir) ve valans bandındaki tavan düzeyi  $E_v$  ( $E_v$  valans bandının en büyük enerjisidir) gösterilmektedir ve bu düzeyler arası uzaklık ( $E_g$ ) yasak band genişliğine eşittir.

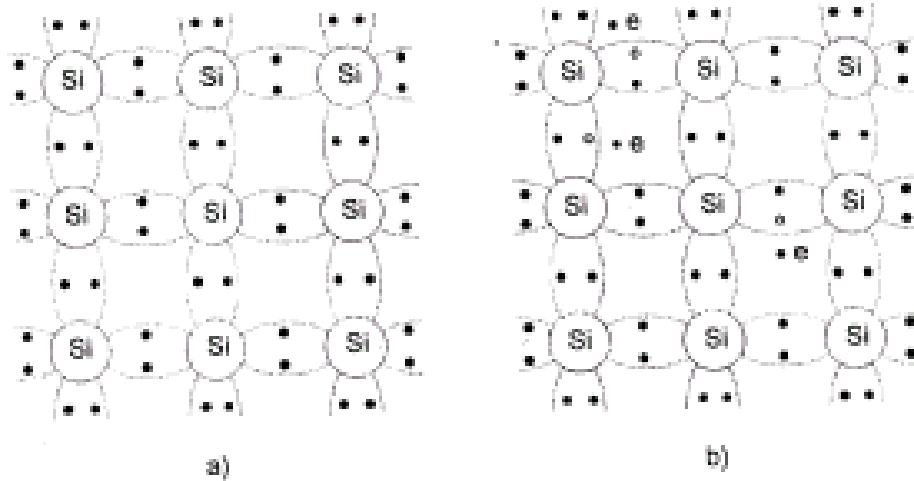
Şimdi metallerde ve yarıiletkenlerde dış elektrik alanının etkisiyle elektrik akımının oluşma mekanizmasını göz önüne alalım. Dış elektrik alan ( $\epsilon$ ) etkisiyle kristalde elektron hızlarının dağılımındaki simetri bozulmaktadır: Elektriksel kuvvete ( $F= -eE$ ) karşı hareket eden elektronların hızları küçülür ve elektriksel kuvvet yönünde hareket eden elektronlar hızlanırlar. Elektronun ivmesi ve frenlenmesi elektronun bir enerji durumundan diğerine geçmesine bağlıdır. Bu oluşum band da komşu üst düzeylerde boş durumların olması durumunda meydana gelir. Dış elektrik alan elektronlara ilave momentum verebilir ve bu nedenle de elektron boş üst düzeye geçebilir. Böylece elektronlar büyük ölçüde elektrik alanının karşı yönünde hareketlenirler (Eerden ve Bruinsma, 1995).

Yalıtkanlarda Valans bandı elektronlarla dolmuştur ve yasak band genişliği çok büyüktür ( $E > 4-5$  eV). Bu nedenle yüksek elektrik alan ( $\epsilon \sim 10^6$  V/cm), elektronları Valans bandından iletim bandına geçiremez. Sonuçta yalıtkanlarda dış elektrik alanda elektronların hız dağılımı değişmez ve bu nedenle elektrik akımı oluşamaz.

Yarıiletkenlerin yasak band genişliği (yalıtkanlara göre) daha küçüktür ( $E_g = 0,1-3$  eV) ve ısısal enerjileri nedeniyle, elektronlar Valans bandından boş iletim bandına geçebilirler ve böylece elektrik akımı oluşturabilirler. Bundan başka, yarıiletkenlerde katkılarla ve dış etkilerle (sıcaklık, ışık, basınç, gama ışınları ve elementer parçacıklarla bombardıman vb.) iletim bandında yük taşıyıcılarının yaratılması mümkündür (Arakawa ve Hirayana, 2001).

### 3.3 Özden Yarıiletkenler

Katkısız silisyum yarıiletken örneğinde özden yük taşıyıcılarının üretimini göz önüne alırsak, silisyum atomu periyodik cetvelin 4.grubunda bulunmaktadır ve atom kabuklarında elektronların dağılımı şöyledir:  ${}_{14}\text{Si}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ). Silisyum atomunun dış (veya Valans) kabuğunda 4 elektron ( $3s^2 3p^2$ ) yerleşmektedir. Silisyum kristali oluştuğunda, her silisyum atomunun dört Valans elektronları ( $3s^2 3p^2$ ) durumundan ( $sp^3$ ) durumuna geçmektedirler. Silisyum örgüsünde her atom tetraedrin merkezinde yerleşmektedirler ve etrafında dört komşu atom bulunmaktadır. Yarıiletken silisyumun yapısı elmas (C) kristalin yapısına benzemektedir. Elmas yapıya benzer tipteki kristal örgüsü kübik yapıya sahiptir ve bu yapıda her silisyum atomunun dört Valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağla birleşirler. Silisyumun her kovalent bağında iki elektron bulunmaktadır.



Şekil 3.2 Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi a)  $T=0$ , b)  $T>0$  (Cafer, 2000)



Silisyum örgüsündeki kovalent bağların iki-boyutta gösterimi Şekil 3.2’te verilmektedir. Burada örgü düğümlerinde +4 yüklü Silisyum iyonları yerleşmektedir. Her silisyum iyonu dört Valans elektronuna sahiptir. Kovalent bağı oluşturan Valans elektronları (her bağda iki elektron) Şekil 3.2’de koyu noktalarla gösterilmektedir. Mutlak sıfırda kovalent bağlarda hiçbir elektron eksikliği söz konusu değildir (Şekil 3.2.a). Isısal enerjinin etkisiyle bazı kovalent bağlarda kopma meydana gelebilir. Bunun sonucunda kopan elektron serbest kalır ve elektronun boş yerinde delik oluşur (Şekil 3.2.b). Böylece ısının etkisiyle silisyum elektron ve delik çifti oluşur. Özden yarıiletkenler Valans bağların kopması nedeniyle eşit sayılı serbest elektronlar ve delikler oluşması ile tanımlanır. Özden yarıiletkende yasak band genişliği ( $E_g$ ) ana atomlar arası bağların kopma enerjisini veya elektron-delik çiftlerin aktivasyon enerjisini karakterize eder. Dış elektrik alan özden yarıiletkene uygulandığında elektrik akımı elektron ve delik yönlenmiş hareketinden meydana gelir (Tyagi, 1991).

Özden yarıiletkende iletkenliğe katkı atomlarının etkisini ihmal edebiliriz. Mutlak sıfırda özden yarıiletkende serbest yük taşıyıcıları bulunmaktadır, yani Valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur (delikler yoktur) ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış Valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve deliklerin konsantrasyonu artar. Özden yarıiletkenin band diyagramında serbest elektron ve deliklerin sayısının ısısal yöntemle oluşturulması elektronların balans bandından iletim bandına geçişlerle ve deliklerin valans bandında oluşması ile şematik olarak gösterilebilir.

### 3.4 Katkılı İletkenler

Yarıiletkenlerin çoğunluğunda oda sıcaklığında iletkenlik katkı atomlarının etkisiyle değişir. İletkenliği katkılarla belirlenen yarıiletkenlere katkı yarıiletken denir. Yüksek sıcaklıklarda katkıyla belirlenen iletkenlik özden iletkenliğe geçebilir.

Silisyum yarıiletkenin katkı iletkenliği meydana gelme mekanizmasını göz önüne alırsak, silisyum örgüsünün bir düğümüne beşinci grup atomu olan fosforun (P) yerleştiğini kabul edelim. Elektronların fosfor atomunun kabuklarında dağılımı ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ) şeklindedir ve dış (Valans) kabuğunda beş elektron ( $3s^2 3p^3$ ) durumunda yerleşmektedir. Fosfor atomu silisyum örgüsünün bir düğümünü işgal ettiğinde, fosforun dört valans elektronu komşu dört silisyum atomlarıyla kovalent bağlar oluşturmaktadır. Fosforun beşinci elektronunun kovalent bağ kurma imkânı yoktur. Çünkü komşu silisyum atomlarının tüm elektronları bağlara

yerleşmektedir. Bu nedenle beşinci elektron fosfora zayıf bağlıdır. Bu elektron komşu pozitif yüklü silisyum elektronlarının etkisi altındadır. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron fosfor atomunun etrafında bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron fosforun etkisinden ayrılmaktadır ve sonra kristalde serbest hareket edebilir. Kabuklarında  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  şeklinde dağılmaktadır. Kristal oluştuğunda atom düzeyleri bantlara ayrılır ve 1s, 2s, 2p bantları elektronlarla dolmuş haldedir. Atomların 3s düzeylerinden oluşmuş sodyum valans bandı n tane elektronla kısmen (yarısı) işgal olmuş ve 3s bandın üst düzeyleri boştur. Bu tür kristale bir dış elektrik alanı uygulandığında, elektronlar vales bandındaki serbest üst düzeylere geçebilirler ve kristalden elektrik akımı geçebilir.

Elektronlarla tam dolmuş Valans, serbest banıla kısmen üst üste gelir. Bu tür malzemelerde elektronlar valans bandından serbest bandı boş düzeylerine geçebilir ve böylece elektrik akımı oluşturabilir. Örnek olarak periyodik cetvelin 2.grup elementleridir (Mg, Be). Mg. kabuklarında 12 elektronun dağılımı şu şekildedir:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Magnezyumun 3s-(elektronlarla dolmuş) valans bandı ve üst 3p-(boş) iletim bandı üst üste gelirler. Bu nedenle, 3s-bandındaki elektronlar kolayca 3p-bandının boş düzeylerine geçebilir ve bu bantlarda elektronlar yük taşıyıcıları rolü oynarlar.

Yukarıda gösterilen iki tür band yapısına sahip malzemeler metaller veya iletkenler olarak tanımlanır. Böylece metallerde elektronlarla tam dolmuş bandın üstünde kısmen elektronlarla dolmuş band gelmekte veya tam dolmuş (valans) band, üstteki boş bandla kısmen üst üste gelmektedir.

### 3.5 Bantlar ve Enerji Düzeyler Arası Elektronların Geçişleri

Özden yarıiletkenlerde, mutlak sıfırdan daha büyük sıcaklıklarda, elektronlar Valans bandından daha yüksek enerji düzeylerine veya iletim bandına geçebilir. Valans bandından iletim bandına geçişlerin enerjisi yarıiletkenin yasak band genişliği ile belirlenir.

İletim bandında yerleşen elektronlar, serbest elektronlar olarak adlandırılır. Bu elektronlar dış elektrik alan etkisiyle kristalin içinde hareket edebilir. Elektronun kristalin dışına çıkması için (termoemisyon) daha büyük enerji gereklidir. Bu enerji kristalin yüzeyindeki potansiyel engelini aşmak için harcanmaktadır (Burford ve Verner, 1965).

Elektronun kristalin içinden dışarı atılması için gereken enerji, çıkış işi olarak adlandırılır. Oda sıcaklıklarında çok az sayıda elektron kristali terk edebilir.

Katılardaki serbest elektronlar, bir kabın içindeki elektron gazına benzer. Bu kabın duvarları kristalin yüzeyleri ile belirlenir. Kristal örgüsünde atomların (veya iyonların) bulunması, elektronun özelliklerini değiştirmektedir (kristalin dışında, vakumda bulunan elektronlara nazaran). Bu nedenle kristaldeki elektronun kütlesi vakumdaki elektronun kütlesinden farklıdır. Elektronun etkin kütlesi, vakumdaki kütlesinden birkaç defa daha küçüktür.

Mutlak sıfırdan daha yüksek sıcaklıklarda, elektronun valans bandından iletim bandına geçişleri neticesinde elektron-delik çiftlerinin oluşması (veya jenerasyonu) görülmektedir. Ters olay, elektronun iletim bandından valans bandındaki boşluğa (deliğe) geçişi, elektron-delik çiftlerinin yeniden birleşmesine (veya rekombinasyonuna) neden olmaktadır. Denge durumunda elektron-delik çiftlerinin termik jenerasyon ve rekombinasyon hızları eşittir (Nuwayhid ve Hamade, 2005).

n-tipi (veya donör tipi) yarıiletkenlerde elektron- delik çiftlerinin jenerasyonundan başka, elektronların donör düzeyinden iletim bandına geçişleri de meydana gelmektedir. p-tipi yarıiletkenlerde ise ek olarak valans bandından akseptör düzeyine elektron geçişleri oluşmaktadır. Bu işlemlerin neticesinde n-tipi yarıiletkenlerde artık elektronlar ve p-tipi yarıiletkende artık delikler meydana gelmektedir.

n-tipi yarıiletkenlerde, sıcaklık arttıkça önce katkı atomlarının iyonlaşması görülmektedir. Katkı atomları iyonlaşma enerjisi, kristal örgüsündeki bağların kopma enerjisinden (yarıiletkenin yasak band genişliğinden) daha küçüktür. Tüm katkı atomlarının iyonlaşma sıcaklığı katkının iyonlaşma sıcaklığı olarak adlandırılır. Sıcaklık arttıkça elektron-delik çiftleri meydana gelmektedir. yani katkılı yarıiletken özden yarıiletkene çevrilmektedir.

Gerçek yarıiletkenlerde hem donör, hem akseptör tipi katkılar bulunmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlar çoğunluk yük taşıyıcıları, delikler ise azınlık yük taşıyıcıları olarak adlandırılır. p-tipi yarıiletkende delikler çoğunluk yük taşıyıcıları, elektronlar ise azınlık yük taşıyıcıları olarak tanımlanır. Eğer donörlerin konsantrasyonu akseptörlerin konsantrasyonlarından daha büyükse ( $N_d > N_a$ ), bu durumda yarıiletken n-tipidir ve iletim bandına ( $N_d > N_a$ ) tane elektron geçebilir. Kalan donör atomlarının elektronları daha aşağıdaki akseptör düzeyine geçmektedirler ve neticede eşit sayılı pozitif yüklü donörler ve negatif

yüklü akseptor iyonları oluşmaktadır.  $N_a > N_d$  durumunda, yarıiletken p-tipidir ve  $(N_a - N_d)$  tane akseptor iyonları valans bandından elektronları kabul edebilir.  $(N_d - N_a)$  ve  $(N_a - N_d)$  farkları donör ve akseptor katkılarını etkin konsantrasyonu olarak tanımlanır.

Akseptor ve donör katkılarının konsantrasyonlarının eşitliği durumunda, mutlak sıfırda ( $T=0$ ) tüm elektronlar donör düzeyinden akseptor düzeyine geçmektedirler. Bu halde iletim ve valans bandındaki serbest yük taşıyıcılarının konsantrasyonları özden yarıiletkenin iletim ve valans bandındaki yük taşıyıcılarının konsantrasyonu gibi olmaktadır. Bu tür yarıiletken dengelenmiş yarıiletken olarak adlandırılır.

Bu tür katkılar, iyonlaşma enerjisinin büyük olması nedeniyle iyonlaşmamaktadır ve bu nedenle serbest yük taşıyıcılarının konsantrasyonu değişmemektedir. Büyük enerjili düzeyler serbest yük taşıyıcılarının tuzakları rolünü oynamaktadırlar (Mallik ve Das, 2005).

### 3.6 Yarı İletken Alaşımların Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Film tipi şeklindeki termoelektrik malzemelerin hazırlanmasında iki yöntem uygulanmaktadır. Bunlardan biri vakum buharlaştırma, diğeri ise kalın filmlerin preslenmesi dışındaki döküm işlemidir.

#### 3.6.1 Flaş Buharlaştırma

İnce film tipi şeklindeki termoelektrik malzemelerin elde edilme yönteminde kullanılmaktadır.

$Bi_2 Te_3$  termoelektrik malzemelerinin ince tabakası flaş (vakum) buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmaktadır.

Flaş buharlaştırmanın uygulanma sebepleri ;

- 1)Termoelektrik malzemelerin doğrusal bir şekilde elektrodlarına dokunabilmeleri
- 2)Düşük sıcaklık sentezi
- 3)Elektronik cihazların hazırlanmasında vakum buharlaştırmanın uygun olması
- 4)Filmlerin kimyasal bileşimi için flaş buharlaştırmanın kesin bir kontrol sağlamasıdır.

### 3.6.2 Döküm Yöntemi

Kalın film tipi termoelektrik malzemelerin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Uygulanma sebepleri;

1)Vakum buharlaştırma yöntemiyle kalınlık için bir limit vardır. Fakat kalın filmler geçerli elektriksel yoğunluğun düşük olabileceği durum için temin edilir.

2)Sonuç vakum buharlaştırmadan daha düşüktür.

3)Bileşenlerin kontrolü ve safsızlığı bozan etmenlerin ilavesi basittir.

Buharlaştırma için ham tozlar p-tipi ve n-tipi malzemeler için farklı bileşimlerdir. Malzemeler küçük parçalar halinde eritilmiş (1-5 mm maksimum boyutta ) ve toz haline dönüştürülmüştür (250-500 µm büyüklüğünde).

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  karışımlarının tozları %99,999 yüksek saflıktaki kimyasallardır.

Filmlerin kristal yapılarını incelemek için X-ışınları analiz yöntemi kullanılmıştır. Elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayıları sıcaklığın 200°C olduğu durumda Ar gazı içinde ölçülmüştür.

İnce film tipi numuneler değişik sıcaklıklar kullanılarak hazırlanmış ve kristal yapıları ile kimyasal bileşimleri analiz edilmiştir.

Film tipi termoelektrik malzemeler termoelektrik modüllerde soğutma ve atomların dizilişinde meydana gelen elektriksel varlığın belli olması için hazırlanmıştır.

Flaş buharlaştırma ve döküm, film şeklindeki p-tipi ve n-tipi  $(\text{Bi,Se})_2$   $(\text{Te,Se})_3$  malzemelerinin hazırlanması için uygulanmıştır.

Bu numunelerin kimyasal ve termoelektriksel özellikleri araştırılmıştır.

Film tipi termoelektrik malzemeler ısının etkisiyle sıvılaşma olmaksızın tek bir kütle içinde birleşen malzemelerin özellikleriyle sıcaklık kontrolleriyle karşılaştırılmıştır.

Termoelektrik güç faktörü n-tipinin (6-7  $\mu\text{m}$ ) film numunesi flash evaporasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Bunun değeri  $30 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^2$  değerinde ise döküm yöntemi uygulanmıştır; p-tipi için alınan değer 0.5-0.7  $\mu\text{m}$ 'dir.

Termoelektrik malzemelerin kullanımında elektronik bir cihaz görevi gören termoelektrik modül soğutmayı elektrik jeneratörleri gibi sağlamaktadır.

Bu cihaz uygun soğutmayı CFC (klor-flor-karbon) uygulamaz ve elektriksel jeneratörleri sıcaklık değişimlerinden etkilenmez. Termoelektrik modül elektrik enerjisini ısıya çevirmede basit bir cihazdır. Bu yüzden termoelektrik modüller düşük yeterlilikte enerji değişimleriyle limitlendirilmektedir.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  malzemesi sistem içinde büyük termoelektrik verime sahiptir. Genellikle bu malzemeler termoelektrik modüllerin oda sıcaklığındaki değeri için kullanılmaktadır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  için üretim yöntemleri kütle üretimi için uygun değildir. Hazırlık yöntemleri dondurma eksenler boyunca ve toz sinterleme işlemleridir. Modüller kesme, toplama, lehimleme yöntemleriyle yapılandırılmaktadır (Nagakiri,1998).

#### 4. TERMOELEKTRİK MALZEMELER

Termoelektriğin keşfedilmesi bilindiği kadarıyla yüzyıl öncesine dayanır. 1823 yılında Alman Fizikçi Seebeck voltajın farklı sıcaklıklara tabi tutulan iki bağlantı noktası içeren iki ayrı metalin bulunduğu devrede oluşmakta olduğunu bulmuştur. On yıl sonra Fransız Fizikçi Peltier elektronların katı yüzeyde hareket ederken ısıyı bir uçtan diğer uca taşıyabildiklerini bulmuştur. Peltier Etkisinin özü daha sonra Lenz tarafından açıklanmıştır; ısı iki iletken arasında absorblanır veya üretilir. Bu etkiye su damlasının Bizmut-Antimon birleşiminde donması ve akımın tersine dönmesi halinde buzun erimesi kanıt olarak gösterilebilir. 20.yy'ın başlarında; Alman fizikçi Altenkirch fiziksel özelliklerini inceleyerek elektrikle ısının pompalanabilmesinin mümkün olduğunu keşfetmiştir. Termoelektrik materyaller üzerine ilk uygulamalar sıcaklığa duyarlılığı dolayısıyla ısı çiftleridir. Isıl çiftler iki farklı metalin basitçe bağlanmış şeklidir.

##### 4.1 Termoelektrik Malzemelerin Özellikleri

Termoelektrik aletlerde ısıyı materyalin bir tarafından diğer tarafına iletebilen taşıyıcı yük akışı mevcuttur. Materyallerde ısı akışının akıma oranı Peltier Etkisi (P) olarak bilinir. Bu değer Seebeck Etkisi ile yakından ilişkilidir. Thompson (Lord Kelvin) Seebeck ve Peltier Etkileri arasında bir ilişki kurmuştur ve üçüncü bir termoelektrik etki olan Thompson Etkisini ortaya çıkarmıştır. Bu etki sıcaklık eğiliminin varlığı boyunca akım geçtiği sürece tek homojen iletimde ısıtma veya soğutma sağlar. Bu üç etki birbirine basit bir denklemlerle bağlıdır.

$$S=P/T \quad (4.1)$$

Isıl eğilim, T, katıya uygulandığında ters yöndeki elektrik alanla, V, birleştirildiğinde Seebeck etkisi oluşur. Isıl eğilim/ Elektrik alan (V/T) oranı Seebeck etkisi olarak tanımlanır. Birimi birim derecede volt (V/C), birim derecede mikrovolt (mV/C) veya birim kelvinde mikrovolt (mV/K) cinsindedir. Metallerin termoelektrik alanda kullanılmalarında en yüksek Seebeck etkisi olarak 10mV/K veya altında bir değer olması istenir. Metal ısı çiftler birim derece başına onlarca mikrovolt üretirler. En tanınmış örnekleri evlerdeki buzdolapları ve merkezi ısıtma sistemi gösterilebilir. Son birkaç yıldır Seebeck etkisi ile yüzlerce volt üreten ve

kullanılabilir elektrik gücü oluşturabilen sentetik yarı iletkenlerin gelişimi ile bu alanda büyük canlanma görülmüştür.

İyi bir termoelektrik malzemede olması gereken özellikler:

1. Gereken gerilimi sağlamak için yüksek Seebeck katsayısı,  $\alpha$
2. İstenmeyen ısı frekansı ( Joule,  $I^2R$ ) azaltmak için yüksek elektriksel iletkenlik,  $\sigma$
3. Isıl çift bağlantısında ısı kayıplarının azaltılması için düşük ısı iletkenlik,  $K$

İyi termoelektrik malzemelerde düşük ısı iletkenlik, elektriksel iletkenliğe oransal olarak bağlı küçük katkının elektronik bileşimi  $k_e$  olduğunda büyük katkının kafes bileşimi  $k_L$ 'nin düşük değeri olacaktır.

Termoelektrik özellikler taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı malzemeler için maksimum termoelektrik verimle açıklanabilir. Metaller düşük Seebeck katsayıları nedeniyle yetersiz termoelektrik malzemelerdir. Çünkü metaller ısı iletkenlikte yüksek elektriksel katılım gösterirler. Bu nedenle,  $s$  ve  $k$  birbirini dengelerler. Koruyucular yüksek Seebeck katsayısına ve ısı iletkenlik için küçük elektronik katkıya sahiptir. Bu yüzden, yük yoğunlukları ve elektriksel iletkenlik termoelektrik etkide düşük öneme sahiptir. En iyi termoelektrik malzemeler metaller ve yalıtkanlar arasında olanlardır. Örnek olarak elektronik yoğunluğu  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  olan yarı iletkenler verilebilir (Bansal ve Martin, 2000).

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özellikleri sıcaklıkla değişebilir. Sonuç olarak yarıiletkenler her yarıiletken için çeşitlilik gösteren kesin sıcaklık sınırlarında termoelektrik malzemeler olarak görev yaparlar. Maksimum termoelektrik verim ( $Z$ ) olarak ölçülen termoelektrik aletlerin yarıiletken malzemelerinde genellikle etkilerini gösterir.

Daha yüksek  $Z$ 'ye sahip olan materyallerin termoelektrik performansları daha iyidir. Bilinen termoelektrik malzemeler operasyon sıcaklık sınırlarına bağlı olarak üç kısma ayrılırlar.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve alaşımları en yüksek  $Z$ 'ye sahiptirler ve şimdiki soğutma sistemlerinde geniş yer almaya başlamıştır. Soğutucu aletlerde en çok kullanılan yarıiletken malzeme,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sistemi,  $-100^\circ\text{C}$ 'den  $200^\circ\text{C}$ 'ye etkin operasyon sınırında yaklaşık  $80^\circ\text{C}$ 'de maksimum performansa sahiptirler. Bi-Sb alaşımları sadece düşük sıcaklıklarda kullanışlıdır. PbTe, Bi-Sb'den sonra en yaygın kullanılan malzeme, güç üreticisinde kullanılır. Fakat soğutucu aletlerdeki  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$



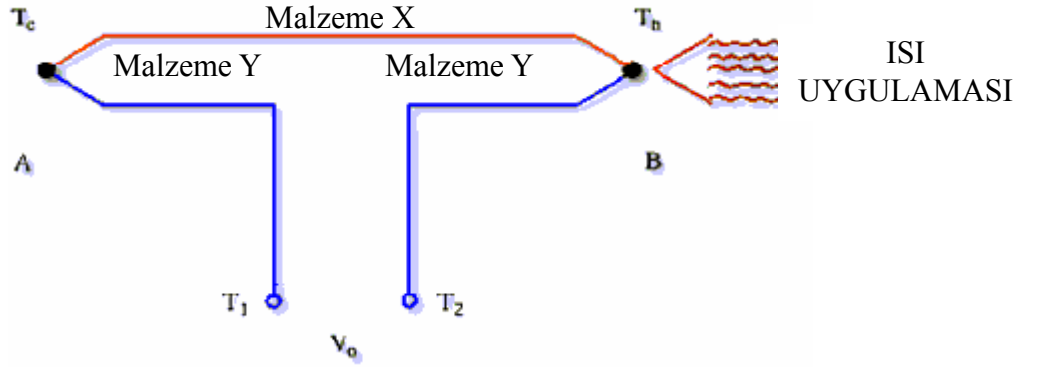
kadar etkili değildir. PbTe, 350°C’de pik Z’ye ulaşır ve 200’den 500°C’ye kadar etkin operasyon sınırına sahiptir [4]

## 4.2 Termoelektrik Malzemelerin Çalışma Prensipleri

Fiziksel özellikleri anlamadan yeni termoelektrik malzemeleri bulmak zordur. Bu özellikler malzemelerin kullanılabilir kapasitelerini anlamamanın tek yoludur. Temelde, üç etkinin anlaşılması önemlidir. Bunlar Seebeck, Peltier ve Thompson etkileridir.

### 4.2.1 Seebeck Etkisi

Sıcaklık farklı homojen iletken (bir metal tel parçası gibi) uygulandığında gerilim potansiyeli oluşur. Bu Seebeck etkisi olarak bilinir. Bu olay tanecikler halinde metalin iletim elektronlarıyla açıklanabilir. Küçük taneciklerin kinetik enerjileri sıcaklıkla arttıkça iletkenin uçtaki soğuk kısımda bulunan elektronlar sıcak uçtakinden daha az ısı enerjisiye sahiptirler. Bu nedenle iletken elektronlar sıcaktan soğuğa doğru sonra da sıcaktan soğuğa doğru hareket ederler. Bu soğuk uçtaki net elektron kütlesi soğuk ucu negatif yükleyerek iletken boyunca potansiyel farkı oluştururlar.



Şekil 4.1 Yarıiletkenler üzerine seebeck etkisi [4]

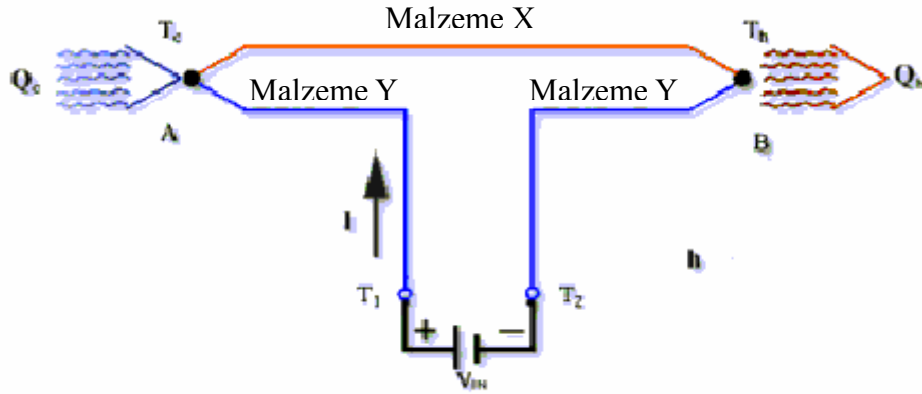
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi ısı çift iletkenler iki farklı metalden oluşurlar. Bu sıcaklık ölçen alette ısı çift A referans olarak kullanılır ve bağıl soğuk sıcaklık  $T_c$ ’de tutulur. Isıl çift B  $T_h$  sıcaklığını ölçmek için kullanılır.  $T_h$ ,  $T_c$ ’den daha yüksektir. Isıl çift B’ye ısı uygulandığında, gerilim  $T_1$  ve  $T_2$  kutuplarında oluşmaya başlar. Seebeck elektromotor kuvveti olarak bilinen gerilim ( $V_0$ ) şöyle ifade edilebilir:

$$V_o = \alpha x (T_h - T_c) \quad (4.2)$$

Burada  $\alpha$  ve  $x$  malzemelerinin arasındaki Seebeck katsayısıdır. Birimi volt/K'dir.

#### 4.2.2 Peltier Etkisi

İletken malzemenin bir parçasında Seebeck etkisi oluşurken, Peltier etki iki farklı iletken bir bağlantıyla bir araya getirilirse oluşur. Çünkü iki malzemenin Fermi seviyeleri genellikle farklıdır. Bazı elektronlar bağlantı boyunca başka elektron akışına engel olmak için yeterli büyüklükte oluşturulmuş elektrik alana kadar bağlantıdan geçerler. Potansiyel farkı büyüklüğü, sıcaklık bağlantısında kullanılan metallerin çeşidine bağlı olan Peltier bağlantısı boyunca oluşur. Buna ek olarak, elektronların bağlantıdan karşıya geçmek için metalin enerjisini kullanmaları nedeniyle bağlantıda sıcaklık düşüşü de gözlemlenir.



Şekil 4.2 Yarıiletkenler üzerine peltier etkisi [4]

Gerilim  $V_{in}$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  kutuplarına uygulanırsa elektriksel akım ( $I$ ) çemberde dolaşmaya başlar. Bu akımın akışı sonucunda, soğutma etkisi ( $Q_c$ ) ısının emildiği ısı çift bağlantısı A'da oluşur ve ısıtma etkisi ( $Q_h$ ) ısının dışarıya atıldığı bağlantı B'de oluşur. Bu etki elektrik akım doğrultusu değiştirildiğinde ısı akış doğrultusuna doğru çevrilebilir.

$$Q_h \text{ veya } Q_c = \rho x I \quad (4.3)$$

### 4.2.3 Thompson Etkisi

Thompson etkisi, elektrik akımı ve sıcaklık farkı tek parçalı iletken malzemeden geçerken ısıyı absorbe etmesi veya ısıyı yaymasıdır. Thompson (19.yüzyıl ortalarında) Seebeck gerilimleri arasındaki çelişkileri çözmeye çalışmıştır. Termoelektrik devirleri ve gerilimleri ölçmüş ve termodinamik kanunlarına uyan tersinir sistemi bulmaya çalışmıştır (Huang vd., 2005)

## 4.3 Termoelektrik Parametrelerin Ölçümü

### 4.3.1 Elektriksel İletkenlik

Termoelektrik malzemeler Peltier ve Seebeck etkileriyle bağlantılı özel bir problem göstermektedirler. Elektriksel rezistans ölçümlerindeki hatanın kaynağı olabilecek termoelektrik voltajları üreten umulmadık sıcaklık gradyanları olasılığı uzun yıllardır bilinmektedir. Termoelektrik malzemedeki özelliklerin bağlantısında; akım akışı sırasında Peltier efekti sebebiyle önemli bir sıcaklık gradyeni oluşturur ve bu sıcaklık gradyeni dönüşte bir termoelektrik voltaj oluşturur. Bu durumda akımın yönünü tersine çevirme sadece sıcaklık gradyeninin ve sonuç olarak Seebeck voltajının yönlerini tersine çevirir. Başka bir deyişle, termoelektrik voltaj sebebiyle oluşan hatalar sadece akım yönünün tersine çevrilmesiyle giderilemezler.

Peltier etkisi sebebiyle oluşan sıcaklık gradyeninin oluşması bir miktar zaman alırken, numunenin direnci sebebiyle oluşan potansiyel gradyen hemen oluşur. Bu birçok deneyde faydalanılan bir durumdur.

En doğru elektriksel iletkenlik ölçümleri DC potansiyometresi ile yapılmaktadır. Fakat bu esnada sıcaklık gradyenlerinin oluşmasına zaman tanımamak için numunenin içinden geçen akım periyodik olarak tersine çevrilir. Buradan görüleceği gibi numunenin potansiyel gradyeni yüzeyine eklenmiş millerle sağlanır, bu akım kontaklarındaki direnç sebebiyle oluşacak hataları engeller.

Elektriksel direnci ölçmek için kullanılan diğer bir alternatif düzen bir AC kaynağı tarafından beslenen bir Wheatstone köprüsünden oluşur. Çevrimdeki bütün reaktanların olabildiğince küçük tutulması önemlidir.

### 4.3.2 Isıl İletkenlik

Elektriksel iletkenlik ölçümünde numunenin içinden başka bir yerden geçen akım ihmal edilebilir, ısı iletkenlik ölçümünde ise dış çevre ile radyasyon, konveksiyon veya kondüksiyon yoluyla ısı alışverişine izin verilmelidir. Problem ısı yalıtımın hiçbir zaman elektriksel yalıtım kadar iyi olmamasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.3.2.1 Statik Yöntemler

Eğer ısı iletkenlik yüksek ise, uzunluğun kesit alanına oranı da yüksek olmalıdır. Isıl iletkenlik düşük olduğunda bu oranı azaltmak gerekir ki bu da kaynak ve örneğin yüzeyi ile çevre arasındaki ısı alışverişini minimize eder. Kısa bir örneğin kullanılması dengeye çabuk ulaşılmasını sağlar. Kısa bir örneğin üzerine bağlanmış termometrelerle doğru bir ölçüm yapabilmek mümkün değildir. Isı kaynağı, ısı düşürücü ve örnek arasındaki ısıl kontakın çok iyi olabilmesi için bütün yüzeylerin olabildiğince düz olmaları çok önemlidir.

Bower ve arkadaşlarının kullandığı aletin temel prensipleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Kabın duvarları öyle bir şekilde ısıtılır ki, düşey doğrultuda alınan bir sıcaklık numune bütünüünün aynı seviyedeki sıcaklığı ile aynıdır. Bunun dışında, test numunesinden geçen ısı her iki taraftaki standart örneklerden geçen ortama ısı olarak belirlenmektedir.

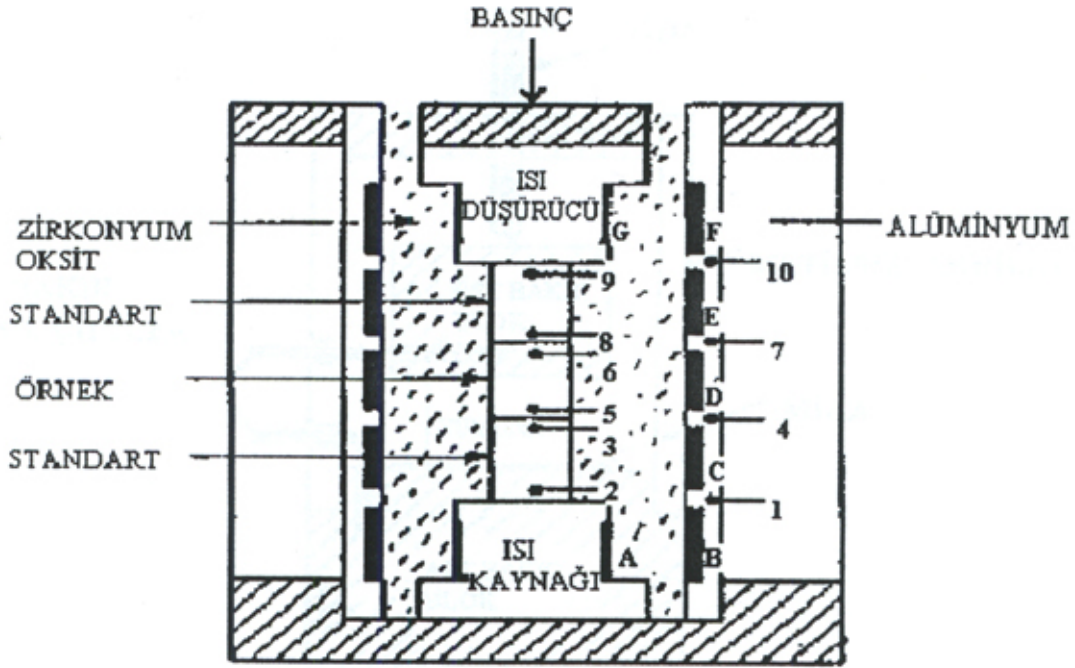
Isıl iletkenliği arttırmak için blokların (numune bütünüündeki) tüm yüzeyleri pürüzsüz ve düzdür, fakat küçük ısı dirençler hataya yol açmaz çünkü sıcaklık gradyanları numunelerin içine konulan ısı çiftleri ile ölçülmektedir.

Standart malzemelerin kesinlikle doğru ölçümleri çok büyük numuneler kullanılarak yapılabilmektedir. Çünkü böyle numunelerde ısı kayıpları küçük olanlara göre daha azdır.

#### 4.3.2.2 Dinamik Yöntemler

Statik yöntemlerle ölçüm genellikle uzun ve yorucu bir yöntemdir. Ioffe hataların %5’ten daha az olduğu bir dinamik yöntem bulmuşlardır. Bu alet Şekil 4.4’te gösterilmektedir. Burada numune iki tane bakır blok arasına konulmuş ve numune ile alt blok arasına elektriksel

yalıtım için mika yerleştirilmiştir. Numune, blok ve mika arasındaki ara yüzler temas direncini ihmal edilebilir düzeylere indirmek için gliserin, yağ, galyum veya bir miktar amalgam ile kaplanmıştır. Mika tabakasının ısı direnci için bazı kabuller yapmak gerekmektedir.



Şekil 4.3 Isıl iletkenliği ölçümü için Bowers tarafından kullanılan karşılaştırma yöntemi  
(Huang vd., 2005)

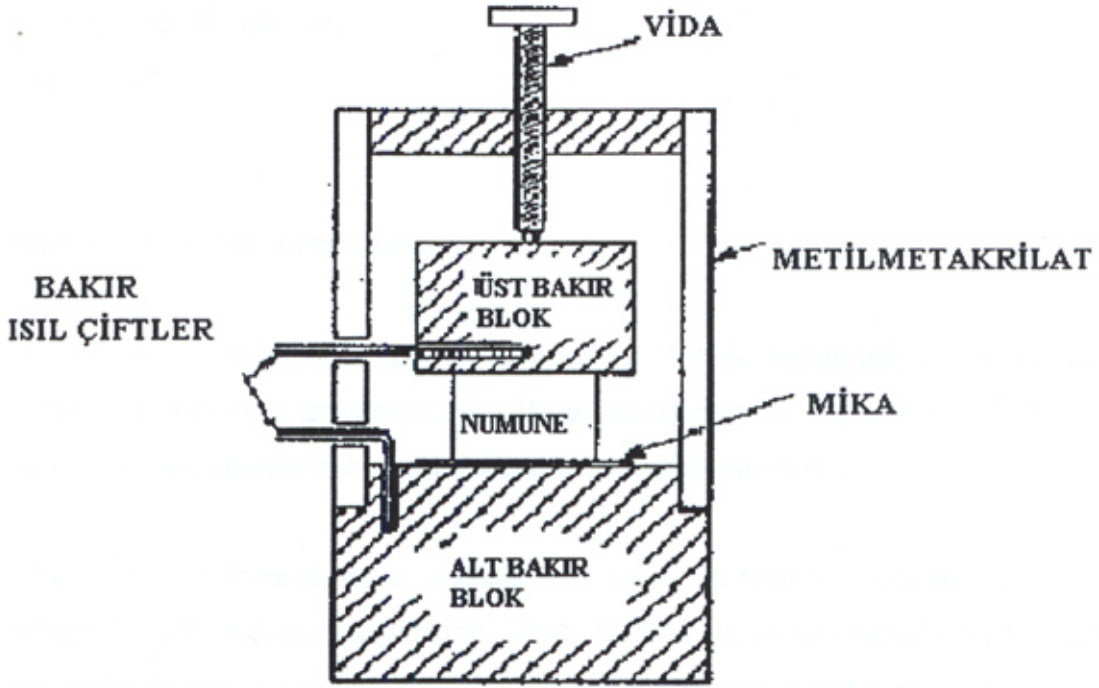
İlk olarak tüm aygıt oda sıcaklığındadır. Daha sonra alt blok düşük sıcaklıkta bir banyoya konulmakta ve iki blok arasındaki sıcaklık farkı ile birinin mutlak sıcaklığı sürekli kaydedilmektedir. "C<sub>2</sub>" ve "T<sub>2</sub>" yi üst bloğun ısı kapasitesi ve sıcaklığı olarak kabul edilirse, zamanla ısı kaybetmesi (4.4) nolu denklemlerle gösterilir.

$$C_2 dT_2/dt \quad (4.4)$$

İdeal durumda bu ısı kaybı (4.5) ifadesine eşit olmalıdır.

$$K(T_2 - T_1)A/L \quad (4.5)$$

T<sub>1</sub>: Alt bloğun sıcaklığı    K : Numunenin ısı iletkenliği  
A : Kesit alanı                    L : Uzunluk



Şekil 4.4 Isıl iletkenliği ölçmek için Ioffe tarafından kullanılan dinamik yöntem  
(Huang vd., 2005)

Böylece prensipte “K” hesaplanabilir. Pratikte alt bloğa geçen sıcaklığın bir kısmının üst bloktan ziyade numunenin kendisinden geldiğini hesaba katmak gerekir. Bu da numunenin ısıl kapasitesinin dörtte birinin, üst bloğun  $C_2$  ısıl kapasitesine eklenmesi gerektiğini göstermektedir.

Üst blok ile çevreleyen duvarlar arasında bir miktar ısı aktarımı söz konusudur. Gerekli düzeltme faktörü dengeye ulaştıktan sonra iki blok arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek belirlenebilir. Konveksiyon çok az önemlidir çünkü alt blok soğutucudur. Ayrıca kaptaki havanın çok azaltılmasıyla ihmal edilebilir boyutlara düşürülmektedir.

Kaganov ve Swann doğru sonuçların ancak soğutma periyodunun özel bir kısmında sıcaklık ölçümleri yapılarak elde edilebileceğine dikkat çektiler. Sıcaklığın değişme oranı, alt blok soğutma banyosuna konulduktan sonra veya iki bloğun sıcaklıkları neredeyse eşit olduğunda belirlenmelidir.

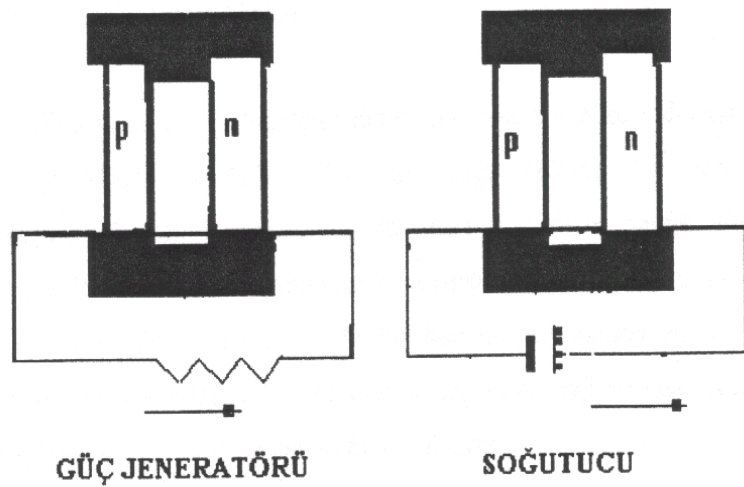
Powell ve arkadaşları Ulusal Fizik Laboratuvarı'nda bir ısı karşılaştırıcı geliştirdiler. Bu alet, iyi sıcaklık ileten malzemelerin kötü iletene oranla daha soğuk olmaları durumunu nicel bir kullanıma çevirmektedir.

Bu ısı karşılaştırıcı, ısı çift ekli iki adet fosfor-bronz topunun içine konulduğu bir balsa tahtasından oluşur (zayıf iletken). Isıl çiftler diferansiyel olarak birbirlerine bağlıdır.

Fosfor-bronz toplardan biri balsa tahtası bloğunun alt yüzeyinden çıkıntı yapmaktadır. Bütün alet bir fırına konulur ve uniform bir sıcaklık elde edildikten sonra alınır ve bir numunenin düz yüzeyine yerleştirilmektedir. Çıkıntı yapan topun ısı, kondüksiyonla ısı kaybedilmesi sebebiyle daha hızlı düşer. İki top arasındaki sıcaklık farkının büyüme hızı, numunenin ısı iletkenliği ile bir ilişki oluşturur. Bu enstrümanın bilinen iletkenlik değerlerine sahip numuneler kullanılarak kalibre edilmesi gereklidir ( Ni vd., 2005) .

#### 4.4 Düşük Güç Üretiminde Kaynak Olarak Termoelektrik Jeneratörler

Termoelektrik jeneratörlerin oluşturulmasında ve geliştirilmesinde, termoelementlerin maksimum gücü veya maksimum iş verim rejimlerinin bilinmesi gerekir. Bununla beraber ısı ileticilerinin özellikleri, ısı ve elektrik proseslerinin birbiriyle etkileri incelenmektedir. Bu proseste termoelementlerden geçen ısı ve elektrik akım ile etkileşmektedir.



Şekil 4.5 Basit termoelektrik çift [2]

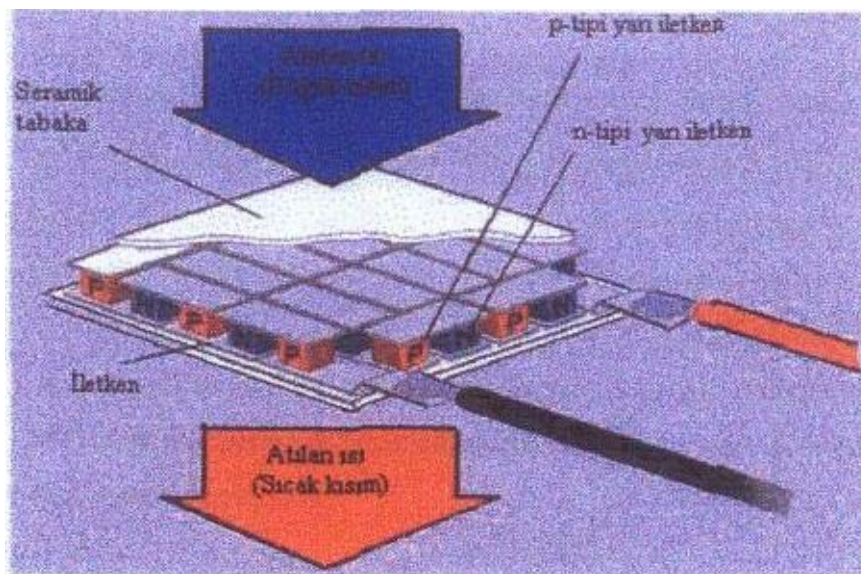
Elektronların enerjileri ısınan iletken metal plakada artarken, soğutulmuş iletken metal plakada azalmaktadır. Termoelektrik jeneratörlerin (TEJ) üretiminde kullanılan metal plakaların elektrik iletkenliği yüksek olmasına rağmen, bazı bölgelerde büyük ısı kayıpları görülmektedir. Bundan başka ısı kayıpları da ortaya çıkmaktadır. Bu tip kayıplar gözönünde tutularak termoelektrik jeneratörlerde, ısıl iletkenlik ve plakaların elektrik direnci arasındaki orantının belirlenmesi gerekir.

Farklı çalışma sıcaklığı aralıklarında istenilen maksimum verimi elde etmek için değişik termoelektrik metaller üzerinde araştırmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Yeni termoelementlerin üretilmesi için değişik alaşımlar geliştirilerek, bunların kimyasal ve termik özellikleri incelenmektedir.

Termoelementler ve termoelektrik jeneratörler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda bunların en uygun ve verimli çalışma yöntemleri ortaya konulmuştur.

Farklı yarı iletken alaşımlar elde edilerek geniş sıcaklık aralarında çalışan TEJ'ler üretilmiştir. Buna örnek olarak  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alaşımları verilebilir.

#### 4.4.1 Genel Cihaz Tasarımları



Şekil 4.6 p-tipi ve n-tipi termoçiftinden oluşan termoelektrik modül [1]



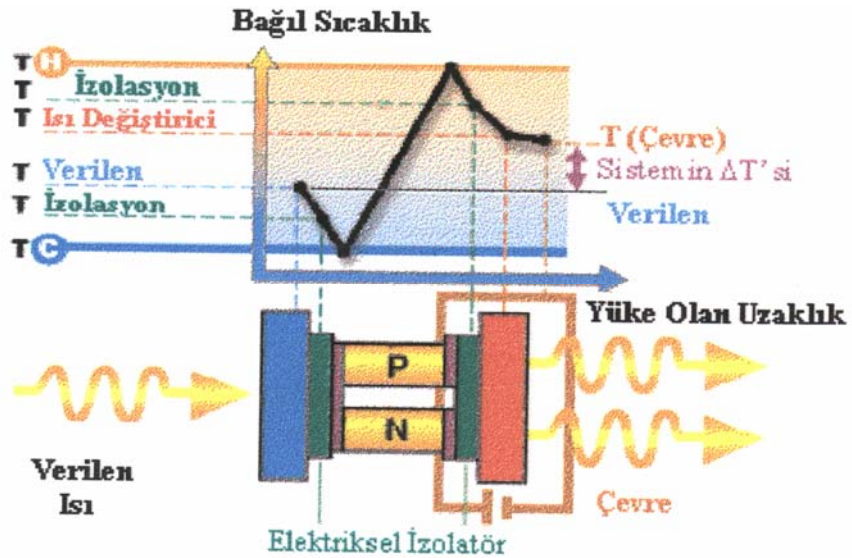
Termoelektrik modüllerde, büyük ısı çiftlerin seriler halinde dizilmesinden meydana gelmektedir (Şekil 4.6). Değişik kaynakların ısısı modülün bir yüzeyinden (genellikle sıcak plaka tercih edilir) sağlanır ve karşı yüzeyin düşük sıcaklığı reddedilir.

Elde edilen sıcaklık değişimleri modülün karşısında muhafaza edilir. Elektriksel güç harici yüklerden sağlanabilecektir. Seriler içerisinde veya serilerle paralel formdaki modüllerle elektriksel olarak bağlandığı zaman bir başka deyişle az miktarda güce ihtiyaç olduğu zaman güçteki azalma verimi, voltaj verimi içindeki azalma tarafından yürütülecektir. Isıl çiftlerin güç verimi yaklaşık olarak onun yüzeyine ve uzunluğuna orantılı durumdadır.

Kolay kırılabilir termoelektriksel yarı iletken malzemeler küçük alana sahip şekilde üretilmektedir. Örneğin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve kurşun tellür elementlerinin genişliği 0.06 cm'dir ve üretim teknolojisinin limit değeri olarak 0.01 cm'de silikon germanyum gösterilir. Silikon germanyum düşük güç ve yüksek voltaj içeren cihazlar için en uygun malzemedir. Metal-metal alaşımlarından oluşan ısı çiftler termoelektriksel parametrelere, Seebeck katsayılarına ve sonuç durumlarına bağlı olarak yarı metal ve yarı iletkenlerin prosesleri göz önüne alınarak üretilmektedir.

#### 4.5 Termoelementlerde Oluşan Enerji Prosesleri

Termoelementler **n** ve **p** iki yarı iletken plakadan oluşmaktadır.



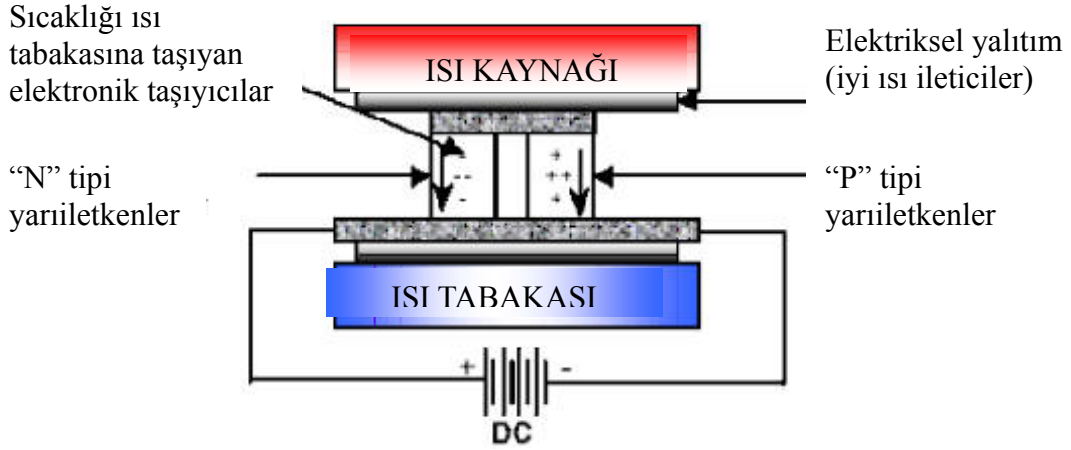
Şekil 4.7 Termoelementi oluşturan kısımlar ( Arakawa ve Hirayana, 2001)

**n** ve **p** tipi yarı iletken plakaların iki ucu birleştirici iletken metal plakalarla bağlanarak termoelement oluşturulur. Bu termoelemente elektrik akımı verildiğinde (Şekil 4.7), birinci iletken plakadan çıkan elektronlar **n** tipi yarı iletken plakasına geçer, pozitif akım ise **p** tipi yarı iletken plakasına yönelir. Bunun sonucunda 1. iletken plaka soğur. Ters yönde bulunan 2. iletken plaka ise gelen elektron ve pozitif akımdan dolayı ısınır. Isınan 2. iletken plakanın sıcaklığı ortam sıcaklığına yakın, soğutulan 1. metal plakanın sıcaklığı ise oldukça düşük değerlere ulaşmaktadır. Termoelementlerin sıcaklık düşüşü, termoelektrik verim ( $Z$ ) sabitine bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan yarı iletken plakaların elektrik iletkenliği farklılık gösterir.

Sonuçta elektrik akımı ile iki iletken plakada oluşan sıcaklık değişimi Thompson kuralını oluşturur. Her iki elektrik akım taşıyıcıları soğuk uçtan sıcak uca doğru hareket ederek (Thompson) ısı bu plakalar tarafından tutulmaktadır. Termoelementlerin çalışmasında Peltier, Seebeck ve Thompson'ın termoelektrik kuralları yer almaktadır. Termoelektrik elementlerde geri dönüşümsüz proseslerin oluşumu, plakalardan ısı açığı çıkması ve ısının yönlenip ayrışması sıcaklık farkına bağlıdır. Bu kurallar termoelektrik plakalardaki sıcaklık dağılımını, soğutma kabiliyetini ve diğer özelliklerini belirlemektedir. Sıcaklığı daha çok düşürmek için termoelementler bir batarya oluşturarak çalıştırılmaktadır (Pişkin, 2001).

#### 4.6 Termoelektrik Malzemelerle İlgili Uygulamalar

Termoelektrik malzemeler, hareketli parçaya sahip olmayan katı fazdaki aletlerdir. Birleşmiş soğutucu/ısıtıcı kabiliyeti birçok elektriksel enerji üreticileri ve soğutucu aletlerinde kullanım alanının artmasında önemli bir etkidir. Termoelektrik malzemeler ayrıca yüksek kesinlikte sıcaklık kontrolü gerektiren uygun aletlerde kullanılır. Şekil 4.8'de n- ve p-tipi termoelektrik malzemelerden oluşan TE (termoelektrik) çifti/modülü gösterilmektedir. n elektronlar ve p boşluklar gibi negatif ve pozitif tip yük taşıyıcı içeren malzemeler n ve p şeklinde gösterilir. Elektriksel toplayıcı boyunca p-tipi malzemedan n-tipi malzemeye elektron hareketi şeklinde çalışma prensibine sahip tipik TE çiftinde elektronlar ısı enerji absorbe ederek (soğuk kısımda) daha yüksek enerji seviyesine çıkarlar. Malzemenin kafesi boyunca devam eden elektronlar, düşük enerji durumuna inerken ısıyı sıcak kısma enerji şeklinde serbest bırakarak elektriksel toplayıcı boyunca n-tipi malzemedan p-tipi malzemeye doğru ilerlerler.



Şekil 4.8 n- ve p-tipi termoelektrik malzeme modülü [4]

#### 4.6.1 Soğutucuların Çalışma Prensipleri

Soğutucuların çalışma prensibi çok basittir. Bu çalışma prensibi kısaca şöyle özetlenebilir:

Bir sıvının buharlaştırılması sırasında ortamdaki ısı enerjisini soğurması ile ortam soğutulur. Elinizdeki suyun veya kolonyanın buharlaşması esnasında elinizin serinlediğini veya soğuduğunu hissetmişsinizdir. Su veya kolonya buharlaşırken ortamdaki ısıyı soğurmaktadır. Kolonyanın buharlaşma sıcaklığı suya göre daha düşük olduğundan dolayı elimiz daha çok soğur. Soğuma olayına başka bir örnek ise şu şekildedir: Yazın denizden çıktıktan hemen sonra eğer rüzgâr yoksa pek fazla üşümez ama hafif bir rüzgâr estiğinde vücudumuzdaki su hızla buharlaştığı için üşürüz. Buharlaşan sıvı daha düşük sıcaklıklarda sıvı halden buharlaşabiliyorsa bunun anlamı daha düşük sıcaklıklar elde edilebilir demektir. Buzdolabının içindeki sıcaklık bu yüzden daha düşüktür. İyi bir fikir olmasa da buzdolaplarında kullanılan soğutma akışkanını elimize aldığımızı düşünürsek akışkan buharlaşırken elimizi soğutacaktır.

Bir buzdolabının beş ana parçası vardır:

- Gazı sıkıştıran pompa-kompresör
- Soğutulacak birimin dışında ısı alışverişini sağlayan borular
- Genişleme vanası
- Soğutulacak birimin içinde ısı alışverişini sağlayan borular
- Soğutucu akışkan

Günümüzde birçok firma soğutucu akışkan olarak amonyak kullanmaktadır. Saf amonyak - 27°F (-32°C) de buharlaşmaktadır. Elektrikle çalışan bir buzdolabının çalışma prensibi kısaca aşağıdaki maddelerde belirtilmektedir

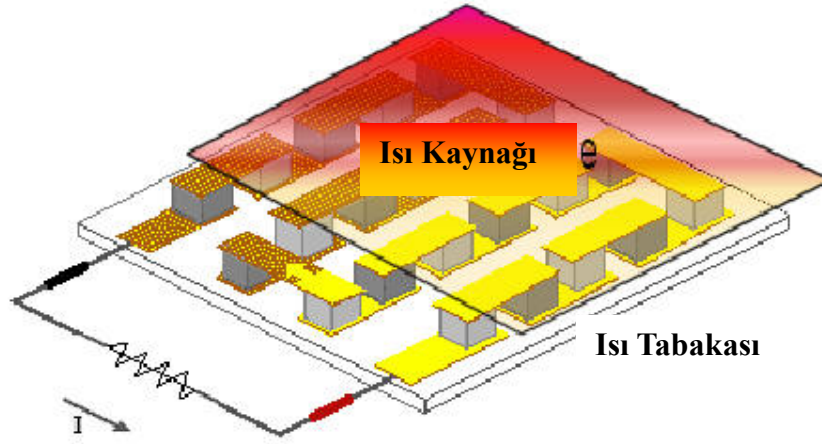
1. Kompresör soğutucu gazı sıkıştırır. Bu sıkıştırma, gazın basıncını ve sıcaklığını artırır Böylece ısı değiş-tokuşunu sağlayan borular ile ısıyı dağıtma işlemine başlanır.
2. Sıkışan gaz genleşme vanasına doğru ilerlerken sıvılaşmaya başlar ve sıvılaşmaya başlayan gaz genleşme vanasını geçer.
3. Genleşme vanasından geçen akışkan basıncın yüksek olduğu dar bir bölgeden basıncın düşük olduğu geniş bir bölgeye geçtikten sonra akışkan genleşir ve buharlaşır. Bu aşamada ortamdaki ısı soğurulur.
4. Buzdolabında soğutulacak kısımda bulunan ve içinden sıvı geçen sarmalları ile soğuk bölge elde edilir. Bu süreç sürdürülerek soğutma işlemine bir süreklilik kazandırılır.

Soğutma amaçlı kullanılacak olan buhar sıkıştırılır ve bir kompresör aracılığı ile yoğunlaştırıcıya (ısı değiştirici) pompalanır. Gazın sıkıştırılması sıcaklığının artmasına neden olur. Şimdi gazın sıcaklığı çevresindeki atmosferden daha fazladır. Isı yoğunlaştırıcıdan geçer ve yoğunlaştırıcıyı geçen gaz soğumaya başlar. Yoğunlaştırıcıdan ısının alınması sonucunda gaz sıvı hale gelir. Sıvı haldeki soğutucu genleşme vanasına (kapillari tüp) giderken hala basınç altındadır. Genleşme vanası sıvı haldeki soğutucu akışkanı alçak basınçta buhar haline (ısı değiş-tokuşu) dönüştürür. Alçak basınç sıvıyı kaynatıp gaz haline dönüşmesine neden olur. Sıvının gaz haline dönüşmesi ile ısı soğurulur. Soğurulan ısı gaz tarafından kompresöre taşınır ve bu döngü tekrarlanır. Böylece ısı soğuk bölgeden (buzdolabının içi) sıcak bölgeye (buzdolabının dışı) aktarılır.

Evlerde kullanılan buzdolabı ve dondurucuların büyük çoğunluğunda CFC-12 kullanılmıştır. HCFC-22'de yanıcı olmayan itici gazlara bir örnektir. Fakat HCFC'ler de ozon tabakasına tamamiyle zararsız olmadıklarından; Montreal Protokolü uyarınca ancak başka alternatifin bulunmadığı uygulamalarda kullanılabilirler (Özkoç, N. 1999).

#### 4.6.2 Termoelektrik Jeneratörler

Isı makinesi olan termoelektrik jeneratör gaz veya buhar yerine sıvı çalışan termoelementlerde elektronları kullanırlar. Termoelektrik jeneratörler (TEJ) termoelektrik malzemenin p-tipi ve n-tipi parçalarından oluşurlar. Bu parçalar sıcaklık farkı ile elektriksel akım oluştururlar ve Şekil 4.9'da gösterildiği gibi elektriksel olarak seri ve ısısal olarak paralel bağlanmışlardır. p- ve n-tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilmesiyle voltaj ve dolayısıyla elektriksel güç oluşur. Çünkü termo ısı güç, S, p- ve n- tipi malzemelere göre ters işaretlidir. Yüksek ısı gücün yanı sıra yüksek elektriksel verim enerji dönüşümü ve düşük ısıl iletkenlik sırasıyla s ve k gereklidir. Bu nedenle termoelektrik dönüşüm malzemesinin kararlı malzeme parametresi Z'dir.



Şekil 4.9 Termoelektrik jeneratör gösterimi [4]

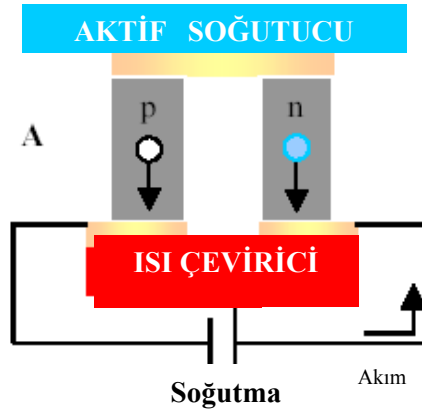
Radyoaktif izotoplar sürekli periyotta radyo izotop TEJ kullanımını olanaklı kılan ısı kaynağı işlevini görür. Dışarıdaki gezegenlere güneşten uzağa uydu gönderirken foto-voltaj hücrelerinin kullanımı imkansızdır. Bu kadar uzaklıkta gerekli gücü oluşturmak için yeterli solar enerji yoktur. Bu nedenle NASA uzak gezegenlere insansız uzay roketi gönderirken termioyonik jeneratörler kullanılmaktadır.

Termoelektrik jeneratörler atık ısı kaynaklarından akım üretmek için kullanılırlar. Örneğin Seiko tarafından üretilen yeni model bir saat vücut ısısını kullanarak kendi enerjisini sağlayabilmekte ve pil ihtiyacı duymamaktadır. Termoelektrik modüllerin hareketli parçası olmaması, küçük boyutlarda ve hafif olmaları soğutma, ısıtma ve elektrik gücü üretme yeteneği nedeniyle genelde askeri birimlerde, sağlık sektöründe, endüstride, bilimsel alanlarda, elektro-optikte ve iletişimde kullanılır. Bunların yanı sıra, TE (termoelektrik)

jeneratörleri çevre zarar verecek kirletici madde üretmemesi, jeoısıl enerji gibi düşük sıcaklıklar kullanması ve elektrik üretimi esnasında kayıpların olmaması gibi özelliklere de sahiptir [4].

#### 4.6.3 Termoelektrik Soğutucular

Termoelektrik soğutucular en az çevre sıcaklığında soğutma sıcaklık döngüsü ve sıcaklık kararlılığı gerektiren aletlerde katı fazda ısı pompaları olarak kullanılırlar. İki elektriksel yalıtkan olarak kullanılan ısısal iletken seramik levhaların arasına konulan elektriksel olarak bağlanmış metal bağlayıcı şekil şeritlerden oluşan birçok değişimli külçe şeklinde n- ve p-tipi yarıiletken termoelementlerden oluşan termoelektrik çevirici modül Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Elektrik akımı modül boyunca geçerken ısı modülün bir yüzünde absorbe edilir ve buzdolabı gibi çalışan aletlerde diğer yüz tarafından karşı yüze gönderilir. Aracın verimi genelde Carnot veriminin yüzdesi olarak verilir. Şimdiki termoelektrik araçlar yaklaşık %10 Carnot verimliliği ile çalışırlar. Kompresörlerin verimliliği yaklaşık %30'dur ve boyuta göre yükselme gösterir. Carnot limitinin dışında termoelektrik araçların verimliliğinin başka bir ifadesi yoktur.



Şekil 4.10 Termoelektrik soğutma ünitesinin şematik gösterimi [4]

Termoelektrik soğutucular/buzdolapları, küçük boyutları, yüksek güvenilirlikleri, geniş çalışma sıcaklığı sınırları, düşük güç ihtiyacı ve hiçbir soğutucu veya sıvı gazın kullanılmaması gibi geniş uygulama çeşitliliği nedeniyle uygundur. Bunun yanında kızıl ötesi dedektörler, düşük frekans yükseltici ve bilgisayar çipleri gibi ısıya duyarlı elektronik aygıtlara noktasal soğutma sağlar. Yoğun soğutucu üniteleri lazer diyotlar optiklerin çalışma

sıcaklığının kararlılığı içinde kullanılırlar. Ayrıca dijital kameralarda bazı çift yüklü aletli dedektörler soğutmak amacıyla termoelektrik etkileri kullanırlar.

#### 4.6.3.1 Termoelektrik Soğutucuların Avantajları

Termoelektrik modüllerin kullanımı genelde en iyi çözümdür ve ısının idare edilmesi gereken sistemlerde ise tek çözüm yoludur. Her yönüyle hiçbir soğutma sistemi ideal değilken ve her alet için termoelektrik modüllerin kullanımı uygun değilken, termoelektrik soğutucular alternatif teknoloji olarak daha büyük avantajlar sağlar. Termoelektrik modüllerin bazı en önemli özellikleri şunlardır:

- Hareket eden parçaların bulunmaması: Termoelektrik modül hareket etmeyen parçası olmaksızın elektriksel olarak çalışabilir. Bu nedenle hemen hemen hiç bakıma ihtiyaç duymazlar.
- Küçük boyutları ve ağırlığı: Bütün termoelektrik soğutucu sistemleri diğer benzer mekanik sistemlere göre çok daha küçük ve daha hafiftir. Buna ek olarak, standartlarının çeşitliliği ve özel boyut seçenekleri ve konfigürasyonları tam olarak ihtiyaç duyulan aletin elde edilmesini sağlar.
- Çevre sıcaklığında soğutabilme özelliği: Konvansiyonel ısı tabakası sıcaklığı çevre sıcaklığının üstüne yükseltmek gerekirken termoelektrik soğutucular çevre sıcaklığı değerlerinin altında sıcaklık üretmek için aynı tabakaya bağlanır.
- Aynı modülle ısıtma ya da soğutma yapılabilmesi: Termoelektrik soğutucular uygulanan DC (doğru akım) gücün polarlığına bağlı olarak ısıtır veya soğutur. Bu özellik verilen sistemde farklı ısıtma ve soğutma fonksiyonları sağlama ihtiyacından kurtarır.
- Kesin sıcaklık kontrolü: Yaklaşık sıcaklık kontrol çemberi sayesinde termoelektrik soğutucular  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 'den daha iyi kontrol sıcaklıklarına sahiptirler.
- Yüksek güvenilirlik: Termoelektrik modüller katı hal yapısında olduklarından yüksek güvenilirlik gösterirler. Güvenilirlik alete bağlı olsa da tipik termoelektrik soğutucuların ömrü 200.000 saatten daha fazladır.

- Elektriksel olarak sessiz çalışma: Mekanik soğutucu sistemlerine göre termoelektrik modüller hiçbir elektriksel ses üretmez ve duyarlı elektronik sensörler bağlanılarak kullanılabilirler.
- Her türlü yönlendirmede çalışma: Termoelektrikler her türlü yönlendirmede çalışabilirler ve 0 yerçekimli ortamlara uyumludur. Böylece birçok uzay araçlarında kullanılabilir.
- Uygun güç kaynağı: termoelektrik modüller doğrudan DC (doğru akım) güç kaynaklarında çalışırlar. Geniş giriş gerilim ve akım sınırlarına sahip modüller kullanılabilir. Sinyal genişliği modülasyonu birçok alette kullanılabilir.
- Nokta soğutma: Termoelektrik soğutucularla sadece belli bir parçayı veya alanı soğutmak mümkündür. Böylece geri kalan soğutulmaya ihtiyacı olmayan kısımlar soğutulmaz.
- Elektriksel güç üretebilme yeteneği: Termoelektrik soğutucuların yüzüne diferansiyel sıcaklık uygulayarak yani tersi şekilde kullanılırsa küçük bir miktar DC güç elde etmek mümkündür.
- Çevreye duyarlılığı: Konvansiyonel soğutucu sistemleri kloroflorokarbonlar veya diğer kimyasallar kullanılmadan üretilemezler. Bu kimyasal maddeler çevreye zarar verebilirler. Termoelektrik aletler hiçbir tür gazı kullanmaz ve üretmez [2].

#### **4.6.4 Termoelektrik Modüllerin Kullanım Alanları**

Termoelektrik modüllerin kullanıldığı tipik modüller başlıca şunlardır:

- Kara kutu soğutma
- Kalorimetre
- Nem gidericiler
- Gece görüş ekipmanı
- Lazer diyot soğutucuları



- Kızılötesi detektörleri
- Donma noktası referansı
- Osmometreler
- Çiğ noktası higrometreleri
- Çevre analizleri
- Islak proses sıcaklık kontrolörleri
- Isıl yoğunluk ölçümleri
- Devrimli soğutucular
- Buzdolapları
- Hassas ısı karakterizasyonu
- Tüp soğutucular
- Hassas devre soğutucuları
- Elektro hücre soğutucuları
- Elektronik soğutucular
- Sabit sıcaklık soğutucuları
- Silah dürbünleri
- Yarıiletken hassas miller
- Parametrik büyütücüler
- Kısa dalga amplikatörler
- Şarap mahzenleri

## 5. YARI İLETKEN ALAŞIMLARIN ÖTEKTİK YAPISININ İNCELENMESİ

Dünya’da ötektik alaşımların katılaşmalarını konu alan çalışmalar son yirmi yılda yoğunluk kazanmıştır. Bu konudaki ilk çalışmaların çoğunluğu mikro yapı ve kristalografiyi anlamaya yönelikti. İkinci bir fazın varlığının malzemenin elektronik özellikleri üzerinde zararlı etkileri olduğu bilindiğinden, elektronik malzeme konusundaki araştırmalar, tek fazlı kristallerin geliştirilmesine yönelmişti. Bu nedenle, ötektiklerin elektronik uygulamaları olabileceği nispeten geç fark edilmiştir.

Elektronik uygulama yönelik ötektiklerde genel olarak, yarı iletken faz içinde yönelmiş metalik fiberlerin çapının 1  $\mu$  civarında ve hacimsel oranın düşük olması istenir. Yarı iletken malzemelerin elektronik özellikleri, belirli elementlerin çok küçük miktarda dahi olmaları nedeniyle, bu elementlerin ötektik fazlar içindeki çözünürlüğünden çok az olması veya hiç olmaması arzu edilir.

Elektronik ve optik teknolojilerin gelişmeler, her çeşit ısı enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesini gündeme getirmiştir. Bu arada ,elektrik enerjisi kullanılarak elektronik soğutma ve ısıtma yapan yarı iletken kristaller de geliştirilmiştir. Bu enerji dönüşümü ‘termoelektrik dönüşüm’ ve bu amaçla kullanılan yarı iletken malzemelere de ‘termoelektrik malzemeler’ adı verilmektedir. Bu kristallerde oluşan soğutma veya ısıtma etkisi, verilen elektrik enerjisine karşı çok duyarlıdır. Mekanik titreşim ve elektronik gürültü olmadan anında ısıtma veya soğutma etkisi yaratırlar. Seebeck ve peltier etkilerden kaynaklanan bu enerji dönüşümü şekilde şematik olarak açıklanmıştır. P-tip ve N-tip yarı iletken kristaller bir uçlarından metal levha ile birleştirilirler. Bu metal yarı iletken birleşme yerlerinde seebeck veya peltier etkileri oluşur (Hwang vd., 2001).

Termoelektrik malzemeler toz metalürjisi, yönlendirecek katılaşma ve tek kristal büyütme teknikleriyle üretilebilmektedir. Bunlar içinde tek kristal büyütme tekniği en iyisidir. En yaygın teknik ise toz metalürjisidir. Termoelektrik malzemeler yüksek termoelektrik güç( $Q$ , seebeck katsayısı), joule ısısının az olması için yüksek elektriksel iletkenlik ( $Q_e=1/\rho$ ) ve malzemenin ilgili uçları arasındaki sıcaklık farkının yüksek olması için düşük ısıl iletkenlik ( $\sigma_T$ ) istenir. Bir malzemenin termoelektrik kalite faktörü  $Z=Q^2/\sigma_T\rho$  bağıntısı ile belirlenir.  $Z> 2.10^{-3} K^{-1}$  olan termoelektrik malzemeler uygulama alanı bulabilmiştir. Ötektiklerde termoelektrik kalite faktörü, tek fazlı malzemelerde göre çok düşüktür. Fakat, bazı ötektiklerin

termoelektrik özelliklerinin anizotropik olmasından yararlanılabilir. Tek fazlı termoelektrik yarı iletkenler,halen hassas termostatlar gibi cihazların yapımında ve uzay araçları kullanılmaktadır. NASA'nın Voyager ve Galileo uzay gezilerinde gönderdiği araçlarda ve dünya etrafındaki uydularda radyoizotop yakıtlı termoelektrik modüller vardır.

(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) temel alınarak n-tipi termoelektrik malzemeler incelendiğinde bu alaşımlar 300-600 K sıcaklıkları arasında iken termoelektrik verimleri  $Z_{ort}=2.10^{-3}K^{-1}$  üzerinde olduğu görülmektedir.

PbS-Sb-(NiSb),PbTe-Sb), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-metal çift fazlı sistemlerinin makro yapıları incelenmektedir. Bu sistemler üzerinde meydana gelen elastik deformasyonlar elektron mikroskobu ile belirlenmektedir.

Bu sistemler üzerinde meydana gelen çok katmanlı geçiş katmanları: PbTe-ötektik (PbTe-Sb)-ötektik PbTe-NiSb) metal; PbS-ötektik (PbS-Sb(NiSb) metal ve Bi ötektik (Bi-metal),mekaniksel yükü artırmakla birlikte termoelektrikte yerleşmiş kullanılışları mevcuttur.

Yapılan incelemeler sayesinde bir dizi sistemin bilimsel önemi anlaşılmaktadır.

-Düzgün sertliği ile tanımlanan PbS(PbTe)-NiSb ötektik mikro yapısı temel alındığında, ötektik bileşen fazlar, bir fazdan diğere düz geçişlerle yerlerini belirler.

-Ötektik Pb(PbTe)-NiSb'de oriyantasyon oranı kusurların giderilmesi ile, kristal büyütmede elastik deformasyonla meydana gelmektedir.

Anlaşıldığı gibi yüksek plastikler ve ötektik fazlar arasında kurulmuş belirli oriyantasyon oranından dolayı, A<sub>IV</sub>B<sub>VI</sub> -metal ve A<sub>2V</sub>B<sub>3VI</sub> ötektik sistemlerin temel olarak termoelektrik yapısında uygun geçişler meydana gelmektedir.

-Araştırılan yüksek plastiklerle PbS-Sb (NiSb), Bi-(Se,Te,Sn,Cd) yarı iletken ve metaller arasındaki elektronik bağlantı sağlanmaktadır. Anlaşılacağı gibi bu araştırmalar içinde heterofaz sistemler A<sub>IV</sub>B<sub>VI</sub>-NiSb mevcut bağlantı sınırı için faz aralığı üstünde dış elektronlarının geneline rağmen ve mekanizmanın elastik deformasyonu pahasına, fazlar bükülü form halini alırlar.

Materyal olarak, 300-600 K sıcaklık aralığındaki bileşenler olarak, A<sup>V</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub> ve bunların katı çözeltileri ve 600-900 K sistemler için A<sup>IV</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>2</sub> kullanılmıştır. Ancak, heterojen A<sup>V</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup><sub>3</sub>(A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>) ya metal sistemlerin incelenmesine çok az önem verilmiştir. İki bileşenli sistemli katı

çözeltilerin üzerine yapılan araştırmalardan çok daha karmaşık bileşenler üzerine yapılan araştırmalara yönelmek gerekmektedir. Bu gibi karmaşık bileşenlerin termoelektrik özellikleri üzerinde yapılan araştırmalar, bunların değişik yapısal hata türleri, elektron ve fotonların dağılışları hakkında açıklayıcı bilgiler vermiştir.

Güçlü, kararlı, yarıiletken-metal bileşenlerin elde edilmesinde karşılaşılan zorluklar üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Ancak bu araştırmaların halen devam etmesi gerekmektedir. TE (Termoelement) materyallerin elde edilmesi ve çok-fazlı sistemlerdeki (elektrikseller dahil) başarılarla rağmen, bunlar üzerindeki araştırmalar oldukça azdır. Fiziko-tekniik ve kimya mühendisliği problemlerinin çözülmesi bu eksikliği azaltacaktır.

TB (Termobatarya)'nin elde edilme yönteminin getirdiği avantajların yanı sıra bu konuda ciddi eksiklikler bulunmaktadır:

-Tanecik sınırlarındaki farklılıklar bileşik içindeki bileşenlerin farklı kristal kafesine sahip olmasından kaynaklanmakta ve bunun giderilmesi için bileşenlerin uygun olarak ayarlanması gerekmektedir.

-Yarıiletken-metal (SM) kararlılığı ve kimyasal reaksiyondaki kısaltmalar nedeniyle istenilen düzenlemelerin yapılması her zaman mümkün olmamaktadır.

-Materyallerin ısısız genleşme katsayılarındaki (FTE-Factor of Thermal Expansion) farklılıklar ve düşük esneklik özellikleri, bunların periyodik sıcaklık basıncında (voltage) bileşenleri kırılmalarına neden olmaktadır.

TB materyalleri üzerindeki araştırmalar, birbirinden bağımsız olarak yürütölmekte ve bunlar arasında bir ilişki kurulamamaktadır. TE alaşımlar üzerindeki araştırmalar, en yeni katı kütle teorisine dayandırıldığında, TE bileşiğinin, kabul edilmiş sistem faz diyagramlarındaki fiziko-kimyasal etkileşime her zaman uymadığı görölmektedir. Bu nedenle, yarıiletken-metallerin faz diyagramları üzerinde yeni araştırmaların yapılması ve faz dengelerindeki özel durumların açıklanması gerekmektedir. Birbirleri ile bileşen oluşturan materyallerin etkileşim arayüz sınırlarındaki makro yapıların üzerinde çalışmalar yapılması gerekmektedir. Yapı katmanları arasındaki farklılıkların giderilmesi ile ilgili olarak gerekli temel işlemlerin yapılabilmesi için, ötektik alaşımların arayüz sınırlarındaki elektronik yapısı hakkında bilgi sahibi olunması gerekmektedir.

Bu nedenle, ötektik türde bir  $A^{IV}B^{VI}$ -Metal sisteminde, özel ötektik bir noktadaki sınırlar arasındaki etkileşim morfolojisi incelenerek faz diyagramındaki faz dengelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

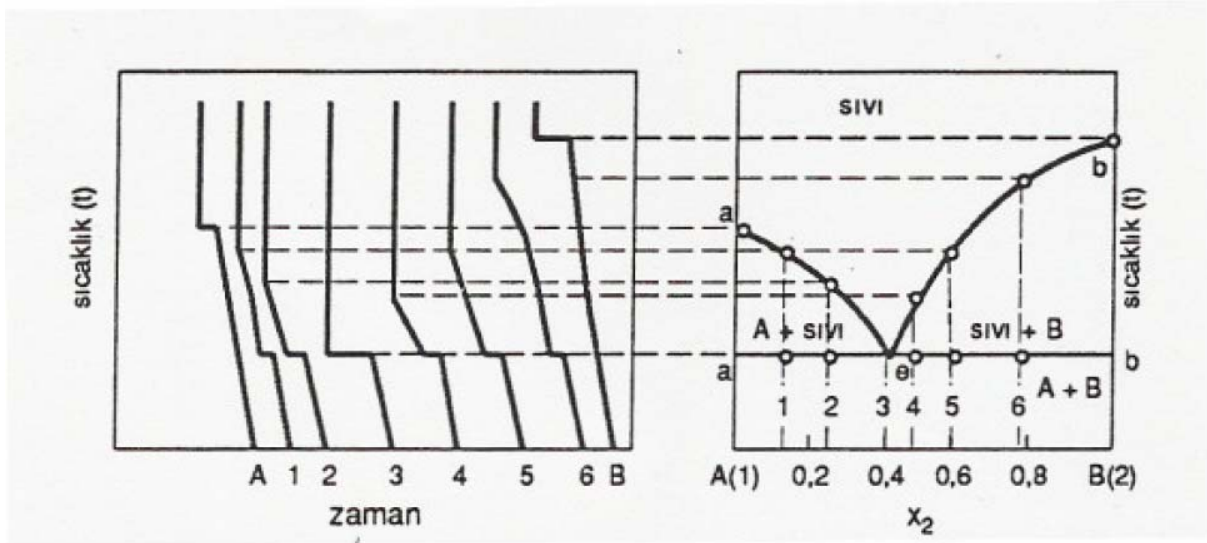
İncelemenin amacı, yüksek TE özelliklerine sahip alaşımların, kaliteli, dengeli, düzenli yapılarının ve oldukça yararlı bileşiklerin elde edilmesindeki teknolojinin belirlenmesidir.

### 5.1 Sıvı-Sıvı ve Katı-Katı Dengelerin Faz Diyagramları

Bir sistemde tüm şiddet özelliklerinin aynı olduğu bölgelere faz; faz sınırlarını basınç, sıcaklık ve bileşime bağlı olarak gösteren grafiklere **faz diyagramı** denir.

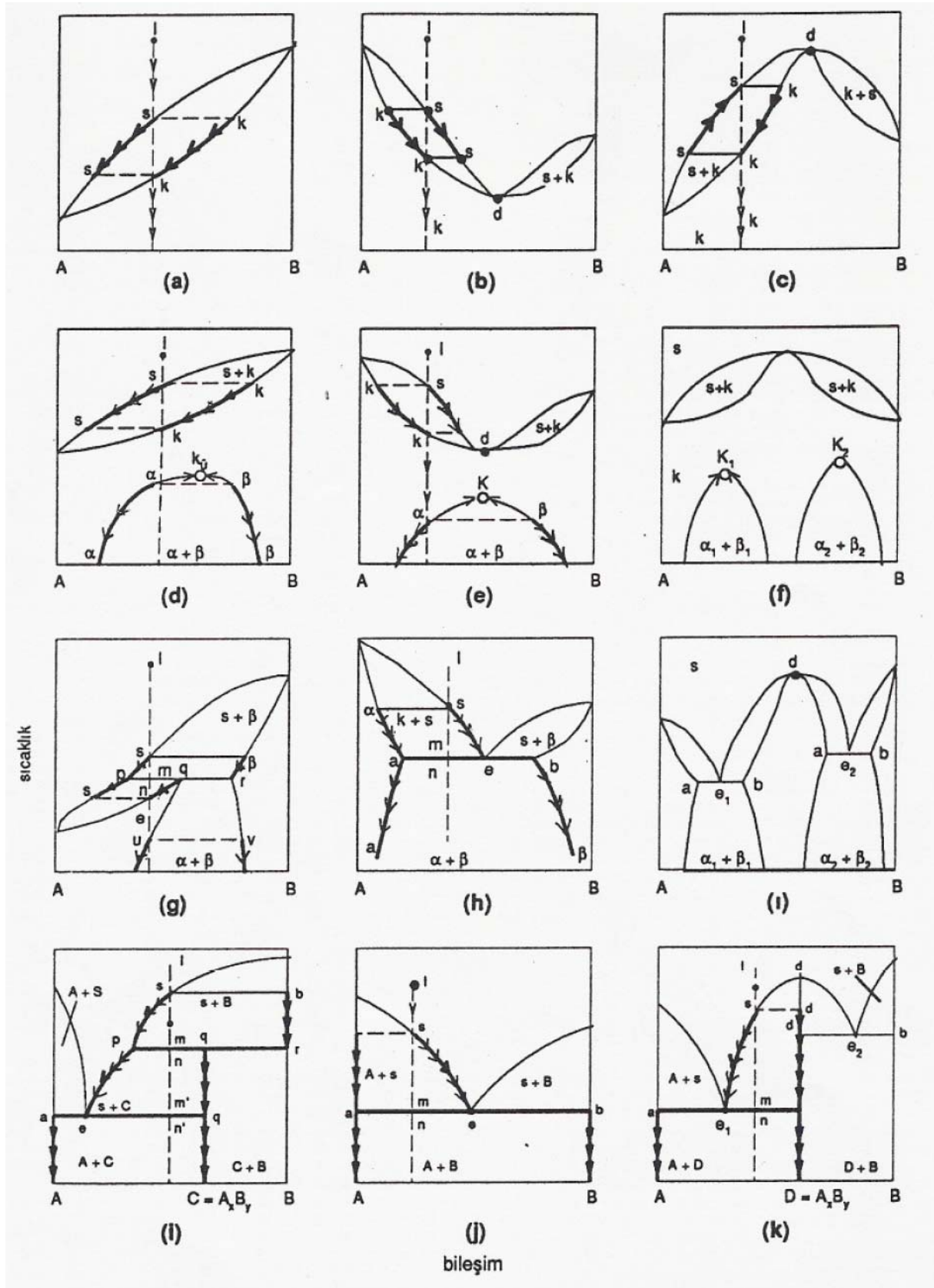
#### 5.1.1 Soğuma Eğrilerinden Faz Diyagramlarına Geçiş

Her iki bileşen ile de doymun olan ve en düşük donma sıcaklığına sahip olan çözeltiliye **ötektik sıvı**, bu sıvının bileşimine ötektik bileşim ve bileşimi sabit kalarak bu sıvının tümünün donduğu sabit sıcaklığa **ötektik sıcaklık** adı verilir. Ötektik bileşim ve ötektik sıcaklık konlarına sahip olan sıcaklık-bileşim faz diyagramındaki e noktasına ise **ötektik nokta** denir.



Şekil 5.1 Soğuma eğrilerinden sıcaklık-bileşim faz diyagramlarına geçiş

## 5.1.2 Katı Çözelti Oluşumu



**Şekil 5.2** İki bileşenli karışımlarda katı-sıvı ve sıvı-sıvı dengelerini gösteren tipik faz diyagramları (s sıvı, k katı çözelti;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\alpha_2$  ve  $\beta_2$  farklı katı çözeltiler; d distektik nokta; e,  $e_1$  ve  $e_2$  ötektik noktalar; aeb,  $ae_1d$  ve  $de_2b$  ötektik doğrular; pqr peritektik doğru;  $A_x B_y=C$  bileşimini değiştirerek eriyen bir kimyasal bileşik  $A_x B_y=D$  bileşimini değiştirmeden eriyen bir kimyasal bileşik)

### 5.1.3 Ötektik Dönüşüm

Ötektik sıvının sabit bileşim ve sıcaklıkta tümüyle donarak A+B ya da  $\alpha + \beta$  heterojen katı karışımı vermesine **ötektik dönüşüm** denir. Sıvı fazın tümüyle ortadan kalktığı sıcaklığa **ötektik sıcaklık** denir.

### 5.1.4 Distektik Dönüşüm: Kongruent Erime

Şekil 5.2 içindeki (b), (c), (e),(f), (ı) ve (k) faz diyagramlarında sıvı faz ile katı fazın bileşimlerinin aynı olduğu d noktalarına **distektik nokta** denir. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta distektik sıvının bileşimini değiştirmeden aynı bileşimli katı vermek üzere tersinir olarak donmasına **distektik dönüşüm** adı verilir. Eridiği zaman aynı bileşimli sıvı karışım veren  $A_x B_y$  maddelerine bileşimini değiştirmeden yani düzenli eriyen anlamına gelen **kongruent eriyen kimyasal bileşik** adı verilir.

### 5.1.5 Peritektik Dönüşüm

Şekil 5.2 içindeki (g) ve (i) faz diyagramlarında görülen m ve n noktaları ile simgelenen sistemler arasında sabit basınç ve sabit sıcaklıkta tersinir olarak yürüyen geçişe **peritektik dönüşüm** adı verilir. Peritektik dönüşüm sırasında bileşimi değişmeyen ve p ile simgelenen sıvı faza **peritektik sıvı**, p noktasına **peritektik nokta**, pqr çizgisinin gösterdiği sıcaklığa ise **peritektik sıcaklık** denir.

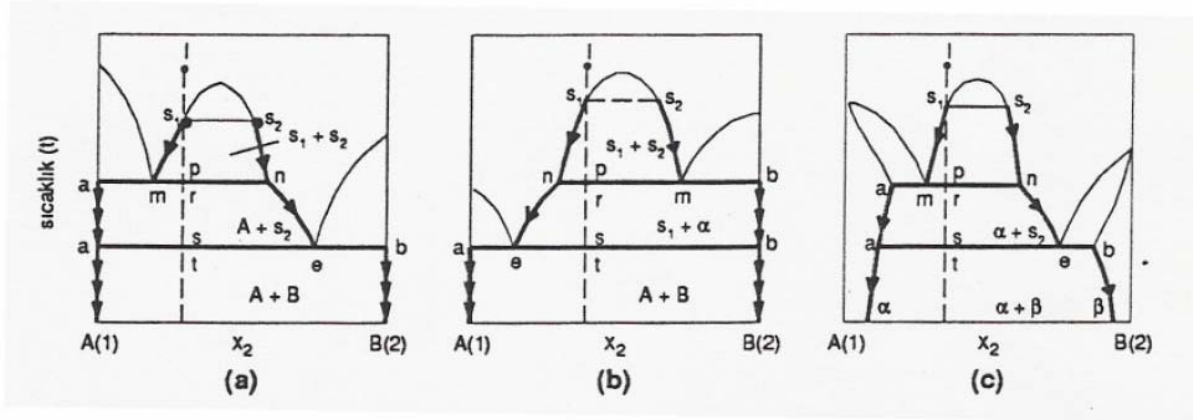
### 5.1.6 Kimyasal Bileşikli Peritektik Dönüşüm: Inkongruent Erime

Eridiği zaman aynı bileşimli sıvıyı vermeyip bir başka katı fazın ortaya çıkmasına neden olduğundan dolayı  $A_x B_y(q)$  katısına **inkongruent eriyen bileşik** adı verilir.

### 5.1.7 Monotektik Dönüşüm

P noktası ile gösterilen sıvı-sıvı heterojen karışımın sıcaklığına **monotektik sıcaklık**, bu heterojen karışımdaki fazlardan biri olan ve m ile gösterilen homojen çözeltiliye ise **monotektik sıvı** adı verilir. Faz diyagramlarında p ile simgelenen sistemden ısı uzaklaştırılmaya devam edilirse sıcaklığın düşmeyip belli bir süre sabit kaldığı görülür. Bu

süre içinde monotektik sıvı bitene dek sistemden A yada B veya  $\alpha$  ya da  $\beta$  fazlarından birinin ayrılmasına **monotektik dönüşüm** adı verilir.



Şekil 5.3 Monotektik ve ötektik dönüşümlerin gözlemlendiği iki bileşenli karışımların sabit basınçta şematik olarak çizilen olası sıcaklık-bileşim diyagramları

### 5.1.8 Ötektoid Dönüşüm

Bir sıvı fazın iki katı fazı vererek ortadan kalkmasına **ötektik dönüşüm** denildiği gibi bir katı fazın da iki katı faz vererek ortadan kalkmasına **ötektoid dönüşüm** denilir.

Peritektik dönüşüm sırasında ortaya çıkan ve  $\gamma$  ile simgelenen katı çözeltiliye **austenit** denir.  $e_2$  bileşimli  $\gamma$  katı çözeltisi tümüyle ortadan kalkarken sementit adı verilen  $Fe_3C$  kimyasal bileşiğinin ortaya çıkmasına **ötektoid dönüşüm** adı verilir. Ötektoid dönüşümün yürüdüğü sabit sıcaklığa **ötektoid sıcaklık**, bu sıcaklıktaki  $e_2$  noktasına ise **ötektoid nokta** denir (John, 2001).

### 5.2 Halojen Bizmut, Antimuan ve Tellür'ün Fiziko-kimyasal Özellikleri

Geniş TE dalları arasında, bileşenlerin bileştirilmesindeki problemin nasıl çözüleceğine karar verilirken, yapılması gereken bir çok iş vardır. Bunların yerine getirilmesi, yarıiletken ve ametallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri yönünde sürekli olarak araştırma yapılmasını da gerektirmektedir. Bu amaçla, yarıiletken-metal ve diğer intermetalik bileşenlerin mevcut faz diyagramlarının kullanılması gerekmektedir. Bu diyagramlardaki mevcut faz dengelerindeki özel noktalar, özellikle de bir noktadaki ötektiğin bulunması çok önemlidir. Genel olarak, TE alaşımların oluşturulmasındaki problemlerin giderilmesi için verilecek kararlarda, ötektik türde bir faz diyagramında, yarı iletken [(Bi-Te-Se), (Sb-Bi (Te), (PbS-PbTe)]-[Sb, Ni, Bi,



NiSb ] sistemlerindeki faz dengelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Buna ek olarak, özel ötektik noktadaki, alaşım oluşturan bileşenler arasındaki arayüz sınırlarının morfolojisinin incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, TE materyalleri oluşturan bileşenleri seçmeden önce, bu tür sınırlı çözünürlüğü olan basit ötektik formdaki bir durumun faz diyagramlarının incelenmesi ve analiz edilmesi gerekmektedir.

Bu yönde oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Yarıiletken-metal halinin faz diyagramları araştırılmış, dönüşüm bileşenleri olarak uygun olan ötektik alaşımlar bulunmuş, bunların fiziko-kimyasal özellikleri incelenmiştir. Daha fazla araştırmanın yapılması için, işlevsiz haldeki ötektik halin faz diyagramlarının ve ötektik olarak katı çözeltiler oluşturan sistemlerin homojenizasyon faz diyagramlarının analiz edilmesi gerekmektedir.

### 5.2.1 Genel Noktalar

Kimyasal elementler arasındaki etkileşim oldukça karmaşık bir şekilde oluşur. Etkileşimin ortaya çıkardığı sonuç, elementin konsantrasyonuna, doğasına, ısı ve diğer dış faktörlere bağlıdır.

Termodinamik sistem, fiziko-kimyasal sistem olarak ifade edilmek istenen sistemin değişik bölgelerinde madde değiş tokuşunun yapmalabilmesinin mümkün olduğu sistemdir (örneğin difüzyon işlemi gibi).

Fiziko-kimyasal sistem ise heterojen sistem olarak ifade edilmek istenen, sistemin içindeki bir bölümü diğerlerinden ayıran, bir tek özelliği dahi olsa; spazmodik bir değişikliğin olduğu bir yüzeyin bulunduğu sistem anlamındadır. Heterojen sisteme örnek olarak, erime noktasındaki bir monokristal verilebilir.

Fiziko-kimyasal sistemler ise homojen sistem olarak ifade edilmek istenen, ünitenin içinde hiçbir ayırt edici yüzeyin bulunmamasıdır. (Örneğin, bir mono kristal, polikristal gibi.)

Faz bir homojen sistem olup, dengede yer almaktadır veya heterojen sistemlerin heterojen kısımlarının dengede yer alan homojen kısımlarıdır. İkifazlı sistemlere örnek olarak, diğer materyalleri içeren bir kristal verilebilir. ( Sudaki buz kristali, ötektik alaşımlar gibi.)

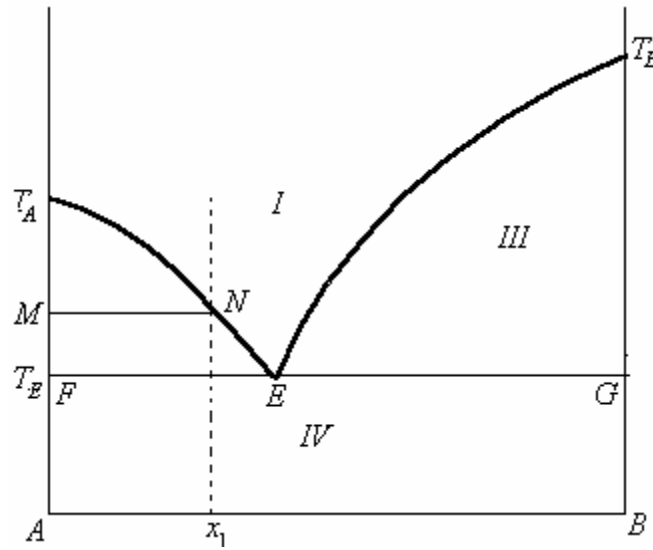
Katı cisimlerde, fazın önemli özelliklerinden biri, onun kristal kafesidir (nükleer yapısı). Her faz sadece kendine has bir kristal kafese sahiptir.

Farklı bileşenlerden oluşan maddelerin etkileşimiyle oluşan katı haldeki cisimlerde faz olarak üç durum mümkündür: Bileşik, katı çözelti (değiştirmek, yerine koymak, çıkartmak) ve mekanik karışımlar.

Mekanik karışımlar birçok fazdan oluşur. Karışımın oluşumu fazla doyurulmuş katı çözültiden ikinci bir fazın ayrılması veya ötektiklerin dönüşümünden oluşur.

Katı kristal faz, mono kristal veya bir tanecikler dizinini (veya kristalleri) temsil eden yarıiletken olarak elde edilebilir. Boşlukta değişik olarak yönlendirilmiş çoklu kristalleri, birbirlerinden tanecik-sınırları-kalınlığı birimi kadar bir mesafede olan atomlar arası uzaklıklar ile ayrılırlar. Tanecik sınırları, faz aralığı sınırları değildir.

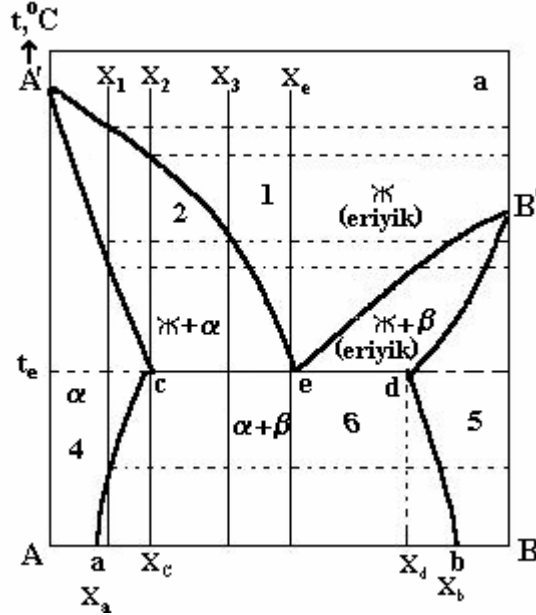
### 5.2.2 Faz Sistemlerinin Durum Diyagramları



Şekil 5.4 Ötektik sistemlerin faz diyagramları (Salzer, 1999)

Şekil 5.4'de ötektik sistemlerin faz diyagramları verilmiştir. Ötektik nokta E'de, bir sıvı faz ötektik yapı ile (E) saf bir bileşen yapısı olan iki katı faz arasında denge vardır. Ötektik sabit bir yapıda olup, sabit sıcaklıkta kristalleşmektedir. Şekil 5.4'den de görüldüğü gibi, Sıcaklık konsantrasyon diyagramı düzlemi, kristalizasyonun başladığı iki sıcaklık eğrisi  $T_{AE}$  ve  $T_{BE}$  ve Ötektik Yatay  $FG$  ile dört faz bölgesine ayrılmaktadır. Bunlar arasından sadece bir fazlı Bölge I sınırlarında, sadece tek bir sıvı faz bulunmaktadır.

Ötektik yapıdaki çiftli sistemlerin faz diyagramları, çözünürlükleri ile birlikte Şekil 5.5'de verilmiştir. Burada 6 faz bölgesi bulunmaktadır. Bunlar sıvı çözeltilerin bulunduğu homojen bölge; sıvı çözelti + katı çözeltilerin bulunduğu çift-fazlı bölge a ve sıvı çözelti + katı çözeltilerin bulunduğu çift-fazlı bölge b; ana katı çözeltilerin bulunduğu tek-fazlı bölge a ve b; katı çözeltilerin bir arada bulunduğu çift-fazlı a+ b bölgeleridir.



Şekil 5.5 İkili sistemlerin ötektik faz diyagramları (Salzer, 1999)

Eğimli, düz çizgi ve geometrik bölgeler ötektik sıcaklık altında olan sıcaklıklardaki katı çözelti konsantrasyon limitlerini temsil etmektedir. Çift fazlı bölge limitleri içinde yapılan soğutma, aynı anda her iki fazın yapısı ile bunların oran miktarlarında değişikliğe neden olmaktadır. D'ye kadar olan alaşım yapılarında soğutma, e sıvı çözelti yapısının iki katı çözelti yapısından ayrılmasına ve d reaksiyonunun olmasına neden olmaktadır (Fornari ve Paorici,1998).

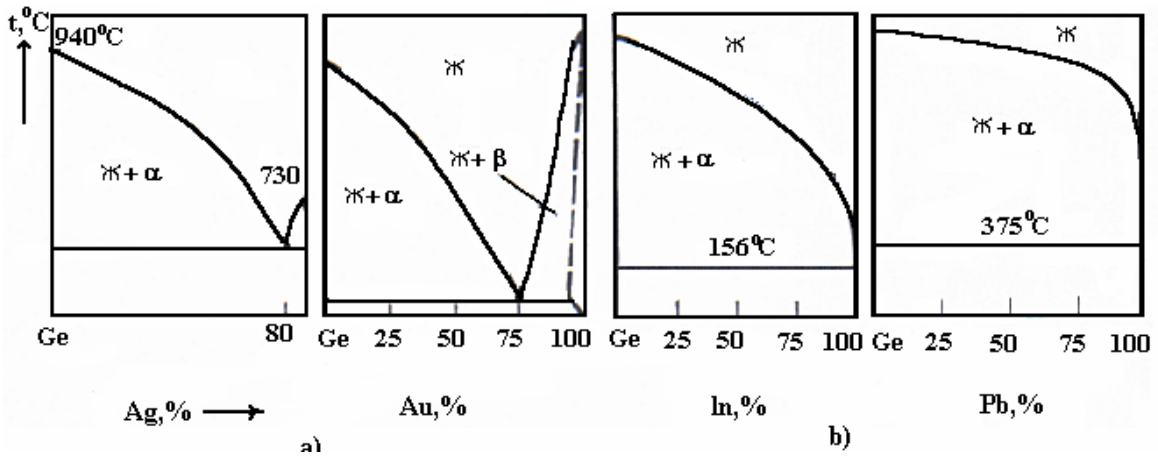
A+b çift-faz bölgesi içinde yer alan herhangi bir alaşımın bu sıcaklıklardan soğutulmasında, ca ve db eğrilerindeki her iki katı çözeltilerin yapılarında, değişiklikler olur. Böylece çözünen bileşiklerin yapısı altında birleşirler.

Ötektik diyagramın a+b bölgesinde, herhangi bir alaşımın faz yapısı aynıdır. Faz a ve b'nin karışımı halindedir. Ancak, bu fazların oluşma koşulları, yapılarının karakteri ve partikül alaşımlarının oluşumu bakımından farklılıklar gösterir. Bu farklılık, temel olarak alaşım özelliklerinin, sadece faz özelliklerine bağlı olmayıp, fazı oluşturan partiküllerin geometrisi,

karakteri ve atom aralığındaki etkileşimlerine de bağlı olduğunu göstermektedir. Bir ötektik karışım, iki katı faz kristallerinin karışımını temsil etmektedir.

Ötektik diyagram, çözelti a ve b'nin sınır konsantrasyonunun oldukça büyük olması ile karakterize edilmektedir. Bileşiklerin ortak çözünürlükleri sınırlı olmasına rağmen, %10'larda bileşikler oluşturabilmektedir. Bu durumlarda her iki bileşende kimyasal bağ açısından aynı özelliktedir.

PbS-Sb, PbTe-Sb, PbS-NiSb, PbTe-NiSb sistemlerinde aynı etkileşim özelliği gözlemlenmiştir. Bu katı çözeltilerdeki karakteristik fazlar, sınırlayan katı çözeltilerdir. Yapısal bileşenler arasındaki etkileşim karakteri kimya ve karmaşık metal ve metal olmayan yarıiletken sistemleri fiziği için şüphesiz ilgi odağı olmaktadır. Bir yarı iletkeni oluşturan bileşenler başka bileşenlerle çok zayıf bir şekilde çözünüyorsa, faz diyagramının tipi değişir. Metal-yarıiletken faz diyagramı şematik olarak Şekil 5.6 (a)'da sunulan diyagrama benzemektedir. Şekil 5.6 (a)'da sunulan diyagram, Ag-Ge, Au-Ce, Ge-Pb, Bi-In, Bi-Pb, Bi-Sn, Bi-Cd sistemlerinin tipik özelliklerini göstermektedir. Şekil 5.6 (a) da sunulan diyagram, vurgulanmış ötektik diyagramı olarak adlandırılmaktadır ve In-Ge, Pb-Ge, Ga-Si, Zn-Si, Ti-Ge, Bi-Ge, Sn-Ge, Sn-Zn, In-Zn, Bi-Te (Se) sistemlerindeki denge durumlarını göstermektedir. İncelenen ötektik Bi-(Te,Se,Sn,Cd,Pb) sistemleri aynı etkileşim karakterine sahip olup, sadece ötektik sınırların mekanizması için ilgi odağı olmayıp, aynı zamanda n-(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)- (Bi-Sn)-Bi-Se)-(Bi-Te)-In-Sn) ve p-(Pb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) – ötektik (Bi-Sn)-(Bi-Se)-(Bi-Te)-(Pb-Sb)-(Bi-Cd) dönüşümlerinde de bulunmaktadır.



Şekil 5.6 Yarı iletken metallerin faz diyagramları (Salzer, 1999)

a) Normal Ötektik b) Alkışimli Ötektik

Heterofaz sistemlerdeki faz aralığı termodinamik dengede olabilir. Sınır Faz aralığındaki atomlar birbirleri ile değişik miktarlarda bağlanmış olabilir. Bu farklılık nedeni ile faz aralığı sınırındaki atomların potansiyel enerjisi artar ve buna yüzeysel enerji denir. Sınırdaki bu enerji artışı gerçeğini doğrulayan birçok çalışma vardır. Hacimden atom alınarak, atomların sınırlara doğru kayması ve yeni yüzeylerin oluşması veya alanının artması üzerinde çalışmaların yapılması gerekmektedir. İki faz arasındaki sınırın yüzeysel gerilimi (iki faz birimi arasındaki birim alan izoisil formasyonu eşit şekilde oluşmaktadır) sınırdaki tarafların atomları arasındaki bağ güçleri ne kadar farklıysa, o kadar daha fazladır.

Bu durumda, bir kristalin dış yüzeyinde yer alan atomların, diğer yönde bağlanacağı atomlar yoktur. Bu nedenle, yüzeysel tabakalardaki atomların, atomik davranışı değişiktir. Isıl dalgalanma tayfları (spectrum), katman aralığı mesafeleri değişir. Aynı zamanda, elektronların güç yapısı, yarıiletken alaşımlardaki denge koşulları kuralları da değişir. Tabakaların makro yüzeylerinin katkısının çok büyük olduğu ince, çok ince ve sadece onlarca nanometre boyundaki çok ufak dispersiyon parçacıklarının yapılarındaki bu değişikliklerin daha şiddetli olduğu gösterilmiştir. Yüzey tabakalar arasındaki azalan bağlantı, çok ince hassas tabakalarda ısının şiddetli bir şekilde azalmasına neden olmaktadır.

### 5.3 Katmanlar Arası Bağlantı

Kristal oluşumu açısından bilimsel olarak en ilginç olanı farklı tiplere sahip monokristal sınır ara yüzleridir. Eğer her iki faz da kristal ise, bunlar sınır bağı oluşturan veya bağı oluşmayan türdedir. Bağ oluşan ve bağ oluşmayan sınırlarla ilgili iyi bir sunum bağlantılı ya da bağlantısız sınırlarıyla açıklanmıştır. Bağlantılı sınırları olan bir kristal kafeste, doğal olarak her iki faz birbirleri ile bağ oluşturmuştur (bağ oluşturan elektromanyetik dalgalar yaymaktadır). Bir fazın nükleer düzlemi diğer faz içinde elastik kayma ile devam etmektedir. Bağ olmayan sınırlar, bağ olanlardan, aralarında belli bir kanunun olmaması ve yüksek enerji anlamında farklılık göstermektedir. Makro gerginliğin katmanlar arası olan  $d$  mesafesine bağlıdır. Germe basıncı ile bunların artırılması veya sıkıştırma basıncı ile azaltılmasında,  $d$ 'deki değişiklikler kompleks ve farklı özellikler göstermektedir. Makro gerginliğin ortaya çıkmasının nedeni, bunların karakteri ve cisim üzerinde etki gösteren diğer güç alanlarıdır. Kristal ve külçelerde bu alanlar ısı eğimindeki değişiklikler ile yaratılır. Ötektiklerde, katmanlar arası " $d$ " değişimi ile, ve fazların oluşumundaki ısıl yayılma değişiklikleri ile yaratılır.

Yukarıda belirtilenler, gösterileceği gibi ötektik PbS-NiSb örneğinde kanıtlanmıştır. Mesafe olarak değişik sat aralığı olan bir kafesteki bölgeler arasındaki sınırlarda, termoelastik basınç (voltaj) ortaya çıkmaktadır. İncelenen ötektik alaşımlarda, bu durumlar termodinamik olarak sabit sistemlerdir (Cuiave vd., 2004).

#### 5.4 Katı Çözeltiler

Termoelektrik çeviricilerde temel olarak farklı bağlantılı katı çözeltiler kullanılmaktadır. Bunlar sayesinde, n-tipi, p-tipi termo elektrik bileşenlerin özellikleri üzerinde çalışmak mümkün olmaktadır. Termoelektrik (TE) dalında temel materyaller olarak bilinen maddelerin üretim yöntemleri ve PbTe-PbS, PbTe-PbSe, PbTe-PbSe-PbS, PbTe-SnTe, PbTe-GeTe, Si-Ge, Bi-Sb,  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3-Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Sb_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3-In_2S$ ,  $Bi_2Te_3-In_2Te_3$  ve diğer birçok çözeltilerin özellikleri incelenmiştir.

Termoelektrikte, n-tipi ve p-tipi materyal bileşenleri olarak değişim alaşımları kullanılmaktadır. Tabaka aralığını değiştirmek için aynı ötektik özelliğe sahip ancak farklı alaşımlardan elde edilen bileşikler kullanılmaktadır. Katı çözeltileri ( $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ) ve ( $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ ) lehimlemek için yaygın olarak bilinen Bi ve Antimuan kullanılmaktadır.

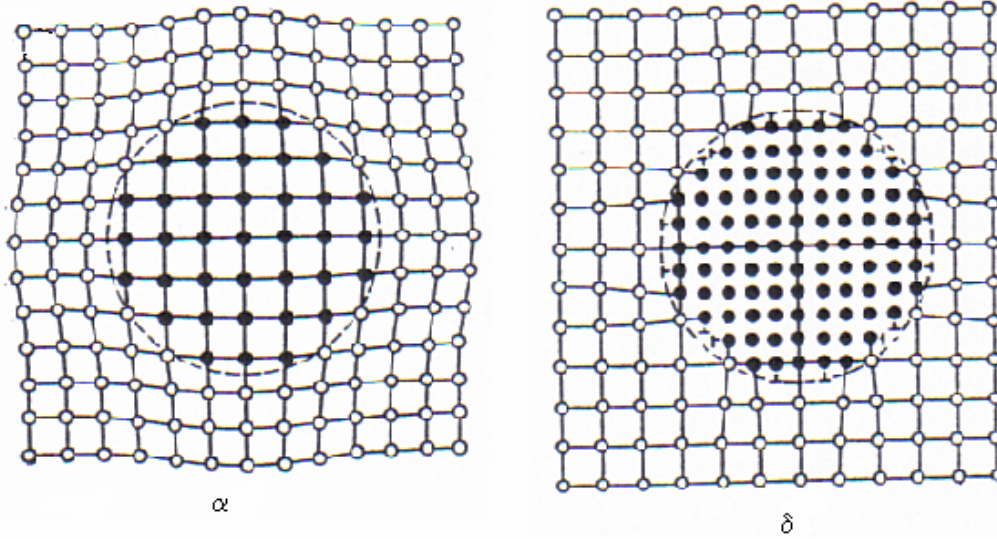
Bu katı çözeltiler oluşturulurken bileşenlerdeki oranlar değiştirildiğinde, doğal olarak özellikleri de değişmektedir.

Katı çözeltilerin standart tanımı: Bu tür alaşımlarda, katı faz, homojen yapıyı değiştirmeden, oranları değiştirilebilen materyaller olmalarıdır. Katı çözeltiler üzerinde yapılan yapısal araştırmalar (aynı zamanda yoğunluk ölçümleri), katı çözelti olarak üç yapı bulunduğunu göstermiştir: Yer değiştirme, katılım ve çıkartma. Katı çözeltilerin tipleri deneysel olarak belirlenebilir.

Katı çözeltilerde, çözünen maddenin atomu, çözücünün kristal atom kafesindeki atomunun yerini alır ve bunlar arasında istatistiksel olarak dağılır.

Katma ile oluşturulan katı çözeltilerde, çözünen materyalin atomu, çözücünün atomunun yerini almaz, kristal kafesteki atomlar arası aralığa yerleşir. Stokiometrik olarak, değişik fazları bulunan bileşikler katı çözeltiler olarak incelemek mümkündür. Stokiometriden sapmalar eğer bir atomun fazla veya az bulunmasından ortaya çıkıyorsa, ikili bileşik AB, ilk

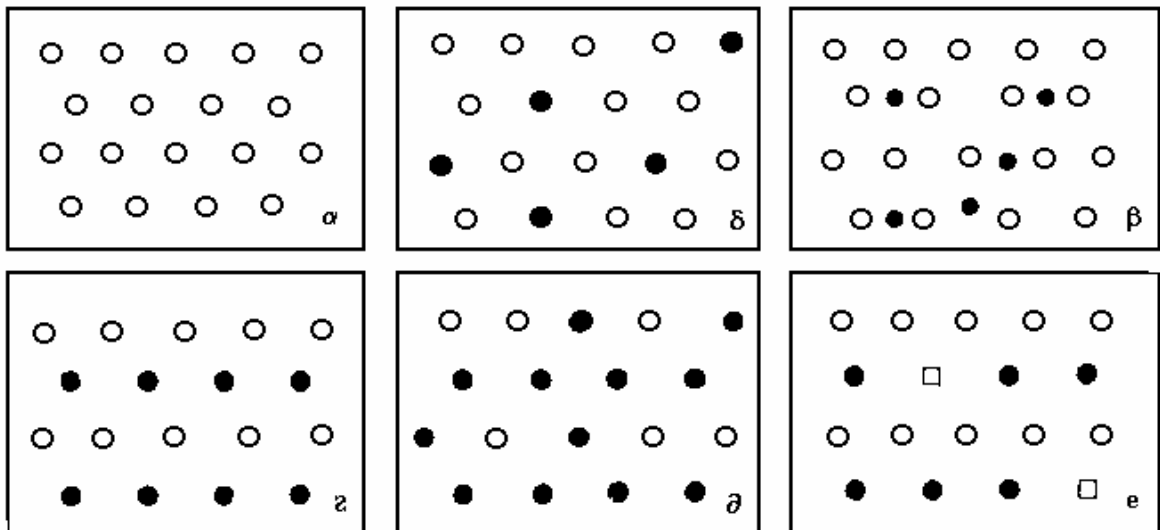
durumda katı çözeltili yapısı katılım ile elde edilmiş olur. Bir bileşik atomları oluşmuştur ve atom yerleşim aralığı içinde yer almaktadır. İkinci durumda ise, çıkartma ile oluşan çözeltili yapısı söz konusudur (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 a) Koagülent birbiri üzerine düşen noktalar

b) Nonkoagülent birbiri üzerine düşmeyen noktalar

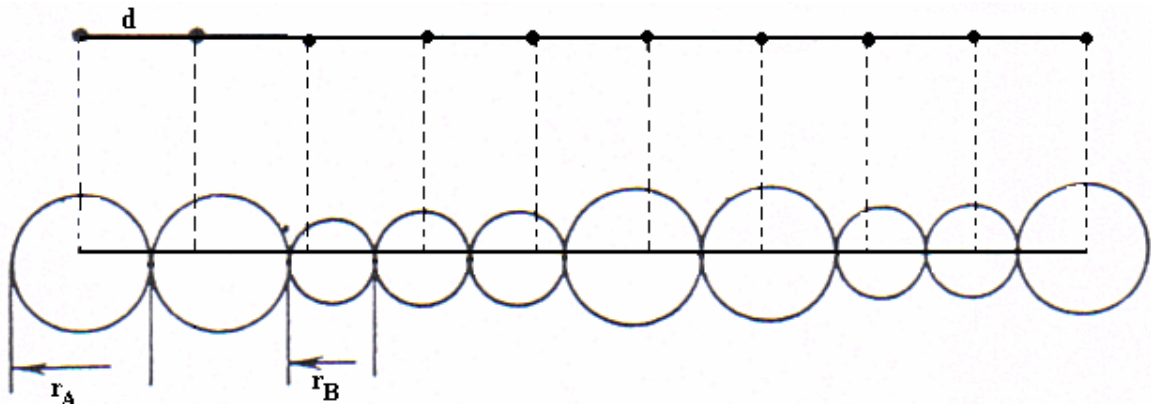
Örneğin, Ni-Sb sisteminde, NiSb bileşiği oluşmaktadır. %49 Ni ve %51 Sb'den oluşan yapıda, NiSb bileşik kafes yapısı aynı kalmakla birlikte, çıkartıldığı için Ni'nin azaltılan miktarına denk gelen pozisyonda Ni boşluğu bulunacaktır. NiSb içine Antimon fazlalığı ilave edildiğinde, çıkartma ile elde edilen bir katı çözeltili oluşur. Fazla Ni durumunda, fazla atomlar antimon atomlarının bulunduğu pozisyonların yerini alır ve Antimon-Nikel çözeltilisinde oluşan çözeltili atomların yer değiştirmesi ile elde edilmiş olur.



Şekil 5.8 Alaşımların yerleşim durumları (Stasova, 1972)

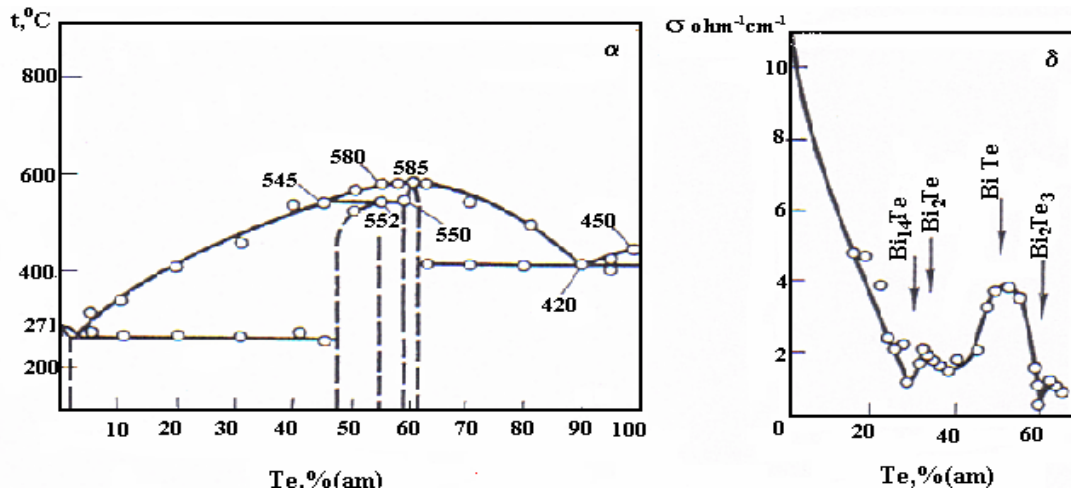
Çıkartma yoluyla elde edilen çözeltiler yaygın olarak yarıiletken çözeltilerde kullanılır. Ele alınan katı çözelti tipleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Tiplerine bağlı olmaksızın, bütün katı çözeltilerin atomik özellikleri vardır: Katı çözeltilerin kristal kafesinde çözünen materyal molekülleri yerine sadece atomlarını bulmak mümkündür.

Çözünen ve çözücü atomları farklı yarıçaplarda oldukları için, yer değiştirme ile oluşan katı çözeltilerin kristal kafesi deforme olacaktır (Şekil 5.9). Atomların katılımı ve boşlukların oluşması yoluyla meydana gelen yapılarda daha şiddetli bükülmeler ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.9 Bir fazlı homojen erintinin bozulması(Salzer, 1999)

Bizmut fazla atomları tellür kristal yapısı içinde tellür atomlarının yerini alarak verici olarak davranır. Tellür Bizmut bileşenleri içindeki fazla atomlar yapısal olmayan hatalara sahiptir. Bi-Te faz diyagramı Şekil 5.10'da verilmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'de fazla Bizmut atomları atom yerleşim aralığı içinde yer alır ve verici olarak davranır. Antimuan-tellür'deki ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) fazla antimuan atomları alıcı olarak davranır.



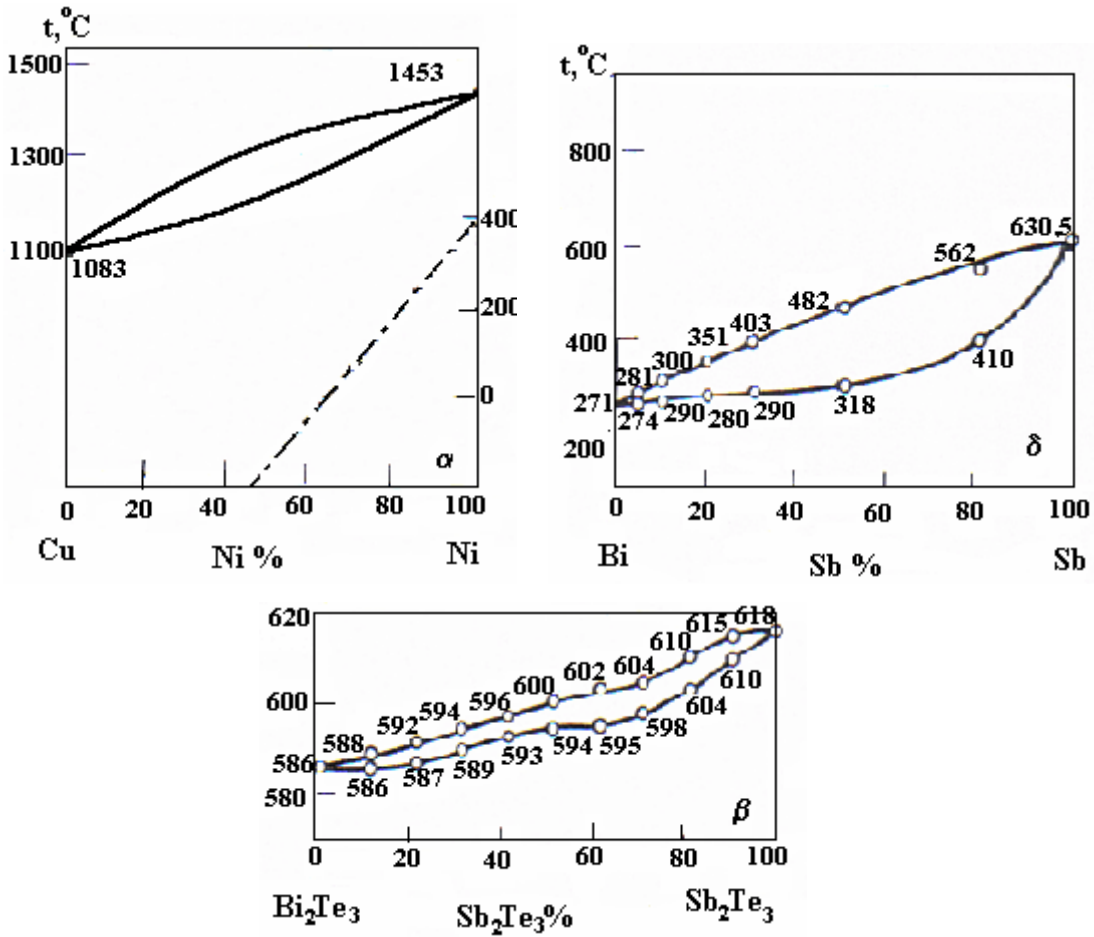
Şekil 5.10 (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün faz diyagramı

(b)Elektrik geçirgenlik (Salzer, 1999)



Mevcut deneysel materyaller sadece gerekli oldukları zaman formüle edilmektedir. Fakat bu formülasyonlar iki sistemin birbirleri içindeki çözünürlük sınırları ötesinde yeterli değildir. Birbirleri ile aynı kristal kafes yapısına sahip olan elementler ile oluşturulan katı çözeltilerin sayısı her gün artmaktadır. Alaşımı oluşturan elementlerin atom yarıçapları ve dolayısı ile kristal kafes yapıları birbirinden %10-15'den fazla farklılık göstermemelidir.

Alaşım oluşturan elementlerin elektro-kimyasal özellikleri birbirinden çok farklı olmamalıdır. Atom yarıçapları büyük farklılık gösterdiğinde, tek fazlı katı çözeltilerin faz diyagramlarındaki sürekli alanda kopmalar olmaktadır.



Şekil 5.11 a)Cu-Ni'in faz diyagramı

b)Bi-Sb'nin faz diyagramı

c) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 'ün faz diyagramı(Salzer, 1999)

Şekilden 5.11'den görüleceği üzere, Tellür-Bizmut ve Tellür-Antimuan birbirleri ile çok sayıda sürekli katı çözelti oluştururlar. Yapılan deneylerimizde p-tipi materyal elde etmek için, bu tip 300-600 K sıcaklığı aralığındaki termoelementleri kullanılmıştır.

Bi-Te-Se ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}$   $x < 0$ ,  $x < 3$ ) sisteminin katı çözeltileri, tetradimit gibi romboedrik bir kafes yapısı oluşturur. Basit hekzagonal hücre bir kristal, üç adet 5-katmanlı grup içerir. Bu ele alınan yapılar, Halojen Bi ve Antimuan katı çözeltilerinin alaşımlama yöntemi ile sertleştirme mekanizmasını anlamamızı sağlar.

### 5.5 Tellür ve Bizmut Kaynaklı Katı Çözeltilerinin Mono Kristallerinin Yapısal Hataları

Te ve Bi temel alınarak sistemin fiziksel mekaniksel özellikleri, yalnızca atom ile alaşım oluşturmuş değil aynı zamanda elektriksel hatalara da sahip olarak belirlenir. Bu nedenle araştırmalarda kristal yapısının ve karakteristik hataların açıklanması gereklidir. Atom alımı esnasındaki hatalı yapıların bilinmesi, gerekli özelliklere sahip kristalin elde edilmesini sağlar. Değişik tekniklerle elde edilen kristallerdeki mikro hatalar, kullanılan teknolojinin özelliklerine göre temelde birbirinden farklıdır. Bu nedenle her durum için, kristal üretme koşulları hangi hataları içerdiği ve bunları parametreleri şekil, boyut, miktar gibi özellikleri belirtmelidir. Beyaz ve siyah renk analiz tekniğini kullanarak seçilen bir bölgedeki JEM 2000 CX elektronik yapısında kristal oluşumu üzerine elektro mikroskopik araştırma yapılmıştır. Değişik bölgelerden alınan örnekler, ışık geçirgen bir elektro mikroskop ile incelenmiştir.

İncelenen mono kristalde kendini yaygın bir şekilde gösteren hatalar, ana dislokasyon düzleminde (0001) yer almaktadır.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  'e ait sıkı kafes parametrelerine sahip bir sınıf olan  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Sb}_{1.96}\text{Sn}_{0.096}\text{Te}_3$  mono kristaller için iyi koordine edilmiş karakteristik dislokasyon yoğunluğu boyutları  $108-109 \text{ cm}^2$  olarak düşünülebilir. Dislokasyon dağılımı içinde heterojenlik taşımaktadır. Bu malzemeler içinde ana  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de olduğu kadar iyi ana  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  'de de kristallerin dislokasyon tikanıklığı olan ayrı alanlarında, yoğunluğunun sahip olunan daha fazla olduğu gözlenmektedir. Yapılan incelemelerde iki dislokasyon sonucu (0001) düzleminde yeni kaymalar olduğu gözlenmektedir. Hekzagonal olan dislokasyon ızgaraları ve paralel hatlı dislokasyonlar kurulmuştur. Reaksiyonlar için benzer ızgaraların hekzagonal oluşumlarında olabilecek reaksiyonların sürekliliği mümkündür. Yapının dislokasyon

çalışmalarında, kayma düzlem kaymasının, ana düzlemin diğer düzlemler arasında tamamen kayması olduğu gözlenmektedir.

Mikroskopik-elektron kontrast analizlerinde ana düzlemlerin içinde paketlememe yer alan anlık hatalar ve oldukça küçük dislokasyon halkaları gözlenmektedir.

Dislokasyon halkaları nokta hataların oluşmasına sebep olmaktadır. (atomların ve boşlukların dislokasyonları).Kafes aralığındaki eğilimlerdeki zıtlık ve siyah renkli liflerin görünürlüğü, anlatılanlara göre izin verilen etkiye tepki olarak hayal edilebilir. Burada valans lifleri paketlememe olduğu gibi hatalar içerir. Bir kristalin anlık olarak ayırım yerlerinin mikro yapıları mevcut katman olarak belirlemektedir.

Izgaraların dislokasyon varlıkları ve elastik deformasyonları, bir kristalin oryantasyon alanlarının elverişli durumları ve kristolografik farklılıklar sonucunda kafes altında iç kuvvetlerin meydana gelmesiyle bağlantılıdır.

## 5.6 Tellür ve Bizmut Kaynaklı Katı Çözeltilerinin Termoelektrik Özellikleri

Bu bölümde termoelementler için malzemenin çalışma özellikleri, 100-400 K giriş sıcaklıkları içinde sahip olunan termoelektrik özellikleri içermektedir. Bunlar arasından en iyi katı çözelti bizmut selenyum antimonun halkogenitleri üzerindedir. Sonuçta bunlar hakkında birçok araştırmalar mevcuttur. Temelde öncelikle dikkatler 100-600 K sıcaklıkları arasında termoelektrik verimin (z) artışıyla ilgili sorular üzerinde toplanmıştır. Bir düşünce termoelektrik alaşımların parametrelerini geniş sıcaklık aralığında kullanma  $Z_m T$  ( $Z_m$  maksimum  $Z$  anlamında) amaçlıdır.

$$Z_{TE} \cdot T = \left[ |\alpha_n| + |\alpha_p| / \left( (K_n / \sigma_n)^{1/2} + (K_p / \sigma_p)^{1/2} \right) \right]^2 \cdot T \quad (5.1)$$

$Z_{TE}$  :Termoelektrik verim.

$K$  : Sıcaklık geçirgenliği

$TE$ :Termoelement

Termoelektrik jeneratörün maksimum verimi şu ifadeyle belirlenir;

$$\eta_m = \Delta T / \left[ \sqrt{(1 + Z_{TE} \cdot T_{CP} + 1)} / \sqrt{(1 + Z_{TE} \cdot T_{CP} - 1)} \right] \cdot T_{CP} + \Delta T / 2 \quad (5.2)$$

Burada  $T_{CP}$  ortalama termoelektrik sıcaklığı,  $\Delta T$  termoelektrik üzerindeki sıcaklık farkını göstermektedir.

Maksimum ulaşılan termoelektrik verim için ana oranlarda, termojeneratör içindeki yükün direnci (R) ve termoelektrik akımın optimum değeriyle dallara ayrılmaktadır.

Buna göre Z parametresi n ve p tipi olarak dallara ayrılmaktadır.

$$Z_{TE}=(Z_n+Z_p)/2 \quad (5.3)$$

Temel durumda  $|p| = |n|$  dir.

$Z_{max}$  ifadesinin bir sonucuda (5.4) denklemleri ile ifade edilir.

$$Z_{max}=\alpha^2/\chi_p=\alpha^2\sigma/k \quad (5.4)$$

$$\sigma = 1/\rho \quad \rho = \text{elektrik geçirgenlik} \quad (5.5)$$

$\sigma$ =spesifik elektrik geçirgenlik

### 5.7 Halojen Bi ve Sb' nin T=350-600 K'de Termoelektrik Verimi

Termoelektrik jeneratörlerde tellür, selenyum, bizmut ve antimuan malzemelerini içeren sistemlerde en iyi çalışma aralığı 350-550 K dir.

Daha önce belirtildiği gibi  $E_g > 7$  olduğunda Te verimin büyüklüğü üzerinde sahip olunan iletkenlik etkisi ihmal edilebilir ki bu  $E_g > 0.4$  de 600 K sıcaklığında yasaklanan bölgenin genişliğine eşittir. Te ve Bi yasak bölgenin genişliği negatif sıcaklıktaki faktörlü termoelementlerden daha küçüktür. Bu yüzden 150-200 K sıcaklıklarında Te ve bizmutta çift kutuplu difüzyon meydana gelir, bunun sonucunda malzemenin özelliklerinde keskin bozunmalar olur (Zelitzk vd., 1989).

Yabancı maddenin konsantrasyonuna göre, elektriksel iletkenlik geniş bir değişiklik gösterir ( $\alpha=185-275$  V/K,  $\delta= 1450-500$  cm<sup>-1</sup>, bu nedenle, ZT büyük önem taşımaktadır.) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemlerine eklenen Cu, Br ve Ag katkı katmanlarında daha iyi termoelektrik özelliklerin elde edilmesini sağlamaktadır. 450 K'den daha yüksek sıcaklıklarda n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,1</sub>Se<sub>0,6</sub> ve n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,1</sub>Se<sub>0,9</sub> yapılarında, geniş yasak band yaygın olarak görülmektedir. Bu yasak bandın genişliği boyutu yaklaşık 0.27 eV olmaktadır. Kural olarak 350-400K'lerde en iyi kalite  $(2.4-2.7)10^{-3}K^{-1}$ 'de elde edilmektedir. 450-500 K'den yüksek sıcaklıklarda, bu etki ters kutuplu taşıyıcıların oluşmasına bağlanmaktadır. Bunlar geniş yasak banda (0,3'e kadar) sahip olmakta ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kendi iletkenliğinin etkileri görülmektedir.

Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,89</sub>Se<sub>0,12</sub> ve Bi<sub>2</sub>Se<sub>20,4</sub>Se<sub>0,6</sub> elektrik geçirgenliğinde ( $\delta$ ), sadece halkogenit katkı katmanının ilavesi ve halkogenit ile Tellür (Selenyum)'un katılmasının  $\delta = \alpha$  üzerinde etkili

olduğu görülmüştür. Pratikte, değişiklik farkı Selen ve Tellür kıyaslandığında fazla değildir. Alaşımlardaki K'nın azalmasını, Te ve halkogenit ile alaşım oluşturmayı, sadece halkogenit damplama ile kıyasladığımızda, bütün atom iyonlarının ile yer değiştirmedeği ve bir kısmının bir tarafından ödünç alındığı ve yapısal olmayan Bi ile değiştirilmesi ile açıklayabiliriz. İyon ve yapısal olmayan Bi, güçlü bir şekilde foton yaymakta ve kendi etraflarında çarpık kürecikli bir kafes oluşturmaktadır. Bir sonraki katmanda bu iyon ve Bi yerleşerek, bu kürecikleri kısırmakta ve bu nedenle iyon yapısal olmayan Bi içinde tutulmaktadır. Böylece foton yayımı yerine geçen diğer iyonlarla kıyaslandığında çok daha düşük olmaktadır. Bir başka deyişle, yapısal olmayan Bi miktarındaki artış, foton yayışı açısından bakıldığında, foton yayımının yerini alan atom iyonlarının paylaşımı daha etkin olarak artmaktadır. Bu materyallerdeki K azalması Z'nin artmasına neden olmaktadır. Z'nin en yüksek değeri T=0,9 fazla Tellür % sinin bulunduğu  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'de elde edilmiştir.

Daha önce incelenen materyallerde, K'nın çok küçük olması nedeniyle, termobataryanın farklı dallarında bir alaşım olarak  $\text{Bi}_2\text{Te}_{5,5}\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,15}$  katı çözeltilisine dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu katı çözeltinin en geniş yasak bandı bile, pratikte kullanılmakta olan 300-500 K elde edilen  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  katı çözeltilisinden daha dardır. Bu gerçek, belirli sıcaklık aralığında incelenen dörtlü sistemlerde (Bi, Te, Se, S), karma iletkenlik daha önce görülecektir. Yapılan araştırmalar, antimon ve Se nötr hatalarındaki bir akımın taşıyıcılarının yayılması, alaşım katkısının etkisi ile oluşturulan bir katı çözeltide yer değiştiren atomların boyutları ile ilişkilendirilmektedir. Bağlılık eğrilerindeki  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  katı çözeltilisinin boyutu,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  çözeltilisinden daha küçük bulunmuştur.

$\text{Sb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$  katı çözelti yapısındaki olduğunu göstermişlerdir. Sistemlerin incelenmesinde alaşımlar üç katmanlı olarak hazırlanmışlardır:  $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3\text{-Pb}$  (PbTe,  $\text{PbTe}_3$ ). Pb miktarının artırılması, akımdaki taşıyıcı konsantrasyonunu artırmaktadır. Elektro iletkenliği,  $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$  için  $800 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  değerinden, atom %Pb ve 2 mol %PbTe alaşımlarında  $3000\text{-}4000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'a kadar yükselmektedir. Termoelektrisite ise 200'den yaklaşık 30 mK/K'ya düşmektedir.

Pb ve Te'nin  $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$  katı çözeltilisinde gösterdiği etkiden farklı bir etki stokiometrik fazla Antimon ve Bi'un katı çözeltilere katılmasında görülmektedir.

Toz metalurjisi ile ve hatta yönlendirilmiş kristalizasyon yöntemi ile elde edilen numunelerin, uzunluk ve kesit özelliklerinin önemli derecede farklı heterojeniteler içerdiği görülmüştür. Bu

heterojeniteler, termoelektrik özelliklerin %10-12 oranında azalmasına neden olmaktadır. Abrikosov N., Çokralski yöntemi ile elde edilen monokristalleri daha homojen yapı olarak ele almıştır.

Uygun olması nedeniyle, çeşitli Bi-Sb-Te alaşımlarındaki taşıyıcı dağılımı etkileri incelenmiştir. Daha öncede yazdığımız gibi, bunlar metal-seramik, sıcak presleme ve ekstrüksiyon gibi değişik teknolojiler kullanılarak elde edilmiş olabilir. Bir akımdaki taşıyıcıların dağılımında, atomların harmonik olmayan dalgalanmaları dışında, tanecik sınırları ve bunların yönleri ile zerrecikler arası mesafe etkili olmaktadır. Sunulan verilerden,  $T=300\text{ K}$ 'de  $\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$  <Pb> alaşımlarına ait numunelerin anizotropi derecesi, monokristal anizotropisinden biraz daha düşüktür. Bu taneciklerin, düzeninden kaynaklanmaktadır.  $T=300\text{ K}$ 'de gözlemlenen güçlü anizotropisi 1.1 (yaklaşık %10), daha güçsüz (soğuk) taşıyıcıların (delik) güçlü yayılımının, tanecik sınırlarında daha yüksek sıcaklıktaki yayılımdan daha etkili olduğunu ispatlamaktadır. Tanecik boyutları daha küçüktür (Zhou vd., 2003).

$T=600\text{ K}$ 'de iletkenliği % 20'ye ulaşmaktadır. Bu da elektron dağılımının, deliklerin dağılımıyla kıyaslandığında daha güçlü olduğunu göstermektedir. Düşük seviyedeki anizotropi, sıcakta preslenmiş numunelerde görülen, ekstrüksiye olmuş numunelere göre, daha fazla yönlendirilmemiş taneciklerinin olması ve taneciklerinin daha büyük boyutlarda olması nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Toz zerrecikleri 0,5 mm boyutlardadır.

Taşıyıcı hareketliliği, matristeki madde hareketliliği ile kıyaslandığında artış göstermektedir ki, bu da  $\alpha$ 'nın ve  $Z$ 'nin artması sebep olmaktadır. %50'lik delik (boşluk) boyutundaki gözenekli bir materyalin  $Z$  değeri,  $T=300\text{ K}$ 'de, iki kat artış göstermiştir.

### **5.8 300 K'den Düşük Sıcaklıklardaki Uygulamalarda Termoelektrik Materyallerin Seçimi**

Termoelektrik materyallerin 300 K'den daha düşük sıcaklık aralığında soğutma cihazında üretilmesi önemlidir. Bu yöndeki başarılar termoelektrik materyallerin birçok özelliği ile açıklanmaktadır. Materyal, düşük taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmalıdır ve safsızlığın, atom ve foton dağılımındaki optimum etkisi ile karakterize edilmelidir.

Etkin materyallerin bulunması için önem taşıyan bazı temel kurallar üzerinde inceleme yapılmıştır. Birçok nedenden dolayı (uygulanabilir bir teknoloji olması, değişik taşıyıcı

konsantrasyonlarına- $n_x$  (optimum konsantrasyon)-sahip olması ve özellikleri üzerinde çok sayıda araştırma bulunması), araştırmalarda, n-PbTe katı çözeltileri kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan alaşım sistemi  $PbTe_{1-2x}Se_xS_x$  'dir. Bu sistem, Se ve S atomlarının foton dağılımı üzerine olan etkisi için safsızlık eklenmesi gerekmediğinden ilgi çekicidir. Isıl dirençli katkı maddelerinin ilave edilmemesinin, katı çözeltilerin termoelement verimliliğini ne dereceye kadar etkilediğinin ve bu anlamda soğutma cihazlarında kullanılan katı çözeltilerin karmaşık yapısının, araştırılması gerekmektedir.

Fazla Pb katılarak,  $T < 300$  K'de optimum  $n_x$ ,  $5/10^{17} \text{ cm}^{-3}$  değerinde elde edilmiştir. Klor ilavesi ile  $n_x$  değeri artmıştır. 70-300 K sıcaklık aralığında  $\alpha$  elektron ve K faktörleri üzerinde araştırma yapılmıştır. Araştırma yapılan materyallerin elektron hareketlerinin önemi azalma göstermemiştir. Verilere bakıldığında, tam hareketliliğin sağlandığı ve nötr safsızlıkların dağılmasına neden olduğu görülmektedir. Yapılan hesaplamalarda, harekete neden olan foton sayısının aynı teknoloji ile elde edilen PbTe'nin hareketliliğine eşit olduğu varsayılmaktadır. Sabit reaksiyon için kullanılan  $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ erg cm}^3$  değerinde, elektronların izoelektron katkı dağılımının ne olduğunun araştırılması gerekmektedir. Katı çözeltilerin elektronik hareketliliği için elde edilen  $x < 0.1$  verileri, deneylerle uyumaktadır.

Maksimum Z değeri,  $x = \frac{0,05}{0,1}$  olan alaşım ile elde edilmiştir.  $Z_{\max} = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot T_0^{-1}$  ( $T_0$ : 125)'da elde edilmiştir.  $x = 0.025$  ve  $0.15$  olan yapılarıdaki Z değeri, sıcaklık  $T_0 = 300^\circ\text{K}$  iken çok daha düşüktür.

Ancak, sıcaklık düşürüldüğünde son alaşımın verimi oldukça artmaktadır ve verimin en yüksek değerinde optimum yapıdaki Z değerine yaklaşmaktadır.

Verilen bir materyalin K değeri; önce sıcaklığın düşüş noktasında zayıf bir gelişme gösterir, daha sonra çok hafif düşer. Sıcaklıktaki bu değişim ilk defa gözlemlenmiştir.

Verilen bir materyale safsızlık ilavesinde, ilave ısıl direncin etkisi oldukça yüksek olup, sıcaklığa bağlıdır.

Elektrik iletkenliğinin ve K'nin sıcaklık ile değişmesine merkezde yer almayan ve yarı çapları iyonlardan küçük olan S atomları neden olmaktadır. Safsızlık eklenmesinin genel kurallarına alternatifler geliştirilmiştir. Bunlar arasında tünel geçişleri bulunmaktadır. Tünel geçişlerinin ortaya çıkabilmesi için belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Özellikle, sıcaklıktaki

azalma ile özgül direncin logaritmik olarak yükseldiği safsızlıklardaki taşıyıcı yayılmasıyla benzer niteliktedirler.

Tünel etkisi kavramı genelleştirildiğinde, hem tünel etkisinin hem de diğer uyarılma tiplerinin görüldüğü yumuşak nükleer potansiyel tanımlanabilmektedir. Camların K değeri üzerinde yapılan deneysel araştırmalarda,  $T \sim 10 T_0$  iken, bir ısı bağımlılık platosu gözlemlenmiştir. Özellikle, kristalleştirilmiş bir matriste gözlenen plato mesafesi, 50 ile 230  $T_0$ , bu çalışmada gözlenen değerlerle uyumaktadır. Bu nedenle, ısı etkisine benzer nedenlerle ortaya çıkmaktadır.

Elde edilen sonuçlar, düşük sıcaklıklarda  $x = 0.1$  yapısındaki optimum değer ne olduğunu açıklamaktadır. 300  $T_0$ 'da hareketlilik belirgin bir şekilde azalmasına rağmen, bu materyalin  $n_x \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  'de  $Z_{\max}$  değeri  $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  'e ulaşılmaktadır.  $x = 0,05$  olan yapıda  $Z_{\max}$  mutlak değeri daha düşüktür, fakat düşük sıcaklık aralığında, bu materyalde elektron yayımı olmadığı için  $Z_{\max}(T)$  daha düz bir eğri takip etmektedir.

Halkogenit Bizmut ve Antimon tabanlı çok bileşenli katı çözeltilerin düşük sıcaklıktaki termoelektrik verimliliği üzerindeki araştırmalar ilgi çekmektedir. K deneysel verileri, bu materyallerde de benzer etki gözlemleneceğini göstermektedir.

### **5.9 Gelişme Özellikleri ve Faz Aralığı Üzerindeki Etkileri**

İnce  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3$  filmleri ve bu elementlere dayalı çok katmanlı yapılar üzerinde yaygın araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü oda sıcaklığında bu katı çözeltiler en iyi Z değerini vermektedir.  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3$  ince filminin çok çabuk buharlaşması ve kongruent (eşleşik) olmaması sebebiyle yüksek kalitede ince filminin elde edilmesi çok karmaşık bir teknoloji gerektirmektedir. Halojen atomlarının büyüyen tabaka yüzeylerindeki buharlaşma şiddeti, Bizmut ve Antimuan atomlarının buharlaşma şiddetiyle temel farklılıklar göstermektedir.

Yüksek kapasite parametresine sahip  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3$  filmi, sıcak duvar yöntemi ve moleküler kiriş yöntemi ile elde edilmektedir. Tellür ve Bizmut ince tabakalarının elde edilmesinde, MOCDV kimyasal yöntemi başarı ile kullanılmıştır. Verilen teorik tahminlere göre, Z değerindeki gerekli artış, d kalınlığında, belirli bir ölçüde sabit kafese sahip olan bu termoelektrik materyal tabakalarında elde edilebilmektedir. Böylece istenilen Z değerine ulaşılabilmektedir. Hp polikristal  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  filmi üzerindeki veriler göz önüne alındığında



ve kristal tanecik boyutu 50-20 nm olan  $(\text{Bi,Sb})_2 (\text{Te,Se})_3$  ince tabakaları, benzer monokristallerden çok daha yüksek Z değerine sahiptir.

Termoelektrik bir materyal tabakasının mükemmel fiziksel parametrelere sahip ince bir engel tabakası ile ayrılmış birbirine paralel heterojen yapılar, hem teorik hem deneysel olarak yaygın bir şekilde incelenmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  esaslı heterojen yapıda, engelleyici tabaka olarak MOCVD yöntemi ile elde edilen tellür ve antimuan kullanılmıştır (Zishan vd., 2002).

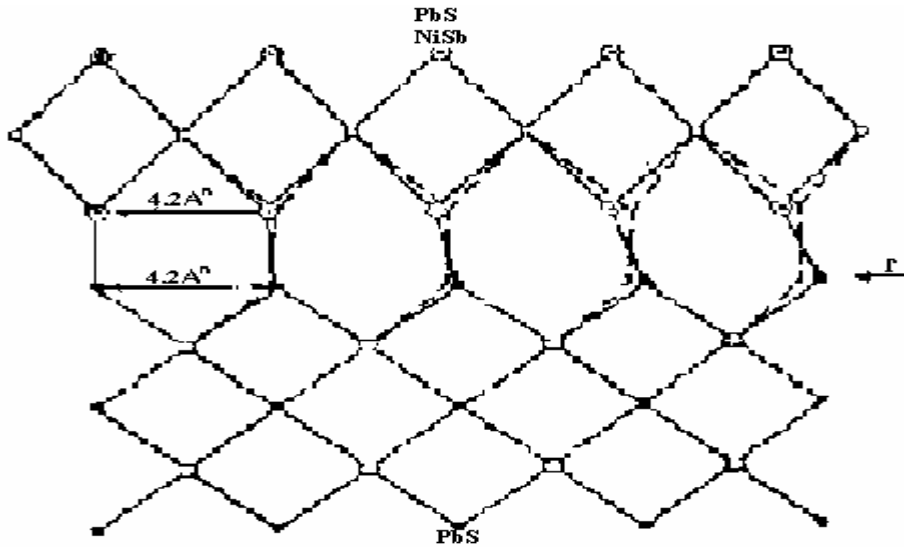
İnce  $(\text{Bi,Sb})_2 (\text{Te,Se})_3$  filmindeki tanecik sınırlarının yük taşıyıcılarının hareketliliği üzerindeki etkisi incelenirken, özel hususlar göz önüne alınmalıdır. Değişik kalınlıklarda ve farklı kristal tanecik boyutlarına sahip  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2 (\text{Te, Se})_3$  materyallerinin elektrik iletkenliği, Hall faktörü ve termo polikristal tabakanın ısıl bağımlılığı incelenmiştir. N-tipi iletkenliği olan filmde elektron hareketliliği ve ötektik hareketlilikte çok yüksek bağımlılık gözlenmiştir. Ortalama boyuttaki kristal taneciklerde, kristaller arası yoğunluk artırıldığında, hareketlilik azalmıştır. p-tipi  $(\text{Bi,Sb})_2 \text{Te}_3$  tabakalarda, tanecik sınırlarının delik hareketliliği üzerinde bir etkisi gözlenmemiştir. 100 nm kristal tanecik boyutlarındaki polikristal p-tipi  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  tabakalarda, kapasite parametresi, aynı hacimdeki monokristallere göre çok daha yüksek seviyelerdedir.

p-tipi  $(\text{Bi,Sb})_2 \text{Te}_3$  bileşiğinde tellür donör (verici) olduğundan, bu tabakalardaki tellür eksikliği, kristal aralığındaki delik konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. p-tipi  $(\text{Bi,Sb})_2 \text{Te}_3$  tabakalarındaki tanecik sınırları yüksek etkinlikte iletken oldukları için yük taşıyıcıları üzerinde fazla bir etkisi görülmemektedir. n-tipi  $(\text{Bi,Sb})_2 \text{Te}_3$  tabakalarında, sınırlardaki tellür kristallerinin azalması, doğal olarak elektron konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Çok azalmış halojen tabakalarının, n-tipi iletkenlik özelliği olan tanecik sınırları, elektronlar için potansiyel engel tabakası oluşturmaktadır.

n-tipi  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  polikristal tabakalarda, kapasite parametrelerinin aşağı doğru düşüşünün nedeni budur. Küçük kristal tabakalara sahip çok katmanlı heterojen yapıların elde edilmesi, mikro elektronik teknolojiler için yüksek verimlilikte termoelektrik materyallerin üretilmesinde büyük önem taşımaktadır.

TE ince film tabakalar, termoelektrik alanında uzun dönemde çok büyük bir önem taşıyacaktır. Buna rağmen günümüzde,  $(\text{Bi-Te-Sb-Se})$  temelli çok bileşenli sistem kristallerinin üretilmesi üzerinde durulmaktadır.

$A_{IV}B_{VI}$ -NiSb gibi ötektik sistemlerde mümkün olan oriyantasyonu, PbS-NiSb ötektik sistem numunelerinin X-ışınları spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelenmesi ile araştırılmıştır. Bu araştırma, faz aralığı sınırında PbS'in (111) düzleminin, NiSb'nin (001) düzlemi ile birlikte ve Sb'nin mono nükleer tabakası S'nin mono nükleer tabakası üzerinde olacak şekilde, büyümekte olduğunu göstermiştir. Halkogen Pb ve SnTe, NaCl gibi kübik bir kafese sahip olup, birbirlerinden temel hücre boyutları ile ayırt edilebilmektedir. PbS-NiSb ötektik sistemi ile benzerlik gösterdikleri için, ötektik PbSe (Te)-NiSb ve SnTe-NiSb sistemlerinin fazları arasındaki oriyantasyonun aynı olacağı varsayılabilir. Yani,  $A_{IV}B_{VI}$ -NiSb gibi bütün ötektik sistemlerde, Sb mono nükleer tabakası halkogenit mono nükleer tabakanın üstünde olacaktır. Bu varsayıma dayanarak, yarı iletkenlerde bütün ötektik fazlar,  $\langle 111 \rangle$  yönündeki halkogen atomlar arasındaki mesafeler ele alınarak hesaplanmıştır. Sb ve NiSb atomları arasındaki mesafe, temel hücrenin  $a$  parametresi ile uyuşmaktadır. PbS-NiSb ötektik sisteminin, fazların oluşma düzlemine dik bir düzlemdeki sınır faz aralığı devresi Şekil 5.12'de verilmiştir. Sülfür ve Antimuan atomları birbirleri ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte ve yüksek basınçlı ötektik oluşturmaktadır. PbS kristal kafesi sıkıştırma basıncı ve NiSb kristal kafesi ise gerilme basıncı etkisinde kalmaktadır. PbS'den PbTe'ye geçişte, arayüz sınırında kristal kafes parametreleri arasındaki fark artmaktadır. Faz aralığı sınırında oluşan basınç arttıkça bu etki daha büyük olacaktır. Her bir ötektik fazdaki atomlar arası reaksiyonu azaltmak için, cephe reaksiyonlarının ortaya çıkmasına neden olacaktır. Erime sıcaklığındaki uygun düşüşlerle bu varsayımın birçok PbS (Se, Te)-NiSb ötektik sistemi için doğru olduğu ispatlanmıştır.



Şekil 5.12 PbS-NiSb ötektik sistemin fazların oluşma düzlemine dik bir düzlemdeki sınır faz aralığı devresi (Salzer,1999)

Ötektiklerdeki süper plastikliğin nedeni olan, şiddetli sınır faz aralığı koşulları, ötektik alaşımlarda delik ve dislokasyon artışına yol açmaktadır. Bu nedenle, sınırlı katı çözeltilerin ve  $A_{IV}B_{VI}$ -NiSb ötektik sistemlerinin elektronik durumlarının XRD görüntüsünün ve X-ışını emisyonunun spektroskopik yöntemlerle araştırılması ve ötektik fazlar arasındaki oryantasyon çalışmaları, ötektiğin bir mekanik karışım veya bir heterofaz sistem olmadığını, sınır faz aralığındaki bileşen atomları arasında elektronların yayımı ile bir reaksiyon olduğunu ve her faz içindeki atomların kendi arasındaki bağının zayıfladığını göstermektedir (Yang vd.,2005).

### 5.10 Katı Hal Yapılı Ötektik Kompozisyon

Son yıllarda, çok katmanlı yeni katı hal transistörleri üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Kristal kafesin periyodik potansiyelinin yanı sıra, temel hücre parametreleri üzerindeki araştırmalar da oldukça fazladır. Bu “üstün yapılar” olarak adlandırılan sistemler, esas alınarak yeni tür yarı-iletken cihazlar oluşturabilmektedir. İlk gerçek yarı-iletken yapı, heteroyapı idi ve birbiri üstüne ardı sıra eklenmiş süper ince iki değişik yarı-iletkendен oluşmaktaydı. Üretimlerindeki en büyük başarı, teknolojik olarak çok karmaşık ve seri imalat için çok yavaş olan yöntem kullanılarak, moleküler veya nükleer katmanlar elde edilmesi ile kazanılmıştır. Bu yöntemle elde edilen süper yapılar, termodinamik olarak eşit olmayan işlemlerle elde edilmekte ve difüzyon nedeni ile çabuk bozulmaktadır. Bu nedenle, termodinamik olarak daha dengeli olan sistemleri temsil eden ve süper kafes özellikleri olan doğal maddeler bulunması zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

Bu araştırmaları yapılırken, faz diyagramlarına göre termodinamik dengede olan plastik ötektik kompozisyonlara önem verilmelidir. Yönlendirilmiş ötektik kristalizasyon koşulları altında elde edilen yapıların ve diğer tabakaların mikro yapıları üzerinde durulmuştur.

Mikro yapının düzenli olması, bütün ötektik kristallerin bir bütün olarak periyodik potansiyelini yansıtmaktadır. Başka bir deyişle, bir kafesin periyodik potansiyeli, diğer bir kafesin periyodik potansiyeli ile verilen ötektik için sabit olan bazı periyodik farklılıklarla yer değiştirecek ve her fazda daha sabit bir kafes oluşacaktır. Mikro yapı üzerindeki araştırma sonuçlarında, PbS plakasının kalınlığı ~1.8 mikron ve NiSb plakasının kalınlığı ~2.5 mikron olarak hesaplanmaktadır. Bu ötektik ile elde edilen süper yapının kalınlığı ~4.3 mikron olmaktadır.

Fazlar arasındaki sınırdaki bulunan temel hücrelerin parametrelerinin düzenlenmesi, sadece bu sınırlardaki dislokasyon oluşumları ile değil, aynı zamanda bir faz kafesinde görülen gerginliğin, başka bir fazda görülen sıkıştırması göz önüne alınarak yapılmalıdır. Bu da deneysel olarak kanıtlanmıştır. Kafesin elastik olarak deformasyonu sınırdaki maksimum düzeyde olup, faz içine doğru üssel olarak azalmaktadır. Fazların içindeki cephe alanlarının yanı sıra, yapının düz yerlerinde de atomlar arası reaksiyonun azalmasına neden olacaktır. Bu nedenle, ötektik içinde yer alan her fazın kristalleri içindeki potansiyel periyodu, başlangıçtaki bileşenin kristali ile kıyaslandığında temel olarak değişecektir. PbS-NiSb ötektik sisteminin kristalleşmesinde, bir fazın düzlemi (111) (97 mol % PbS + 3 mol % NiSb), diğer fazın (97 mol % NiSb + 1 mol % PbS) düzlemi (001) ile birlikte büyümektedir. Öyle ki, antimuan mono nükleer tabakası, Sülfür mono nükleer tabakasının üstünde yer almaktadır. Bu anlamda, sınıra dik olan faz aralığı yönünde, kafesin elastik deformasyonu göz önüne alınmadığında Pb ile S atomları arasındaki mesafe 4.2 Å ve Sb atomları arasındaki mesafe 5,148 Å'dur. Yukarıda bahsedilen elastik deformasyon alanında, bu atomlar arası mesafe, her fazın merkezindeki küçük kristal atomları arasındaki mesafe olarak ele alınmalıdır. Sınıra doğru yaklaştıkça, NiSb katı çözeltilisindeki kristal kafes gerilecek ve PbS katı çözeltilisindeki kristal kafes ise sıkışacaktır. Kompozisyonu oluşturan fazların temel hücre parametreleri, süper yapıların periyotları ile kıyaslanarak verilmiştir. Ancak daha sonraki araştırmalar, plakaların zaten çok bükülmüş olduğunu göstermektedir. Bir katı çözeltili (PbS-NiSb) diğeri ile (NiSb-PbS) yer değiştirmektedir. Daha detaylı bilgi için geçiş tabakaları üzerinde ilave araştırmaların yapılması gerekmektedir (Zhou vd., 2003).

## **5.11 Yarı-İletken, Metal ve Yarı-Metal Sistemlerinin Analizi**

### **5.11.1 Yarı İletken, Metal ve Yarı Metal Sistemlerinin Fiziko-Kimyasal Özellikleri**

Ötektik materyaller mekanik bir karışım ve basit, hassas, ezilen bir madde olarak ve faz diyagramındaki ötektik bir nokta, iki sıvı halin geçtiği bir geometrik alan olarak ele alınmıştır. Bir sıvı fazın, belirli sıcaklıklarda iki katı faza dönüşmesini belirtmektedir. Bütün bunlara ve orijinal kristalleşmesinin nedenlerinin çok olmasına rağmen ötektiğin esası ve fiziko-kimyasal özellikleri ile ilgili sorulara verilen cevaplar daha tam oluşturulamamıştır.

Oldukça uzun bir süre, sıvı durumdayken ötektiğin, belirsiz sınırları olan makro heterojen bir sistem olarak ele alınmasının mümkün olacağı düşünülmüştü. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalar bu varsayımları reddetmektedir. Bu çalışmalarda, bileşenlerden biri ile

zenginleştirilen mikro alan çok küçülmektedir ve burada istatistiksel çözelti teorisinin uygulanmasının gerektiği ispatlanmıştır.

Yapılan araştırmalarda (100), ötektik dengeyi oluşturan atomların, kendi iyonlaşma potansiyellerine göre farklılıklar gösterdiği varsayılmıştır. Bir araya geldiklerinde, bu atomlar genel elektronik bulut oluşturmakta ve atom grubunda elektron alıcının (akseptör) alt seviyesindeki yerine geçmektedir. Yapılan analizlere göre, çoklu faz diyagramında, ilk bileşenin ilk potansiyel iyonlaşmasında, (100), hızlı eriyen (düşük sıcaklıkta) bileşenin ötektik içinde daha konsantre olarak yer almakta olduğu ve diğer bileşene göre elektro simetrisi daha yüksek olduğu için donar elektron olarak hareket ettiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuca göre sıvı ötektik, ayrı bileşenlerin güç seviyelerine paralel olarak (kimyasal bağ oluşturmada) ve atomlar arası bir reaksiyon sonucu ortaya çıkmış bir oluşum olarak ele alınabilir. Elektronların daha yüksek halkaya geçişi ile açıklanan genellemede, aynı atomlar arasındaki bağ zayıflamaktadır. Bu, bir alaşımın erime noktasında gözlenen düşüşü ve sıvı ötektik oluşurken ısının emilmesi olayını (çift-fazlı alanda diğer alaşımlara göre maksimum) açıklayabilir. Paslanmaya eğilim, yüksek plastisite ve katı ötektik dayanıklılığı da aynı şekilde açıklanabilir. Cabyehok,'un varsayımlarını doğrulayan sonuçlar, Co-Ge ötektik sistemdeki Kobalt ve Germanyum numune şeritlerinin x-ışınları emisyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu dalga bandlarının analizi, ötektikteki ilk bileşenlerin dış güç bandlarında önemli güç değişikliklerinin olduğunu göstermektedir. Ancak, ötektik içindeki elektronların genelde varolması ve atomlar arası reaksiyonlar bir çok açıdan, araştırmacıların bunlarla ilgili çalışmalarından önce net değildi. Araştırmacılar, atomların temel seviyedeki elektron-enerji iletişimlerinin önemini ve aynı zamanda ötektik PbS-NiSb bölgesi (PbS, NiSb, mekanik karışım PbS+NiSb ve ötektik PbS-NiSb) valansındaki maksimum yoğunluk güç kurallarını araştırmışlardır.

Elektronik yapının, ötektik etkisi ve birçok fizik-mekanik özellikleri mevcuttur. Burada meydana gelmiş ötektik kristalizasyon mikro yapısı, çeşitli bileşenlerin (erinti sıcaklığı ve kristal yapısı) yapım özellikleri arasındaki farka bağlıdır. Doğru partiküller veya düzenli ayırımın başlangıcında bütün ingotların yanlış formu mevcuttur. Bu alaşımların bileşenlerinin yaklaşık bir yüzde oranları vardır. Ötektik mikro yapıları, çeşitli katmanlar içermektedir. Burada ötektik için sınıflandırmalar vardır.

Var olan ötektik katmanlarının özelliklerine göre: Ötektik alaşımlar elektronik yapıları belirgin farklılıklarda fazlar içermektedirler. Yüksek plastik özellikleri, tek fiziksel partiküle sahip, ilgilenilen ötektik özelliklerden biridir. Sıcaklık artışında fazlar yüksek plastik özelliği gösterirler. Bu fikirler zaman zaman beraberinde, ötektik alaşımların boşlukları, dislokasyonları ve meydana gelen geniş girişte mekaniksel voltajı hakkında açıklamalar getirir. Ancak bu konuda ilerlemeleri sağlayan sebepler henüz açıklanmamıştır.

1. Tillara sınıflandırılması, kolon tanecik formu yapımının altında çubuk tabakaların seçilmesine ait sınıflandırmadır.
2. Bütün ötektik sistemlerin değişmeyen yapısının, verilen bir sistemin belirli bir alaşım fazının miktarıyla ilişkisinin sınıflandırmasıdır (Ji, 2005).

Aynı zamanda olmayan, ayrı ayrı büyüyen ötektikler için, çeşitli bileşenlerin kristalleri şeklinde açıklanmış sayısız ötektik sistemlerinin kristalizasyon analizleri temel alınmıştır.

Ötektik kristalize bir sıvıda, değişim (inip, çıkma) miktarı için ilk olarak bileşenin kinetiği tahsis edilir ki, bu çevresel kinetik alan içerisindeki diğer bileşenlerin değişimi sonucunda olur. Bu yüzden ikinci bileşenin büyüme merkezi, işleme süresinde difüzyon kademesi içerir. Temas sonrası bu kristallerin büyümelerinde ortak bir ilerleme söz konusudur. Bunların her bir ötektik katı fazı, uygun bileşen (verilen sıcaklıklarda belirlenmiş limitlerde çözünebilirliği olan yapı) temelinde katı bir çözeltiyi gösterir.

Burada ilk ayrılan bileşenin kristalizasyon iletimi için bir düşünce vardır. Bu bir ötektik iskelet meydana getirmektir.

Açıklamaların takibinde dönüşümün ötektik başlatıcısı çabuk soğutma eğilimindeki fazların başlıca kristalleri ile görevlendirilir ve ötektik formda katman kristalografik fazın özellikleri ile belirlenir. Başlıca bir kristalin formu belirlenir.

Bir durumun diyagramlarının analizleri ve devamındaki birçok ötektik sistem alaşımlarının mikro yapıları bir kural olarak kendisinin ötektik bileşen iletim dayanıklılığını gösterir.

Yüzeysel enerjinin minimum faz aralığı durumu yalnız oryantasyon değil aynı zamanda belirli ölçüde uyum gerektirir. Tahminler başlangıç hücrelerin parametreleri temelinde veya (bitişindeki nükleer karışımların) birçok ikili metal sistemler için açıklanmıştır. Fazlar arasında ötektik yapı prensipleri (odaklanma ve uyum) gözlemlenir. Sonuçta bir fazın, ötektik kristalizasyonda substrat temelinde aktif olarak rol oynaması önemli bir gerçektir.

Heterojen ilk kristallenme teorisine bağlı olarak enerji bakımından uygun substrat, diğer daha az simetrik yapılardan ayırt edilmiş fazdır. Çekirdekler arası iletişim gücü ve sürekli devam eden refraktör bileşendir. Birçok ikili metal sistemlerin alaşımlarının mikro yapı analizlerinde gerçek anlamda uygunluk vardır.

Organik sistemlerin ve ikili metal alaşımların ötektik özellikleri üzerindeki verilerin kaynak analizleri, sonuca ulaşabilmeyi sağlamaktadır.

- 1.Refraktör bileşen, ötektik kristalleşmede heterojen iletimi ile aynı zamanda başlar
- 2.Bir oryantasyon prensibinin yerine getirilmesi ve ötektik içindeki bileşenlerin küçük kristalleşmesi arasındaki uygunluk ölçüleri, birbirlerine yapışmaları bakımından test edilir
- 3.İkili metal sistemlerin alaşımlarını, ötektik fiziksel özellikleri üzerinde, verilen sıcaklık limitinde, ötektik giriş bileşenleri ve katı çözeltiler temelinde kurallarla belirlenir. Yarı iletken-metal sistemlerin gerçekte daha çok yer alabilmesi umulmaktadır (Jiang vd., 2005).

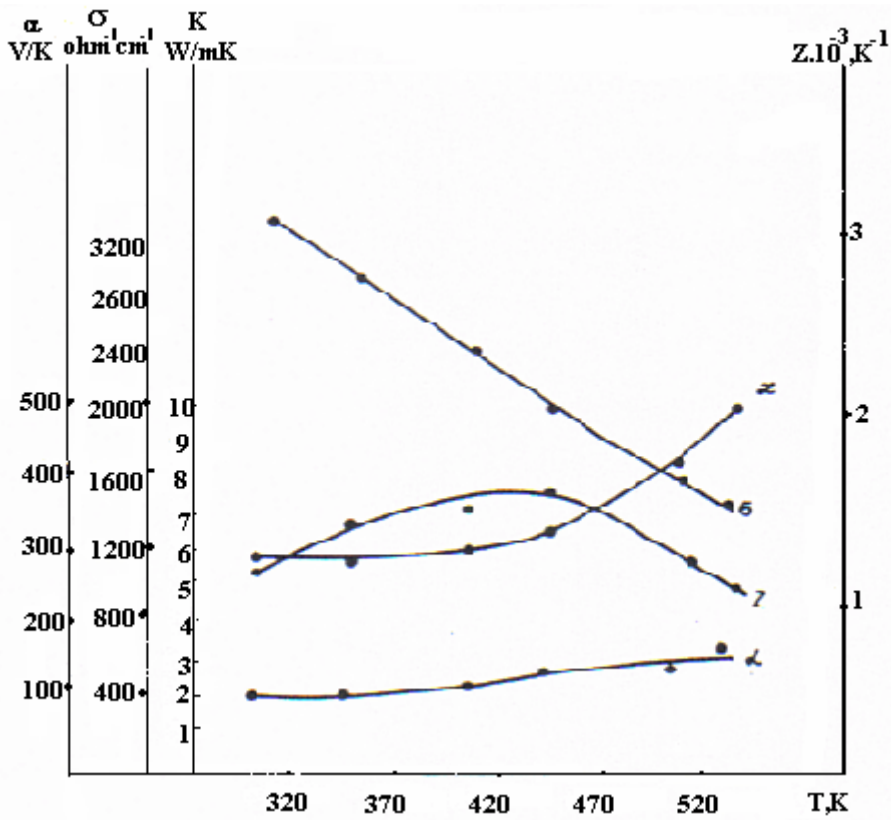
Yarı iletken ötektik metallerin uygun lehimler yapılarak TE oluşturmaları için uygun bağlantılar yaparak, verimi arttırmak ve servis ömrünü (TE, TEB) arttırmak mümkündür.

## 5.12 $A^V_2B^{VI}_3$ , $A^{IV}_2B^{IV}_3$ Katı Çözeltileri ve Ötektik Alaşımlara Dayalı Termoelektrik Materyallerin Geliştirilmesi

300-600 K sıcaklık aralığı için bizmut ve antimuan tabanlı termoelektrik alaşımlar, 300-900 K sıcaklık aralığı için ise halkogenit kurşun (PbTe, PbS, GeTe) ve bunların katı çözeltileri olan (PbS-PbTe-PbSe) kullanılmıştır. 300-600 K aralığı yüksek sıcaklık alanı, 600-900 K orta sıcaklık alanı olarak adlandırılmıştır. Katı-hal soğutma (-100 +350 K) için aşırı sıcaklık materyalleri [(Bi-Te-Se), (Sb-Te-Bi)] kullanılmıştır. Örneğin elektron akımı yaratmak için, 350-550 K alt aralıkta K maksimum  $Z_{max}$  değerine sahip farklı yapıda alaşımlar kullanılmıştır. Orta sıcaklık termoelementleri ( $A_{IV}B_{VI}$ -PbTe, PbS, PbSe, GeTe, SnTe) tamamen termoelektrik elektro jeneratör (TEJ) alanında kullanılmıştır. Ancak yakın zamanlarda, termoelektrik soğutma için PbTe-PbSe-PbS katı çözeltilerinin kullanılması tavsiye edilmektedir. Bu özelliklerden biri selenyum ve kükürt katı maddelerin atomlarının ilave edilmesinin foton dağılımını artırmadığı yönündeydi. Kafesin ısıl direnci, dört katmanlı çözelti kavramı ile elde edilen benzer üç katmanlı alaşımların ısıl direncinden iki kat daha fazladır.

### 5.12.1 Düşük Sıcaklıklarda (300-550 K) Termoelektrik Alaşımların Özellikleri

n-tipi materyalleri araştırmak ve üretmek için  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{0,21}$  yapısı seçilmiştir. Bu yapıda termoelektrik verimliliğin sıcaklığa bağımlılığı düz bir hat takip eder. Verilen bir yapıda gerekli sıcaklıkta maksimum Z değeri elde edebilmek için, katkı maddesi olarak Klorit Kadmiyum ( $\text{CdCl}_2$ ) 0,15 % ağırlık nispetinde alaşımlanmıştır. Bu materyalin termoelektrik parametresinin sıcaklığa olan bağımlılığı Şekil 5.13’de verilmiştir. 420 K’de maksimum değer  $Z = 1,1 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$  olarak ve 520 K’de  $Z=1,1 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Daha yüksek termoelektrik verimliliğe sahip bir yapı elde edebilmek için, 0,79  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{0,21}$  sistemi ve katkı maddesi olarak ta Neodyum’un (Nd) özellikleri araştırılmıştır.

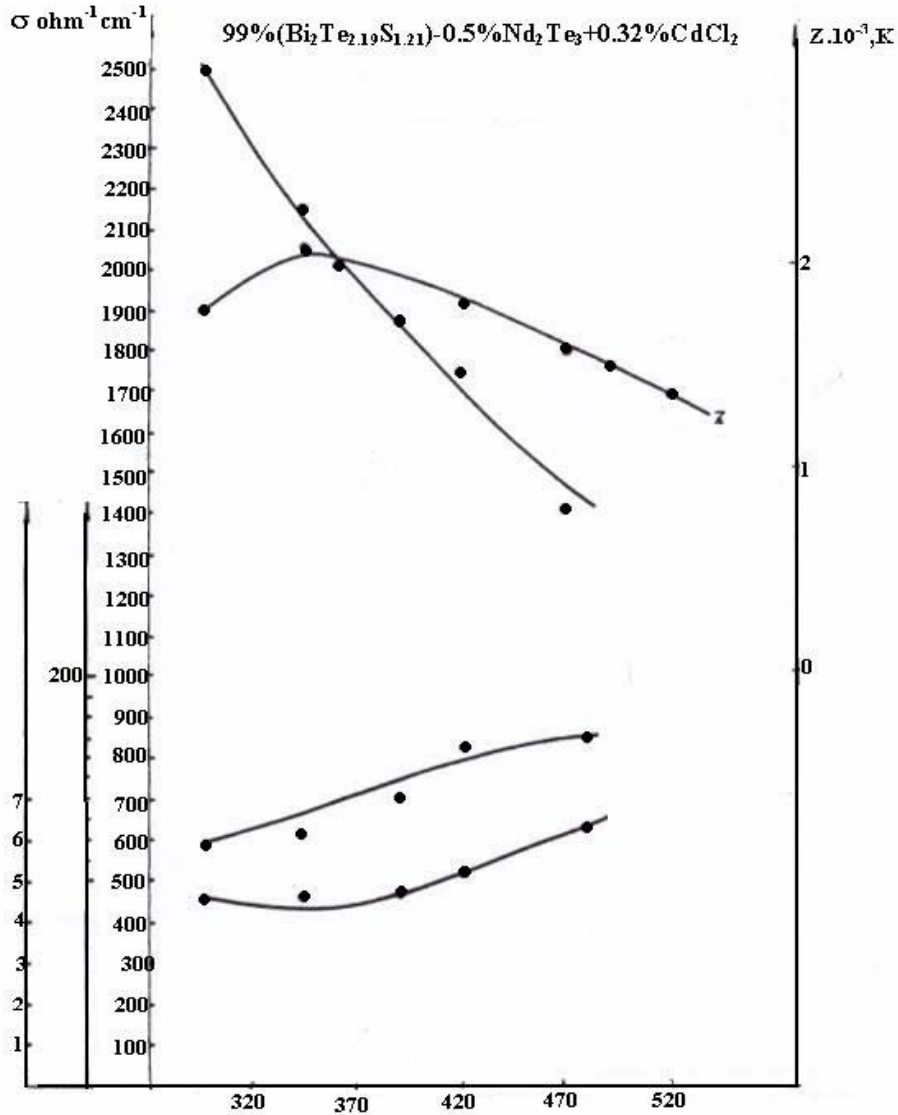


Şekil 5.13  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{0,21}$  termo materyalinin elektrik parametresinin sıcaklığa olan bağımlılığı (Salzer, 1999)

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_{0,21}$  katı çözeltilisinde  $\text{Nd}_2\text{Te}_3$ 'ün akseptör katkı maddesi olarak kullanılmasındaki amaç, gerekli elektron konsantrasyonunu elde etmek için daha yüksek oranlarda  $\text{CdCl}_2$  eklenmesinin gerekmesidir (Şekil 5.13). Şekil 5.14’de bir katı çözeltilinin (99,5 mol %  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$  0,79  $\text{S}_{0,21}$  -0,5 mol %  $\text{Nd}_2\text{Te}_3$  -0,32 ağırlık %  $\text{CdCl}_2$ ) termoelektrik parametrelerinin sıcaklığa olan bağımlılığı verilmiştir.



p-tipi materyal olarak  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -0,28 mol %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - 4 mol %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'e 0,01 % ağırlık nispetinde Pb ilave edilerek kullanılmıştır (Şekil 5.14). Bu şekilden de görüleceği gibi, 420 T<sub>0</sub>'da,  $Z_m=2.5 \cdot 10^{-8}$  1/K olarak, 490 T<sub>0</sub>'da  $Z=1,1 \cdot 10^{-8}$  1/K'e düşmüştür. Kafes'te ilave ısı direnç elde edebilmek için bu değeri düşürülmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, katı çözelti yapısında ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  68 mol % - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  28 mol % - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  4 mol %)ye 1,23 % (ağ.) Bi eklenmiştir. Çok az bir termoelektrik artışı ile elektrik geçirgenliği azalmış ve bunun sonucunda 420 K'de Z termoelektrik verimlilik  $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  çıkmış ve 500 K'de  $Z=1.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  olmuştur (Kitagawa vd., 2004).



Şekil 5.14 p-tipi materyal olarak  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'e 0,01 % ağırlık nispetinde Pb ilave edilerek termoelektrik parametrelerin sıcaklıkla ilişkisi (Salzer, 1999)

Mono kristallerdeki mikro katkı maddesi  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'dür. Halkogenit Bizmut ve Antimon elde edilmesindeki mükemmelliğe rağmen, elde edilen gerçek kristallerde tipik hatalar vardır. Bu hatalar stokiometrik olarak ve katkı mono kristallerinde bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, çok miktarda çözünmeyen yabancı madde, sadece katmanlar arası alanda değil, aynı zamanda ana eksene dik olan yönde de ayrı fazlar oluşturmaktadır. Bütün bu hatalar kristalin elektriksel özelliklerinin yanı sıra, mekanik parametrelerini de etkilemektedir. Bu anlamda,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve bunların katı çözeltileri olan (Bi-Te-Se) ve (Bi-Sb-Te)'lerde yapılacak mikro ve makro hatalar üzerindeki çalışmalar, yüksek verimlilikte TE alaşımlarının elde edilmesinde belirli düzeltici önlemlerin alınabilmesini sağlayacaktır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün yönlendirilmiş kristalizasyon yöntemi ile elde edilmesi işleminde, katı çözelti ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ )'deki bazı özellikler, bunların yapılarının mükemmelleştirilmesinde birtakım engeller ortaya çıkarmaktadır. Bir kristalde büyüme yönünde bükülmeyi önlemek için oldukça karmaşık yöntemler gerekmektedir. Mono kristallerde tercih olarak elde edilen kristalin bir ucunda olması istenen gereksiz bloğun oluşmasını önlemek daha da karmaşıktır. Yapılarda hataların oluşmasını önlemek oldukça zordur. (Örneğin, çiftlenme, dislokasyon, yabancı maddeler). Halkogenit bizmut ve antimuan elektron-mikroskop altındaki görüntüleri, kristal yüzeylerinin büyük bir bölümünde değişik yapılarda mikro fazların ve mikro yabancı maddelerin bulunduğunu göstermiştir (Kim vd., 2004).

### 5.12.2 Bi-Nd-Sb Sisteminin Mikro Yapısı

Dört katmanlı ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Sb}_3$ )  $\langle\text{CdCl}\rangle$  yapısının özelliği yumrulaşmış (iç kısmı siyah çevresi beyaz halkalı) yuvarlak, küre şeklinde küçük parçacıkların bulunmasıdır. Aynı parçacıklar  $0,79\text{Bi}_2\text{T}_2\text{S}_{0,21}$  sisteminde de bulunmakta olup, bu parçacıklar deforme olmuş şekildedir. Burada Tellür parçacıklarının bulunduğu bölge önemlidir .

Verilen katı çözelti  $\text{Nd}_2\text{Te}_3$  ve donör  $\text{CdCl}_2$ 'dir. 300-500 K sıcaklık aralığında, yüksek bir termoelektrik verime sahiptir. Yapısından da görüleceği gibi içinde çeşitli hata konsantrasyonları bulunmaktadır . Burada görülen yuvarlak parçacıklar, [0001] yüzeyinde yer alan beyaz yüzeyli, açık renkli Tellür parçacıklarıdır. Bu gibi mikro formasyonlar, halkogenit Bizmut ve Antimon için tipik olup, ( $\text{Te}^{\text{I}}\text{-Te}^{\text{II}}$ ) bileşiğinin kuintet katmanlar arası tabakalarındaki bütün kristallerin sertleşmesine, ve n-tipi katı çözeltilinin K değerinin azalmasına neden olmaktadır.

Dört-katmanlı (Sb-Bi-Te-Se) p-tipi alaşımın yüzey yapısı TE alaşımı olarak çok katmanlı  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - ötektik (Bi-Te)-birleştirme alaşım yapısı ele alınmıştır. Alaşım yüksek  $\alpha$  değerine sahip olduğu için, buna Pb ( Pb 0,01 % ağırlık olarak) ilave edilmesi gerekmiştir. Kristalin parçalanmış yüzeyi (0001) burada da kendini göstermektedir. Analizler, yoğun yapının bulunduğu bölgelerde tellür'ün zenginleştiğini ve bizmut'un azaldığını göstermektedir. Böylece, yapılan elektron mikroskop araştırmalarında, değişen yüzeysel tabakaların çok-fazlı hetero yapıyı temsil ettiğini göstermektedir. Bu yapıda, kristalleşme derecesi ve sınırlar, görünen mikro katkı maddelerinin kristalin kristalleşmesi esnasında oluştuğunu göstermektedir. Bunların erinti olarak hazırlanması aşamasında, sıvı fazda oluştuğu görülmekte olup,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristal kafesinde mekanik hatalar olarak ortaya çıkmaktadır.

Mikro katkı maddeleri bir bütün olarak ele alındığında, bunlar üzerinde yapılan çalışmalar gerçek kristallerin yapısı hakkında bilgi edinilmesi açısından ilgi çekmektedir. Bizmut yüzeyinin seçici kimyasal aşındırma yöntemi yoluyla işlenmesi ile oluşturulan tabakalar, şekil ve yapı olarak çift katmanlı bizmut alaşımlarındaki katkı maddelerinden farklılıklar göstermektedir. Bu genişliği ~10-50 nm arasında değişen ince tabakaların oluşması ile kendini göstermektedir. Tabakanın bir ucunda, sınırında dişli bir tabaka şekli bulunmaktadır. Dişler tabakanın uzun bir kısmında, diğer tabakalara göre tek bir yönde uzamaktadır. Tabakanın şekli sanki bir kama gibi olup, üzerinde iç içe geçen dişler bulunmaktadır. Plakalar tabakanın oluşan (111) yüzeyine dik açıyla yerleşmektedir.

### 5.12.3 Halkogenit PbSb ve NiSb Katı Çözeltilerinin Elektriksel Özellikleri

PbTe ve PbSe ile PbS'nin ikinci bileşen olarak, benzer fiziko-kimyasal ve diğer özellikleri bulunan ilk materyallere eklenmesinin, bu materyallerin termoelektrik özelliklerinin önemli şekilde değişmesine neden olduğunu göstermektedir. En büyük ilgiyi, izomorf olmayan katı çözeltilere çok az miktarda ilave edilen (1-3 mol%) ve  $K_p$  değerini önemli ölçüde azaltan, katkı maddeleri çekmektedir.

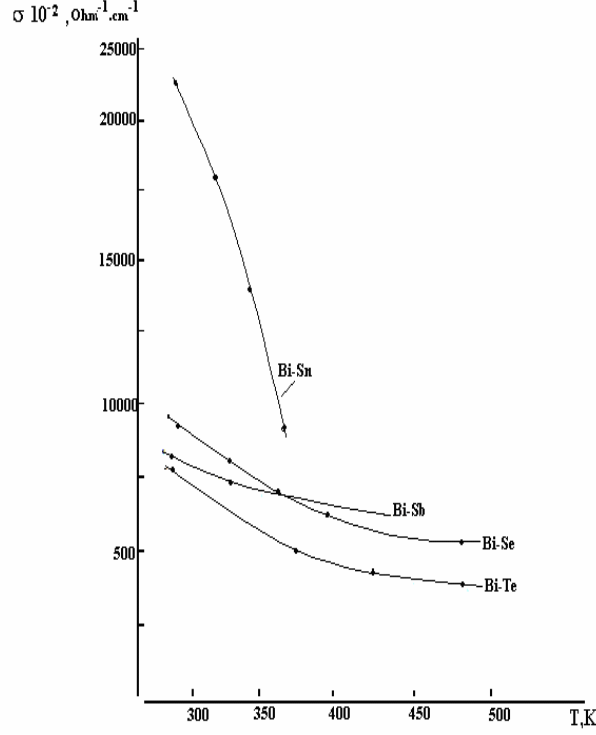
Ötektik PbS-Sb, PbSe-Sb, PbTe-Sb, PbS-NiSb, PbTe-NiSb sistemleri ilk bileşenler açısından incelenmiştir. Bu nedenle bunların özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Diğer taraftan, ötektik alaşımların özelliklerinin idame ettirilmesi ve aynı anda etkili alaşımların elde edilebilmesi açısından parametreler hakkında da bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

Daha ağır element olan Sülfür'den Tellür'e geçişte çözünürlük artmaktadır. Antimon tabanlı katı çözeltilerde, halkogenit Pb'ye ilave edilen Sülfür'den Selenyum'a ve daha sonra Tellür'e geçişte, elektrik iletkenliğinde ve  $K$ 'de düşüş ve aynı zamanda  $\alpha$ 'da artış gözlemlenmektedir.

PbS-Sb ve PbTe-Sb katı çözeltilerindeki sıcaklık bağımlılığı, PbS ve PbTe alaşımlardaki sıcaklık bağımlılığından farklılıklar göstermektedir. PbS-Sb sistemlerinde bu farklılık, 200 °C'de başlayıp, 500°C'de maksimum seviye olan %10-15'e ulaşmaktadır. PbTe-Sb katı çözeltilerindeki sıcaklık bağımlılığı farkı kayda değer olmayıp, 600 K'de başlayıp, 800 K'de sadece %5'dir. Beşinci grup elementler halkogen kurşun kafesindeki Pb atomları ile yer değiştirmektedir. Bu nedenle, PbTe alaşımında, etkin elektron dağılımı, halogen PbTe alaşımındaki kafesteki tellür atom değişimine göre iki kere daha fazladır. PbS ve PbTe içinde Pb atomu ile yer değiştiren antimuan atomlarının, bölgedeki yapı parametrelerinde değişikliklere neden olduğu varsayılabilir. Hareketlilik ve elektro potansiyeldeki azalmaya karşılık, PbS-Sb, PbTe-Sb sistemlerinin katı çözeltilerindeki, halkogenit Pb ile alaşım oluşturan halkogenlerden daha düşük olacaktır. PbS-NiSb, PbTe-NiSb sistemlerinin katı çözeltilerinin sıcaklık bağımlılığı, PbS ve PbTe halkogen alaşımları ile aynı olacaktır. Bu her iki durumda da bölge yapısındaki kafes aralığında değişiklik olmamaktadır. Halkogenit Pb'deki elektron konsantrasyonu, kendi iletkenliğinin başlamasından önce, sabit düzeydedir. Bu nedenle, katkı bulunan bölgedeki iletkenliğin sıcaklığa bağımlı olması, elektron hareketliliğinin sıcaklık bağımlılığı olarak açıklanabilir (Givargizov ve Grinberg, 1989).

#### **5.12.4 Düşük Sıcaklıklarda Eriyen Ötektik Bizmutun Elektro-Fiziksel ve Mekanik Özellikleri**

Çalışmanın bu bölümünde, bizmut ile oluşturulan ötektik materyallerin 300-500K sıcaklık aralığındaki elektro fiziksel, termoelektrik, ısıl ve mekanik özellikleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bi-Te(Se,Sn,Sb) ötektik alaşım sistemlerinin 300-500 K sıcaklık aralığındaki termoelektrik çekim özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.15-5.16'da Bi-Te, Bi-Se, Bi-Sn ve Bi-Sb ötektik alaşımların sıcaklık bağımlılığı katsayısı  $\alpha$ ,  $\sigma$ , ve  $K$  verilmiştir. Diyagramdan da açıkça görüleceği üzere, ötektik alaşımlarda yüksek sıcaklıkta, ilave ısıl ve elektriksel direnç, TE'nin soğutulması esnasında elde edilememektedir.



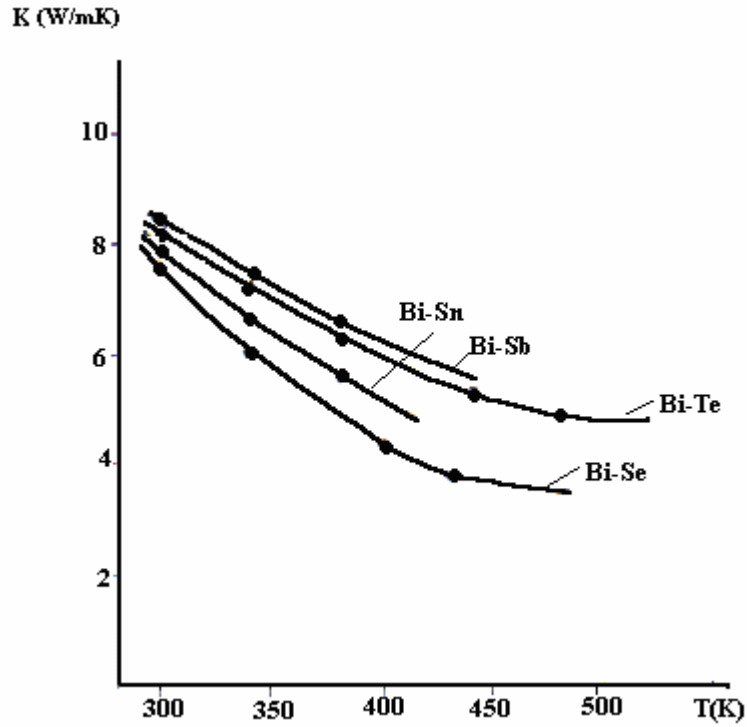
Şekil 5.15 Bi-Te, Bi-Se, Bi-Sn ve Bi-Sb ötektik alaşımların  $\sigma$  -sıcaklık bağımlılığı (Salzer, 1999)

Termoelementlerin ve termobataryaların üretimden sonra direkt olarak soğutulması esnasında farklı materyallerin genişleme ve sıkışma etkisi altında kaldığı bilinmektedir. Birbirleri ile birleşen materyallerin ısısal genişleme katsayıları ne kadar farklı ise, o kadar yüksek olmaktadır. Bunların kırılgenlikleri de fazla olmaktadır. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta elde edilen termoelementler, hem çalışma ömrü hem de çalışma özellikleri açısından çok önemlidir. Bunları elde edebilmek için çalışmalar iki yönde yapılmalıdır.

Materyallerin seçiminde yarı iletkenlerin çalışma ortamı göz önüne alınarak yüksek genişleme ve deformasyon kabiliyetine sahip materyaller seçilmelidir.

İlave tabakalar, çok yüksek plastik deformasyon katsayısına sahip olmalı ve ısısal genişlemenin neden olduğu deformasyonu önleyecek şekilde seçilmelidir.

Düşük sıcaklıklarda Bi-Te (Se, Sn, Pb, Cd) ötektik alaşımların değişim materyalleri olarak kullanma olanaklarını ortaya çıkarabilmek için, termoelementlerin 300-600 K arasındaki ısısal genişleme katsayıları ve mekanik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 5.16 Bi-Te, Bi-Se, Bi-Sn ve Bi-Sb ötektik alaşımların K-sıcaklık bağımlılığı (Salzer, 1999)

Eğer alaşım tek fazlı değil ise ve alaşımın değişik fazları farklı genleşme katsayısına sahipse, farklı tanecikler ısı artışında genleşecek ve ısının azalmasında sıkışacaktır. Her taneciğin serbest sıkışması, diğerini önleyecek ve tanecikler sınırında mikro basınç ortaya çıkacaktır. Bu basıncın boyutu, taneciklerin serbest sıkışma farkları ve bunların heterojen sistemdeki geçerli olan sıkışması ile orantılıdır. Heterojen sistemi oluşturan iki değişik materyalin genleşme katsayısındaki farklılık sonucu ortaya çıkan mekanik basınç, materyalin birçok pratik özelliklerini etkileyen mikro-çatlakların ortaya çıkması için yeterli olmaktadır. Tanecik sınırlarındaki basıncın boyutu ve buna bağlı olarak ta mikro-çatlak sayısı tanecik sayısı arttıkça artmaktadır. Ötektik materyaller üzerindeki araştırmalar, halkogenit Pb ve Antimuan gibi materyallerin mekanik özellikleri arasındaki farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle, bu ötektik materyallerin düşük sıcaklıklı termoelementlerin çalışma ortamındaki ısısal genleşme katsayılarındaki farklılıkların ortaya çıkarılması önem taşımaktadır.

Lineer genleşme katsayısının ısıya bağımlılığının ölçülmesi esnasında tekrarlanan ısıtmada, eğride keskin bir eğilimin olmaması ve ölçülen numunelerin metalografik inceleme sonuçları, bu araştırmada kullanılan numunelerde mikro-çatlakların olmadığını göstermektedir. Bu gerçek, çok yüksek dispersiyon ile bağdaştırılabilir. Bu şekillerden açıkça görüleceği gibi,

ötektik alaşımların ısıl genişleme katsayıları, n ve p-tipi katı çözeltilerin ve Cu'nun ısıl genişleme katsayılarından biraz farklılıklar göstermektedir (Givargizov ve Grinberg, 1989).

### 5.12.5 Bi-Te (Se, Sn, Pb, Cd) Ötektik Sistemlerinin Mekanik Özellikleri

Alaşımların mukavemeti, yani mekanik basınca karşı olan dirençleri, akışkanlık limitleri ve plastisiteleri önemli özelliklerindedir. Katı materyallerin kristallerinin dış mekanik basınç tarafından tahrip olması, her zaman yüksek plastik deformasyonu takip etmektedir. Aynı zamanda, plastik ve kırılma tahrip olma süreçleri arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır. Kırılmalıkta pratik kriter plastik deformasyon değerinin çok küçük olmasıdır. Buna karşılık plastik tahrip olmada ise, bu değer elastik deformasyon sınırındaki değere yakındır. Kırılmalıkla tahrip olma plastik tahribe göre çok hızlı geliştiğinden çok tehlikelidir. Tabakanın tahrip olması için, basınç değerinin materyalin akışkanlık sınır değerini aşması gerekmektedir. Akıcı çatlakların dağılması, yani plastik tahrip için, plastik deformasyonun çok büyük olması gerekmektedir. Cihazın bütünlüğünün korunması için, ortaya çıkan mekanik basınç enerjisinin, materyalin plastik deformasyon sürecinde emilmesi çok önemlidir.

TE materyallerin üretimden sonra soğutulmasında, yüksek mekanik basınç gelişir. Bu nedenle, termoelement olarak kullanılan materyallerin yüksek plastisiteye sahip olmaları gerekmektedir. Her kristal yapıda, kırılmalık tahribinden plastik tahribe geçiş sıcaklığı  $T_K$  değeri bulunmaktadır. Bu sıcaklık materyalin akıcılık ölçüsü olup,  $T_K$  altında olması, materyalin plastisitesini daha fazla korumaktadır. Bu bağlamda, Bi-Te (Se, Sn, Cd, Pb) ötektik alaşım sistemlerinin 300–600 K arasında mekanik mukavemeti ve plastisitesi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Üzerinde araştırma yapılan bütün sıcaklık aralıklarında, sıkışma altında mukavemet ve akışkanlık değeri, katı çözeltilerin mukavemet ve akışkanlık kuvvetinden daha düşüktür. Ancak, üzerinde araştırma yapılan bütün ötektiklerin plastisiteleri çalışan termoelektrik materyallerin plastisitelerinden daha yüksektir. Ötektik materyallerin ilginç özelliklerinden biri, yüksek plastisitelere sahip olmalarıdır. Bu ötektik alaşımlarda olması gerekenden daha fazla boşluk ve dislokasyon bulunması ve yüksek iç mekanik basınç mevcudiyeti ile açıklanabilir. Ötektik materyallerin yüksek plastisitesi ve diğer özellikleri, doğrudan morfolojik özelliklerine, oluşma mekanizmalarına ve genel olarak sınırlardaki faz aralığındaki kimyasal reaksiyonlar ile ilişkilendirilmelidir. Çalışmalardan elde edilen sonuçların analizinde, ötektik kendini oluşturan ilk bileşenler ile kıyaslandığında, elektronik yoğunlukta

yeniden bir dağılım olduğunu ve değişik fazların sınırlarında metal tipi bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Sınırlardaki faz aralığında, değişik faz atomları arasında oluşan kimyasal reaksiyon, bu fazların enerji açısından en uygun yönde oluşmasının nedenlerini açıklamaktadır.

### **5.12.6 PbTe(Se,S)-Sb, PbTe(Se,S), SbTe-NiSb ve GeTe-Co<sub>2</sub>Ge'nin Mekanik ve Isısal Özellikleri**

Ötektik materyallerin faz aralığı sınırındaki yapısı ve mikro yapısal spesifik hataları, sıkışmadaki gücün sıcaklıkla olan bağımlılığını, genleşmesini, akışkanlık sınırını ve plastisitesinin tanımlanabilmesini sağlamaktadır. Ötektiği oluşturan fazların plastik deformasyon mekanizması, fazların yapısına ve bunların kristalleşme yönüne bağlıdır. Ötektik konsantrasyon (EK), kompozit materyallerdeki (CM) deformasyon ve tahrip mekanizmasını belirleyen temel kurallara uymaktadır. Ancak, ötektik alaşımlardaki faz aralığı reaksiyonlarının yüksek dayanıklılığı, birimin sınırlarındaki yarım kogerent özellik nedeniyle meydana gelmektedir. Bu yüzden, yüksek sıcaklık bölgesinde heterojen faz aralığı sınırlarında (tanecik sınırlarında, faz aralığı ve sınır boyundaki diğer hatalar) çatlama ortaya çıkabilir. Daha ileride de gösterileceği gibi, PbTe(PbSe, PbS, SnTe)-NiSb(NiSb) ötektiklerin özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar, ötektiklerdeki sınır yapısının yarım kogerent olarak ele alınmasını sağlamaktadır (Im J.vd., 2004).

## **5.13 Düşük Sıcaklık ve Orta Sıcaklıklarda Termoelementlerin Birleştirilmesi İçin Ötektik Uygulamalar**

### **5.13.1 Lehimleme Yöntemi Uygulanmış Alanların Düşük Sıcaklıklarda Yarı iletken Geçişler ve Geliştirilmesi**

Yüzey birleştirme yöntemi; sıcak presleme yöntemi ile (toz metalürjisi yöntemi) ile termoelektrik üretim esnasında yarı iletken metalleri presleme yolu ile (iyon veya katod yolu dağılımı) veya basit lehimleme yöntemi ile yüzey üzerinde buharlaşma ile ilişkilendirilir. Bu yolların hepsi pozitif ve negatif kısımlara sahiptir. Lehim boşluksuz olmamalıdır. Yarı iletken numunelerin lehiminde yüzey uçları lehim sıcaklığının üzerine ısıtılır. Yarı iletkenler içindeki yabancı maddelerin difüzyonu, mümkün yapısal hatalar ve yarı iletkenlerin atomları ile parçacıkların difüzyon yolu arasındaki etkileşim prosesin zorlukları ile ilişkilendirilir.



Bu yüzden TE servis ömrü ve yarı elementler içindeki mukavemeti az olan uygun geçişlerin oluşmasındaki hatalar, yarı iletken-metal sınırları üzerindeki prosesin difüzyon çalışmalarındaki detayları ile ilişkilendirilebilir.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Te temelinde mevcut ötektik sistemler literatürde yer almaktadır. Yüksek sıcaklık ve sertlikteki ötektik sistemlerin fazlarının mükemmel olmadığı, daha az miktarda katkı maddesi ilavesiyle geliştirilebilmektedir.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te ötektik sistemlerin fazlarının periyotları yüksek sıcaklıklarda daha az düzenlenmektedir. Ötektik  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te[100] ötektik sistemler içindeki ingotlar ve p tipi ilettime sahip kristalizasyon sonrası faz çiftleri, benzer şekilde  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  maddesi ilavesiyle yeniden düzenlenir. Verilen içerikte bunlar  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  stokiometrisi üzerinde fakat n-tipi alaşımların homojen bağlantı alanlarının limitleri arasındadır.  $400\text{--}1000\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , limitleri arasında ötektik sistem  $\sigma$  boyutu değişmektedir ve  $3\text{--}22\text{ MkV/W}$ 'a sahip  $\alpha$  elektrik geçirme değişkenliği zaman içinde sadece bir ingotun uzunluğu üzerinde değişir. Her nasılsa elektrik geçirgenliği zaman içinde sadece iki zaman birimine karşılık gelen bir ingotun uzunluğu üzerinde değişir ve küçük alanların atlanmasıyla küçük boşluklar meydana gelmektedir.

Ötektik  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Te yapılan araştırmalarda ötektik ingot uzunluğu üzerinde,  $\sigma$  yapısı içerdiği ve  $\alpha$ 'da belirtilenin dışında değişiklikler olduğu gözlenmektedir. Bunun anlamı s ve a nın ötektik sistemlerde  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te den daha yüksek olmasıdır.

### **5.13.2 Doğrudan Kristalizasyon Yöntemi ile Alınan Termoelement Geçiş Alanlarının Araştırılması**

Üretimde kullandığımız çift ve dört katlı açıklanmış birçok ötektik sistem olanakları mevcuttur.

Termoelementlerin diğer ölçülen karakteristik özellikleri elektrik direnci ve numune uzunluğu üzerindeki  $\alpha$  faktörüdür.

Yapılan deneylerden elde edilen yarı iletken alaşımların ve materyallerinin kimyasal yapılarının benzer olduğu sonucuna varılabilir. Geçiş tabakasının oluşmasının nedeni temas yüzeylerindeki selenyum difüzyonu değil, bu alaşımlar arasındaki kimyasal reaksiyonlardır.

Yüksek hızda Ni, Cu, Ag ve Fe difüzyonuna Te (I)-Te(I) tabakaları arasındaki zayıf bağ ve büyük mesafeye neden olmaktadır. Kontakın mekanik dayanıklılığı, lehim ve termoelement temas yüzeyi arttığı için yükselecektir. Lehimleme esnasında lehim ile panel materyal arasında intermetalik faz oluşturacak kimyasal bir reaksiyon ortaya çıkarsa, bu ara tabaka temas yüzeyi ilave mekanik yüklemeye altında tahrip olacaktır.

Lehimleme esnasında intermetalik bir fazın oluşması, kural olarak bileşiğin dayanıklılığını zayıflatacaktır. Özel olarak hazırlanan numunelerin mekanik kırılma testleri, dayanıklılıklarının nedense yüksek 100–120 kg/cm<sup>2</sup> olduğunu göstermiştir. Sınırlarda kimyasal reaksiyonun olmadığını göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar, geçiş tabakasının oluşmasına, kontak yerindeki kimyasal reaksiyonların değil de bölgesel olarak yönlendirilmiş termoelektrik materyalin ötektik bileşenlerin difüzyonunun neden olduğunu göstermektedir. Deneysel numunelerdeki geçiş tabakasındaki geçiş direnci değeri kaliteli değişim için gereksinimleri karşılayacak değerden yani 10<sup>-5</sup> ohm cm'den daha azdır.

Bu nedenle, deneysel numunelerin kontak yerindeki geçiş direncinde bir değişiklik olmamıştır. Uzun süreli lehimlemede, Sn'nin difüzyonu nedeniyle yarıiletken yeni bir intermetalik faz oluşacağı varsayılabilir. Bu termoelementin dayanıklılığını azaltacak ve kontak yüzeyinde ısısal ve elektriksel kayıp artacaktır. Bu nedenle Bi-Sn'nin lehimleme işleminde ikinci tabaka olarak kullanımında süre çok kısa tutulmalıdır.

Özet olarak şunlar söylenebilir: Bir katmanlı TE'nin bakır gövdeye lehimlenmesinde Bi-Te (Se,Sn) ve Pb-Sb ötektiklerinin lehim olarak kullanılması mümkündür. İki-katmanlı soğutma TE'lerin akım geçiren Cu gövdesi ile elde edilmesinde ötektik Bi-Te(Se)'yi ilk erinti olarak ve ötektik Bi-Sn (Pb,Cd)'yi lehim olarak kullanmak mümkündür (Ji, vd., 2005)

## 6. TERMOELEKTİRİK ALAŞIMLARIN ELDE EDİLMESİ İÇİN ÇOK İYİ SAFLAŞTIRILMIŞ BİLEŞENLERİN (Bi,Te,Se ve Sb) ÜRETİMİ

### 6.1 Termoelektrik Alaşımların Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmaların Genel Nitelikleri

Bugün dünyanın birçok ülkesinin olası enerji krizi nedeniyle yeni akım kaynakları ile oldukça ilgilenildiği görülmektedir. Bunlardan biri olan termoelektrik üretimle ilgili tasarımlar büyük çapta ilgi görmektedir.

Termoelektrik soğutucuların ve yarı iletken termostatların kullanım alanları genişletilmiştir. Bunlar termoelektrik soğutucular ve yarı iletken TEJ (termoelektrik jeneratör) temelinde doğrudan kaynak akımıyla üretimi alanında artışa neden olmuştur.

Bu yöndeki çalışmalarla, bu düzeye erişildiğinde maliyet ve iş kapasitesinde yeni başarılarla yol açılmış, bu nedenle yapılan araştırmalarla yarı iletken değişimlerin verimliliğinde artış meydana gelmiştir. Dünyadaki araştırmaların büyük bir kısmı termoelektriğe ait problemlere adanmıştır. Bu malzemelerin arasında basit yarı iletkenlerle beraber, karmaşık katı çözeltilerin üretiminde yeni teknolojilerin geliştirilmesi ve mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi istenmektedir.

Araştırmalarda malzemelerin yüksek verimlilik çalışmaları ve TE (termoelementlerde) bütünüyle akım çevirimi bağlantıları meydana getirmesi üzerine yapılmaktadır. Verimlilik artışındaki problemler yeni katı çözeltilerin bulunması ile temelde çözülmüştür. Termoelektrik ısı elektriği fiziksel temeli oluşturulmuş, oldukça yüksek etkili alaşımlar üretilmiştir. Jeneratörlerin elektrik gücünün temelinde konverterler geliştirilmekte ve bunlar katı çözeltiler soğutma biliminde ve teknolojisinde kullanılmaktadır. Malzeme olarak n-tipi katı çözeltileri ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ ) ve p-tipi katı çözeltileri ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ) 250–350 K (soğutucular için) ve jeneratör elektrik gücü sıcaklığı olarak 350–600 K (elektrik jeneratörleri için) sıcaklık aralığında kullanılmaktadır.

Yapılan araştırmalar göstermektedir ki farklı yöndeki amaçlarda 1-100 W gücünde ve 260-300 K soğutma aralığında termoelektrik soğutucular meydana getirilmektedir. Bu modern soğutma makinelerinin düşük soğuma kapasitesinde (30-40 Watt'a kadar) olmayışı ile ilişkilendirilebilir. Yüksek ısı yükünde mevcut makineler (normalde freon) termoelektrik

modüllerden hem maliyet hem de etki olarak daha yüksektir. Bununla birlikte 500 Watt'a kadar soğuma kapasitelerindeki termoelektrik soğutucuların, toplam boyutlarının oldukça küçük olmaları diğer bir avantajlarıdır. Bu yüzden soğutma yöntemlerinin seçimi belirli kullanım durumlarına bağlıdır.

Termoelektrik malzemelerin üretim yöntemleri düşük sıcaklıklarda (200-250 K) kaskad bağlantıları (seri bağlantıları) ile mümkündür. Enerji girişi 250 Watt'ın üzerinde enerji sahip olan seri soğutucuların avantajı oransız olmalarıdır.

Bir diğer önemli faktörde; ısı enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünde, yarı iletken malzemelerin elektrik ve ısı özelliklerine bağlı olmasıdır. Yüksek etkili termoelektrik malzemeler yüksek termik güce ( $\alpha$ ), yüksek elektrik iletkenliğe ( $\sigma$ ), düşük ısı iletkenliğe ( $h$ ) sahip olmalıdır (Nuwayhid . ve Hamade, 2005) .

## 6.2 Yüksek Termoelektrik Verim

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / K \quad (6.1)$$

Malzemenin yüksek termoelektrik verimi; dağılım mekanizmasının bir fonksiyonu olarak tanımlanan malzemenin üç parametresi  $\alpha, \sigma, K$  ve yük taşıyıcı (şarj iletkeni) konsantrasyonu kütle etkisi ( $m$ ) dağılım mekanizması olarak tanımlanır. Her bir sıcaklıkta optimum elektrik yük konsantrasyonuna göre  $Z_{max}$  değeri bulunur.

Burada kristal yapıya nötr karışımlar ilave edilerek  $h$  değeri azaltılması yöntemi ve fonon (elastik) enerji miktarı; ayrıca elektronların zayıf dağılımı bilinmektedir.

Bu yöntem bizmut tellürüyum ve antimon tellürüyum katı çözeltilerin yapımı için  $Z$  değerini arttırmak içinde kullanılmaktadır.

Termoelektrik malzemeler için umulan  $Z_{max}$  (maksimum yüksek verim) için şu hususların takibi gerekmektedir.

1.Çalışma zamanı esnasında kullanılan malzeme özelliklerinin kimyasal kararlılık ve çalışma sıcaklığında düşük kimyasal aktivite göstermelidir.

- 2.Yarı iletken metallerin kimyasal stabilizesi yüksek olmalıdır.
- 3.Difüzyon hızı düşük olmalıdır.
- 4.TE malzemenin ve komitasyon (akım değiştirme) tabakalarının mekanik sertliği yeterince yüksek olmalıdır.
- 5.Isısal etkilere dayanıklı olmalıdır.
- 6.Yarı iletken-metallerin düşük geçiş dirençleri olmalıdır.
- 7.Teknolojik faydası olmalıdır (Qiu, vd., 2004).

Bahsedilen özellikte malzemelerin üretimi oldukça karmaşıktır. Bu çalışmada yarı iletken olan  $A_2^vB_3^vi$  bileşikler ve bunların katı çözeltileri ile çalışılmıştır.

Bu tür yüksek etkili alaşımların üretim teknolojisi karmaşık olmamasına rağmen homojen kristallerin üretiminde bazı zorluklar vardır. Bu durumda; termoelementler içinde verilen alaşım malzemelerin ve TEB (termoelektrik batarya)'ların titreşim vuruşlarının kontrolü ayrıca termo çevrim yükün kullanılması çözüm olabilir.

$Bi_2Te_3$  bileşiği düşük sertliğe sahiptir. Tedradimit gibi tabakalı yapısı ve tabakalar arasında Van der Waals bağları bulunmaktadır. Metal güçlendirme yöntemlerinden biri de, bu bileşiğin sertliğini artırmak, atomlar arası bağların kuvvetlendirilmesi için başka bileşikler ilave edilmesidir. Verilen bileşenlerin kristallerinin kafes yapıda olması nedeniyle bizmut tellürün kristal tanelerinin karakteristik özellikleri kuvvetli anizotrop yapıdadır.  $Bi_2Te_3$ 'ün karakteristik tabakalı yapısından dolayı kristalin yatay ve dikey düzlemlerinin yüksek termoelektrik özellikleri ( $Z_{ort}$  değerleri) farklılık gösterir.

İnce tabakalı yapı,  $Bi_2Te_3$  tipinin yüksek etkili tabakalı kristallerinin büyüme teknolojisi ile ilişkilidir. Aslında bu durum  $Bi_2Te_3$  temelinde katı çözeltilerin termoelektrik verimi ( $Z$ ), kristalizasyonun önemli ölçüde doğrudan etkisidir. Büyüme oranındaki büyük artış(v); elektro iletkenliğin düşmesine, termoelektrik verim ( $Z$ ) değerinin düşüşü öncesinde ısı güç ve ısı iletkenliğin büyümesine, kristalizasyonda eriyik içindeki sıcaklık gradyeninin(G) düşüşüne neden olur.

$Bi_2Te_3$  özellikleri üzerinde büyüme koşullarının etkisinin temel nedeni yük taşıyıcı konsantrasyonunun ve katı çözelti bileşiminin değişen dağılımıdır. Anizotrop  $Bi_2Te_3$ 'ün polikristal özellikleri aynı zamanda kristal tanelerinin yönü yön değiştirme derecesine bağlıdır. Anizotrop  $Bi_2Te_3$ 'ün bazı düzensizlikleri vardır. Bunlar boyut içinde farklılıklar ve

kaynak farklarıdır. Yapıyla ilgili, makro düzensizlikler numune boyutlarıyla kıyaslanır, fakat mikro düzensizlikler numune boyutlarından çok daha azdır.

Yapının makro heterojenliklerinin incelenmesi için, spektral analiz yöntemleri  $\alpha, \sigma$  ve R (eriyik külçenin direnci) tayini ve XRD yöntemiyle belirlenmiştir.

Mikro heterojenlikler, eriğin soğutulmasıyla kristallenmesi esnasında oluşmaktadır. Bunun sonucunda farklı yönde ve boyutta düzensizlikler oluşmaktadır. Sonuç olarak dikey ekseninde ingot heterojenliği boyu uzanan sütun veya ince tabakalı yapı oluşturmuştur.

Ölçeği 1 mkm olan mikro heterojenlik analizi için mikro röntgen spektrum analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmaların amacı düzgün yapıda bizmut ve antimom halkogenitlerin temelindeki örnek materyallerin termoelektrik verimi  $(3,2-3,6)10^{-3} K^{-1}$  den az olmamak kaydıyla üretimidir.

Bu katışımlar (ve diğer nadir toprak elementler)  $Bi_2Te_3$  ve  $Sb_2Te_3$ 'ün temel alaşımlarını içeren yarı iletken alaşımların sertliğini artırır.

Elektron mikroskop ile yapılan araştırmalar ile yapının mikro düzensizliği ve makro düzensizliği incelenir. Bütün bu incelemeler yüksek kaliteli alaşımların üretimi ve yeni teknolojinin geliştirilmesini sağlamak içindir.

$Bi_2Te_3$  yapısı: yapı olarak  $D_{3d}^5(R3m)$  şeklinde 6 eşit kenarlı uzay dizilişine sahiptir.

Parametreleri;

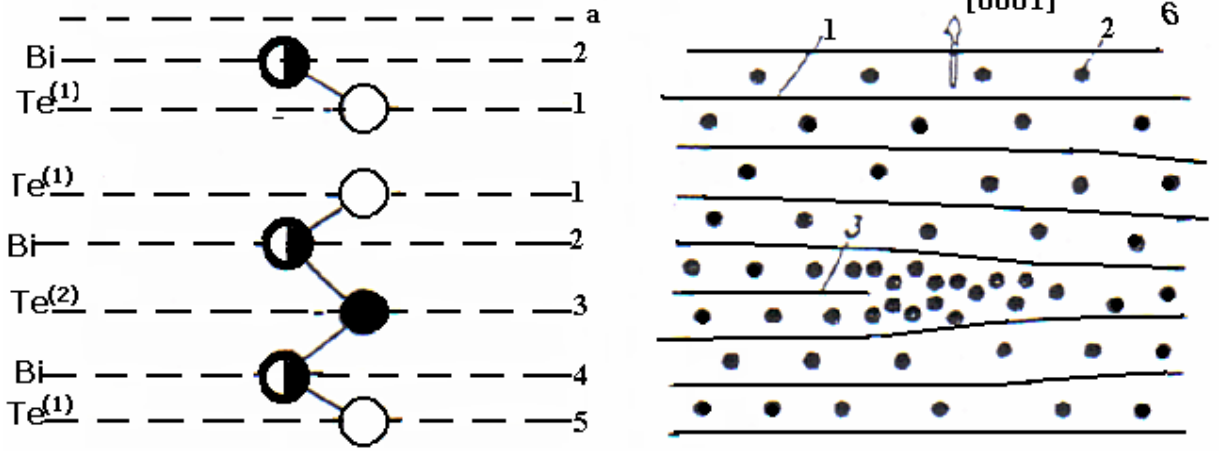
$$a_R = 10.45 \text{ \AA} \quad a_R = 2408''$$

Bazen rombohedral (altı eşit kenarlı kristal) olmayan hücre yapılarını kullanmak daha uygundur. Hekzagonal birimler bu çeşit  $Bi_2Te_3$  yapılar içindir. Bu hücrelerin "a" ve "c" parametreleri dönüşüm formülleri içinde  $a_R$  ve  $a_R$  olarak belirtilebilir.

$$a = 2a_R \cdot \sin \alpha / 2 \tag{6.2}$$

$$c = \sqrt{3} a_R (1 + 2 \cos \alpha)^{1/2} \tag{6.3}$$

Bizmut tellür yapısı beşli tabakalar halinde olup, bu tabakalar birbirine paralel ve 3-d eksenine dik olarak (c eksenine hegzagonal kafeste) oluşmaktadır. Hegzagonal hücrede 3 adet kuintet (beşli tabaka) bulunmaktadır. Her kuintetin beş giriş katman içermektedir (Şekil 6.1). Her katmanın atomları ayrı ayrı düz hegzagonal hücre oluşturmaktadır.



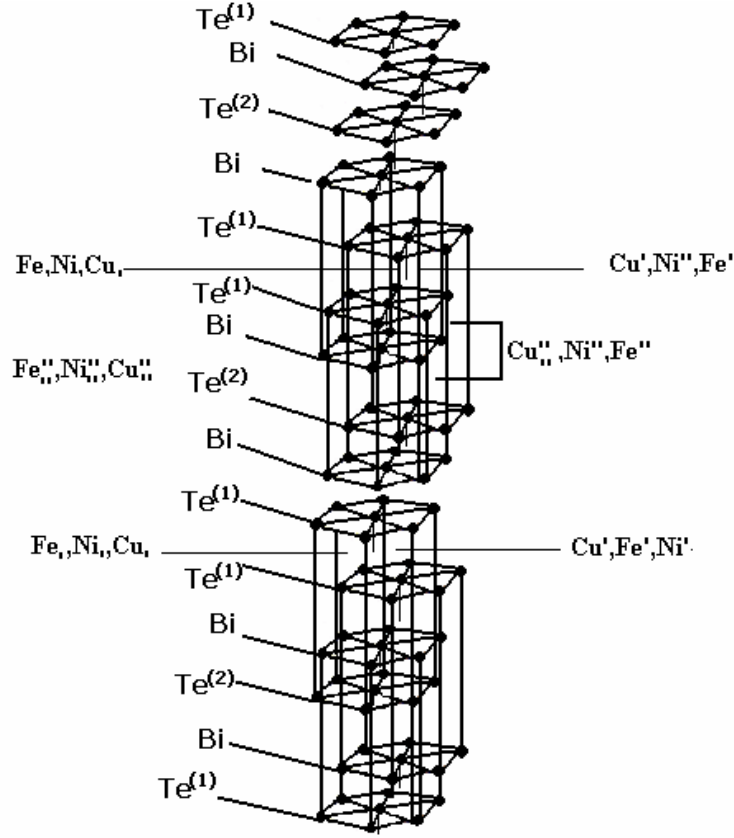
Şekil 6.1 Bizmut tellürün yapısı

Katmanlar şu şekilde sıralanır:  $-Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}$ . Her tabakadaki atom, bir önceki tabakanın atomu ile üçgen merkezli formda olacak şekilde düzenlenmiştir.

$Te^{(2)}$  atomunun yanında üçü aynı düzlemde olmak üzere altı komşu bizmut atomu bulunmaktadır.  $Te^{(1)}$  bir taraftan üç bizmut atomu ile, diğer taraftan  $Te^{(2)}$ -üç  $Te^{(1)}$  atomu ile bağlanmaktadır. Böylece kristal hücrelerde Te atomlarının iki farklı konumda bulunduğu görülmektedir. Bi ise üç komşu  $Te^{(2)}$  ve üç  $Te^{(1)}$  ile bağlanmıştır.

$Bi_2Te_3$  alaşımı  $Bi-Te^{(2)}$ -3.22 Å,  $Bi-Te^{(1)}$ -3.12 Å,  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ -3.57 Å gibi açılara sahiptir.  $Te^{(2)}$  atomları ise Bi atomları ile düzenli olarak çevrelenmiştir.

Burada kuintetler (beşli tabakalar) ve kuintetler içindeki katmanlar ile bu tabakalar arasındaki bağlar ayırt edilebilir (Şekil 6.1). Kuintetler arasındaki uzaklık çok fazladır. Kuintetler arasındaki uzunluklar Şekil 6.2'de kıyaslanabilmektedir. Sonuç olarak  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  bağının zayıf olduğu söylenebilir. Bu durum, düzlemler boyunca kristalin (0001) ışığı kırmasındadır. Buradaki bağlara etkileyen Van Der Waals kuvvetleridir.



Şekil 6.2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  kristalinin tabakalı yapısı

### 6.3 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Katı Çözeltilerinin Yapılarının İncelenmesi

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bileşiği,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bileşikleri ile izomorf katı çözeltiler oluşturmaktadır. Se, Bi, Te ve Sb'nin kovalent çapları sırasıyla 1.17, 1.37 ve 1.41 Å oldukları belirlenmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  katı çözeltilerinde Sb atomları Bi atomlarının yerine geçmektedir.

- $\text{Te}^{(1)}$ -Sb- $\text{Te}^{(2)}$ -Bi- $\text{Te}^{(1)}$ -

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , katı çözeltilerinde Se atomu temel olarak  $\text{Te}^{(1)}$  yerine olduğu gibi  $\text{Te}^{(2)}$  yerinde geçerek aşağıdaki yapılar oluşabilir.

- $\text{Te}^{(1)}$ -Bi-Se-Bi- $\text{Te}^{(1)}$

-Se-Bi- $\text{Te}^{(2)}$ -Bi- $\text{Te}^{(1)}$ -

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$  ve  $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3]$  gibi izomorf bileşiklerinden oluşan bu sistemler devamlı bir dizi katı çözeltileri oluşturmaktadır.



#### 6.4 Bi ve Sb Halkogenitlerde Yapısal Hatalar ve Katışık maddeler

Bir alaşımdaki materyaldeki yük taşıyıcı konsantrasyonu, o alaşım içindeki yabancı katışık maddelerinin ve yapısal hataların varlığına göre değişmektedir. Bunların varlığı, alaşımın elektrik iletkenliği ve ısı iletimi özelliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Bizmut tellürden aşağıda belirtilen türde yapısal hatalar beklenebilir:

- **Noktasal Hatalar:** Te ve Bi boşlukları; çatlaklardaki bu elementlerin atomları; yapısal bozukluk hataları (Te pozisyonunda Bi atomları ve bunun gibi); katışık madde atomunun Bi, Te pozisyonunda oluşu ve çatlaklarda bulunması; boşluk sistemleri- katışık atom ve daha kompozit formasyonlarında meydana gelir.
- **Yayılan Hatalar:** dislokasyonlar; blok ve tane sınırı; mikro çatlaklar; yönsel olarak bozuk tane konsantrasyon heterojenitleri görülür. Bütün bu hatalar  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  çözeltisinde ortaya çıkmaktadır.

Bütün bu hataların, zaman içinde alaşım özelliklerinin termoelektrik verimliliği ve kararlılığı üzerinde olan etkisi çok önemlidir. Bu faz diyagramlarında stokiyometrik deviasyonu ilerletmekte ve kristal kafesindeki Van-der-Waals tipi bağlanma, mikro-segregasyon olgusu erimiş alaşımın kristalizasyonunda güçlü bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Scidone, vd., 2005).

Bi ve Te stokiyometrik bir ilişki içinde alaşım oluşturulduğunda, p-tipi ve yüksek elektrik yükü taşıyıcı konsantrasyonu ( $p \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) olan  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  numuneleri elde edilmiştir. Bu numuneler, yaygın olarak yarı-stokiyometrik olarak adlandırılır ve aşağıda belirtilen kompozisyona sahiptir.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bileşenleri stokiyometrik oranlarda alaşımlaştırıldığında, ortaya çıkan bu bileşikler aşağıda belirtilen kompozisyona sahip olmaktadır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [(Bi-40.065 ± 0.015 %) / (Te-59.939 ± 0.015%)]

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [(Bi-40,02 ± 0,01 %) / (Se-59,98 ± 0,01%)]

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [(Sb-40,4 ± 0,05 %) / (Te-59,6 ± 0,05%)]

### 6.5 Bizmut Tellür Katkı Maddesi ve Bunun Katı Çözeltileri

Gerekli konsantrasyon erimiş madde içine ilave Te veya Bi katılmasıyla ve ayrıca n-tipi maddelerin halojenlerinin (  $CdCl_2$ , In,  $InCl_3$  veya  $SbCl_3$ ) depolanması ile de elde edilebilir. Bu durumda, bileşenlerin yüksek saflığı çok önemlidir. TG için p-tipi katı çözelti [ $Sb_2Te_3$ - $Bi_2Te_3$ ] numunelerinin üretiminde, genellikle boşluk konsantrasyonunun azaltılması gerekmektedir. Bu amaçla, erimiş maddeye ağırlık olarak ~ %3 fazla Te ilavesi yapılmalıdır. Yönlendirilmiş kristalizasyon ile bu kristallerin üretiminde ve toz metal metalürjisinde bazı kayıpları göz önüne almak gerekmektedir:

- Kristalizasyon esnasında külçe uzunluğu boyunca katkı maddelerin (impurities) bir örnek olmayan şekilde yayılması
- Katkı maddelerinin dislokasyonlarda, tane ve blok sınırlarında yığılması
- Tüp duvarları tarafından katkı maddelerinin emilmesi ve tüp içindeki alanın katkı maddelerini içeren buharla dolması
- Tane ve blok sınırlarındaki katkı maddesi geçirgenliğini göz önüne almak çok zor olmakla birlikte, bunun elektron-mikroskobu ile incelenmesi mümkündür (Takeda, vd., 2004).

### 6.6 Bi ve Sb halkogenitlerinde Halojenler

Klorun, Bromun, iyodun, ve bunların halojenleri,  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$  içinde donör etkisi göstermektedir. Halojenler ile depolama yapılmış numuneler kararlı bir yapı ve yüksek termoelektrik verimlilik göstermektedir. Halojen atomlarının dış yörüngelerindeki elektron sayıları Te atomlarından bir birim daha fazladır ve bu nedenle, halojen atomu iletkenlik bandına bir elektron verebilir. Bu elektronun halojenin pozitif iyonu ile etkileşimi, orta derece polarizasyonun büyük etkisi için indirgenmektedir. Bizmut tellürün içindeki halojen atomları yeterli derecede iyonlaşır.

## 7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yarı İletken Elementlerin ve Alaşımların Genel Özellikleri

#### 7.1.1 Bizmut



Şekil 7.1 Bizmut elementi [3]

Sembol:.....Bi  
 Atom numarası:.....83  
 Atom ağırlığı:.....208,98  
 Temel elektronik konfigürasyonu:.....[Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup>  
 Kristal yapısı:.....Eşkenar dörtgen  
 Manyetik özellikleri:.....Diamagnetik(negatif etki altında)

Çizelge 7.1 Bizmut elementinin özellikleri [3]

Yoğunluk	Molar hacim	Erime noktası	Kaynama noktası	298 K'deki spesifik ısısı
9,747 kg m <sup>-3</sup>	21,44 cm <sup>3</sup>	544,6 K	1830 K	122 J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
9,75 g cm <sup>-3</sup>	-	271,4 °C	1557°C	-
Isıl iletkenlik W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
11	8,2	7,2	-	-
Elektriksel iletkenlik nΩm				
78 K	273 K	298 K	573 K	973 K
350	1070	1300	1290	1550

### 7.1.2 Selenyum



Şekil 7.2 Selenyum elementi [3]

Sembol:.....Se  
 Atom numarası:.....34  
 Atom ağırlığı:.....78,96  
 Temel elektronik konfigürasyonu:.....[Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>  
 Kristal yapısı:.....Trigonal  
 Manyetik özellikleri:..... Diamagnetik (negatif etki altında)

Çizelge 7.2 Selenyum elementinin özellikleri [3]

Yoğunluk	Molar hacim	Erime noktası	Kaynama noktası	298 K'deki spesifik ısı
4810 kg m <sup>-3</sup>	16,42 cm <sup>3</sup>	490 K	985 K	322 J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
4,81 g cm <sup>-3</sup>	-	217 <sup>0</sup> C	685 <sup>0</sup> C	-
Isıl iletkenlik W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				
173 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	2,04	-	-	-
Elektriksel iletkenlik nΩm				
78 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	120	-	-	-

### 7.1.3 Tellür



Şekil 7.3 Tellür elementi [3]

Sembol:.....Te  
 Atom numarası:.....52  
 Atom ağırlığı:.....127,60  
 Temel elektronik konfigürasyonu:.....[Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>  
 Kristal yapısı:.....Trigonal  
 Manyetik özellikleri:.....Diamagnetik(negatif etki altında)

Çizelge 7.3 Tellür elementinin özellikleri [3]

Yoğunluk	Molar hacim	Erime noktası	Kaynama noktası	298 K'deki spesifik ısı
6240 kg m <sup>-3</sup>	20,45 cm <sup>3</sup>	722,7 K	1261 K	201 J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
6,24 g cm <sup>-3</sup>	-	449,5 <sup>0</sup> C	988 <sup>0</sup> C	-
Isıl iletkenlik W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				
173 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	2,35	-	-	-
Elektriksel iletkenlik nΩm				
78 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	5 10 <sup>6</sup>	-	-	-

### 7.1.4 Antimuan



Şekil 7.4 Antimuan elementi [3]

Sembol:.....Sb  
 Atom numarası:.....51  
 Atom ağırlığı:.....121,75  
 Temel elektronik konfigürasyonu:.....[Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>  
 Kristal yapısı:.....Rhombohedral  
 Manyetik özellikleri:.....Diamagnetik(negatif etki altında)

Çizelge 7.4 Antimuan elementinin özellikleri [3]

Yoğunluk	Molar hacim	Erime noktası	Kaynama noktası	298 K'deki spesifik ısısı
6691 kg m <sup>-3</sup>	18,20 cm <sup>3</sup>	903,8 K	1860 K	207 J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
6,69 g cm <sup>-3</sup>	-	630,6 <sup>0</sup> C	1587 <sup>0</sup> C	-
Isıl iletkenlik W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
33	25,5	22	19	-
Elektriksel iletkenlik nΩm				
78 K	273 K	373 K	573 K	973 K
80	390	590	-	1140

### 7.1.5 Kadmiyum



Şekil 7.5 Kadmiyum elementi [3]

Sembol:.....Cd  
 Atom numarası:.....48  
 Atom ağırlığı:.....112,41  
 Temel elektronik konfigürasyonu:.....[Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>  
 Kristal yapısı:.....Hekzogonal  
 Manyetik özellikleri:.....Diamagnetik(negatif etki altında)

Çizelge 7.5 Kadmiyum elementinin özellikleri [3]

Yoğunluk	Molar hacim	Erime noktası	Kaynama noktası	298 <sup>0</sup> K'deki spesifik ısısı
8650 kg m <sup>-3</sup>	13,00 cm <sup>3</sup>	594,3 K	1040 K	231 J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
8,65 g cm <sup>-3</sup>	-	321,1 <sup>0</sup> C	767 <sup>0</sup> C	-
Isıl iletkenlik W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
100	97	95	89	-
Elektriksel iletkenlik nΩm				
78 K	273 K	373 K	873 K	973 K
16	68	98	363	-

### 7.1.6 Neodyum

Sembol:.....Nd

Atom numarası:.....60

Atom ağırlığı:.....144.24

Kristal yapısı:.....Hekzagonal

Manyetik özellikleri:..... Diamagnetik(negatif etki altında)

Çizelge 7.6 Neodyum elementinin özellikleri [3]

Yoğunluk	Molar hacim	Erime noktası	Kaynama noktası	298 K'deki spesifik ısısı
7007 kg m <sup>-3</sup>	-	1283,2 K	3300 K	-
7,00 g cm <sup>-3</sup>	-	1010,2 <sup>0</sup> C	3027 <sup>0</sup> C	-

### 7.1.7 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Alaşımı

**Molekül Ağırlığı:** 800.761 g/mol

**Erime noktası:** 580°C

**Yoğunluğu:** 7.74 g/ml

Kristal yapıda, gri renkli

Çizelge 7.7 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>'ün elektron konfigürasyonu [3]

Element	%	Oksidasyon basamağı	Elektron konfigürasyonu
Bi	52.20	3	[Xe].4f <sup>14</sup> .5d <sup>10</sup> .6s <sup>2</sup>
Te	47.80	-2	[Kr].4d <sup>10</sup> .5s <sup>2</sup> .5p <sup>6</sup>



### 7.1.8 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Alaşımı

**Molekül Ağırlığı:** 654.841 g/mol

**Erime noktası:** 710°C; 706°C (bozunuyor)

**Yoğunluğu:** 7.5 g/ml; 7.7 g/ml

Kristal yapıda, gri veya kahverengi renkli

Çizelge 7.8 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>'ün elektron konfigürasyonu [3]

Element	%	Oksidasyon basamağı	Elektron konfigürasyonu
Bi	63.83	3	[Xe].4f <sup>14</sup> .5d <sup>10</sup> .6s <sup>2</sup>
Se	36.17	-2	[Ar].3d <sup>10</sup> .4s <sup>2</sup> .4p <sup>6</sup>

### 7.1.9 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Alaşımı

**Molekül Ağırlığı:** 626.32 g/mol

**Erime noktası:** 620°C

**Yoğunluğu:** 6,5 g/ml

gri renkli, kristal yapı

Çizelge 7.9 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>'ün elektron konfigürasyonu [3]

Element	%	Oksidasyon basamağı	Elektron konfigürasyonu
Sb	38.88	3	[Kr].4d <sup>10</sup> .5s <sup>2</sup>
Te	61.12	-2	[Kr].4d <sup>10</sup> .5s <sup>2</sup> .5p <sup>6</sup>

## 7.2 Üretim Yöntemleri

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alaşımlarının üretim yöntemlerinde iki yol vardır; Birincisi, fiziksel inceleme için tek kristal üretilmesi; ikincisi ise, termo-elementlerin çoklu-kristal yapıda üretilmesidir.

Tek kristal üretiminde kullanılan yöntemler;

- Bridgeman Yöntemi
- Bölgesel Eritme Yöntemi
- Chokhralski Yöntemi

Yüksek termoelektrik verime sahip (Z) termo elementler için materyal üretiminde, daha yüksek homojenite ve teknolojik randıman gerekmektedir. Bu işler, TE'de yüksek-verimli alaşımlar bazında (termoelektrikte) önemli problemlerdir. Çoğu durumda, materyal parametrelerinin fiziksel hesaplanmasında, erimiş maddenin kristalleştirilmesi ile elde edilen tek kristal veya "yönlendirilmiş" çoklu kristalle elde edilen Bridgeman yöntemi, Chokhralski yöntemi veya "bölgesel eritme" yöntemi kullanılmaktadır (Yonenaga, vd., 2001).

"Yönlendirilmiş" çoklu-kristallerde, bu numune eksenine dik olan kesişme bölgesindeki tane ayırım düzleminin düzensiz yönlenmesine rağmen, hassas olarak belirlenen Hall konsantrasyon yük taşıyıcıları olabilir. "Yönlendirilmiş" çoklu-kristallerin eksen boyundaki elektriksel iletkenlik ve ısı iletiminde tek kristallerine rastlamaktadır.

## 7.3 Materyal Sentezi

Tek kristal üretiminde, ilk olarak materyal sentezle birleştirilir, ilk bileşenler kristalin oluşturulduğu aynı kuvars tüp içinde alaşım haline getirilir (Bridgeman yöntemi ile). Chokhralski yönteminde, materyal ayrı tüpler içinde sentezle birleştirilir. Tüpler  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  mm Hg basınçla pompalanır. Basınç olarak  $10^{-3}$  mm Hg'da vakumda, oksijenin materyal özelliklerine etki ettiği görülmekte olup,  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  üzerindeki yük taşıyıcı konsantrasyonu göz ardı edilebilir. Kötü vakumlama ve oksit mevcudiyeti külçenin tüpe yapışmasına yol açabilir.

Sentezden önce ilk bileşenler absorbe edilen gazların giderilmesiyle saf hale getirilir. Bütün bileşenlerin tam olarak tepkimeye girmesi için, tüpün ısıtma teli ile birlikte 100 K daha fazla ısıtılması gerekmektedir. Bu sentez 1000 K'de yapılmaktadır. Sentezden sonra, (2 saat süresince) madde fırın kapatılarak yavaşça soğutulmuştur. İstenilirse, tüp fırından çıkartılabilir veya su içine daldırılarak soğutulabilir.

#### **7.4 Kristal Oluşum Oranının Anizotropik Özelliği**

Bizmut ve antimon halkogenitleri oluşum oranlarındaki güçlü anizotropileri ile bilinir. Bu kendine özgü özellik, bizmut tellürün ve bunun katı çözeltilerindeki kristal kafesindeki kuintet'in dış atomları arasındaki bağların doymuş hale gelerek, iç kuintet'lere çevrilmesinden kaynaklanmaktadır. Kuintet atomlarından oluşan dış yüzey ile çakışan tane ayırım düzlemine, erimiş maddeden atom ilave edilmesi ihtimali düşüktür. "c" eksen yönündeki oluşum oranı "c" eksenine dik yöndeki oluşum oranından çok daha azdır.

Kristal oluşum oranının güçlü anizotropik özelliği, erimiş maddeden yönlendirilmiş kristal elde edilmesinde, ayırım düzlemlerinin kristalizasyon oluşum yüzeyine dik olan yönde oluşması gerçeğini ortaya koymaktadır. Eğer kristalizasyon oluşum yüzeyi düz ve kristal oluşma yönüne dik ise, külçeler, onun eksenine paralel yönde yönelmiş ayırım düzlemlerine sahip taneciklerden oluşmaktadır. Bu durumda, "yönlendirilmiş" yapı oluşmaktadır (Zou, vd., 2002).

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tabanlı termoelektrik materyaller, eritilmiş maddeden yönlendirilmiş kristalizasyon yöntemi ile elde edilen madde tozlarının preslenmesi ile üretilebilir.

Yönlendirilmiş kristalizasyon yöntemi ile elde edilen külçelerde, termoelektrik Z değeri eksenleri doğrultusunda maksimum değerde olup, tek kristalin Z değerine ulaşmaktadır. Tozun preslenmesi ile elde edilen materyallerin Z değeri kristal taneciklerinin düzensiz yönelmesi nedeniyle daha düşük bir değere sahiptir.

#### **7.5 Eritilmiş Maddede Kristalizasyon**

Üretim koşulları altında, düşey bölgesel eritme yönteminin yatay bölgesel eritme yöntemi ve diğer yöntemlerle kıyaslandığında bazı avantajları bulunmaktadır. Külçe geometrik bir kesite sahiptir.

Kesiti 8 mm ve (yükseklik) uzunluğu 250 mm olan kristal oluşum maddesi bulunan tüp, fırın içine koyulur ( $T= 1000$  K) ve ısıtma bölgesinden 1-4 cm/h hızında geçirilmektedir. Çapı 6-10 mm olan külçeler en büyük  $Z$  değerine sahip olmaktadır. Daha büyük çaplarda,  $Z$  değeri, kristalizasyon oluşum yüzeyinin eğrilmesine ve külçenin heterojen olmasına yol açması yüzünden azalmaktadır. Daha küçük çaplarda (3mm'den küçük) yüzey tabakasında hatalar ve gaz buharları içermekte, buda  $Z$  değerini etkilemektedir.

### **7.6 Toz Metalürjisi Yöntemi ile Alaşım Üretimi**

Bu yöntemin önemli bir avantajı yüksek üretimde, istenilen boyutlarda ve değişik geometrik şekillerde TE ile ilgili üretimlerin yapılabilmesidir.

### **7.7 Heterojenitelerin Konsantrasyonu**

Kesitlerdeki materyal kompozisyonundaki değişiklikler düz olamayan (genellikle katı faza konkav olan) kristalizasyon oluşum yüzeyi ile ilişkilendirilir. Düz olmayan kristalizasyon oluşum yüzeylerinin değişik bölgelerindeki oluşum oranları ve ısı taşınım koşulları çeşitlilik göstermektedir. Külçenin dış yüzü ile merkezi arasında kompozisyon değişikliklerine neden olmaktadır.

Külçenin uzunluğu boyunca ortaya gelen makro heterojenite, kristalizasyon esnasında katı fazın bileşen kapması (veya reddetmesi) sonucunda, eritilmiş maddedeki kompozisyon değişikliği nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Makro heterojenite kristal oluşturma ünitesinin istikrarsız çalışmasından da kaynaklanabilir.

Külçenin kesitindeki makro heterojenitenin önlenmesi için kristal oluşma yüzeyinin daha düz olması gerekmektedir. Bu durumda, külçe çapı veya kristal oluşturma hızı azaltılmalıdır.

Külçenin uzunluğundaki kompozisyon, belirli bölgelere teçhizat takılarak ve uçucu bileşenlerden oluşan doymuş buhar atmosferi içinde eritilme ile dengelenebilir.

Kristal oluşturma oranındaki değişken kompozisyon tabakanın oluşmasına neden olmaktadır. Tabakanın şekli kristal oluşma yüzeyinin şeklini oluşturmaktadır. Periyodik kristal oluşturma oranındaki değişiklik, pul tabakalar halinde bir yapının oluşmasına neden olmaktadır.

## 7.8 Mikro heterojeniteler

Boylamsal (uzunluğuna) heterojenitelerin oluşmasının nedeni erimiş madde konsantrasyonunun aşırı soğumasından kaynaklanmaktadır.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$  kristalizasyonunda konsantrasyon aşırı soğuması incelendiğinde, bu materyallerdeki kristalleşme yuzeyinin duzenini, erimiş maddenin alınması yontemi ile cozulebilir. Bu durumda, katı faz kristalleşme işleminin herhangi bir anında aniden erimiş materyalden ayrılmaktadır. Kristalizasyon oluşma yuzeyindeki bu tur tumseksi biyimler ayırım duzlemine paralel yonde cekilmektedir. Bu tur tumseksi oluşumlar, bizmut tellur'un kristal oluşum hizının anizotropisi ile ilişkilidir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'deki konsantrasyon aşırı soğuması, stokiyometrik sapma nedeniyle erimiş materyalin kristalleşme yuzeyindeki aşırı tellur'den kaynaklanmaktadır.

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$  (Diğer sembolu  $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ ) katı cozeltisindeki kristalleşmedeki konsantrasyon aşırı soğuması, bizmut selenitin ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ayrışmasından kaynaklanmaktadır. SEM analizi, konsantrasyon aşırı soğumasının,  $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$  katı cozeltisinin heterojenitesini on plana cikarmaktadır. Bu nedenle  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  katı cozeltisinin kompozisyonundaki farklılıklar,  $V=5\text{mm /dak.}$ 'de konsantrasyon aşırı soğumasının  $\pm 10$  mol %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'e ulasması ile ilişkilendirilmektedir. Bunun sonucu olarak, konsantrasyon aşırı soğuması olmadığında ( $v=0,15$  mm/dak.), konsantrasyon dağılışı  $\pm 2$  mol %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'u gecmemektedir. Mikroheterojenite ile konsantrasyon aşırı soğuması, alaşım karışımı ve yuk taşıyıcıların konsantrasyonunun mikro seviyede duzensiz olarak dağılımına neden olmaktadır.

Kulcenin herhangi bir noktasındaki yuk taşıyıcıların konsantrasyonundaki heterojenite kriteri (ısısal kuvvet) olabilir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  'de ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  %96 mol -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  %4 mol ) bu değerin mikro bolge olcümü, ortalama değere kadar yaklaşık bir dağılım gostermektedir.

Katı cozeltinin mikro heterojenitesi n-tipi bolgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Konsantrasyon aşırı soğumasında, stokiyometrik sapma nedeniyle Te fazlalığının ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Bizmut ve antimon telluruyum temelli katı cozelti kulcelerindeki daha kucuk kristalleşme hizlarında, başka bir tip mikro heterojenite gorulmektedir. Kristalleşme yuzeyinin şeklini takip eden kristalleşme bantlarıdır. Birçok durumda, kristal oluşma bantları yarı-iletken kristalleşmesinde gorulmektedir. Değişik kristal oluşma hizlarında da (titreşimde, erimiş maddenin ısıtılma gucündeki değişikliklerde) oluşmaktadır. Kristal oluşum bandı iğereren  $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$  kulcesindeki katı cozelti konsantrasyon

değişikliği birim bazında %15'i geçmemektedir. Bu değişiklik, erimiş maddedeki konsantrasyon aşırı soğuması ile ilişkilendirilen yapraklı heterojenite özellikleri olan külçelerden daha azdır.

Kristal oluşum bandı ile ilişkili düzensiz yük taşıyıcıları dağılımına göre, etkin elektriksel iletkenlik değeri homojen ortamlardan daha küçük olmalıdır.

### 7.9 Tane Oryantasyon Bozukluğunun Termoelektrik Özellikler Üzerindeki Etkisi

"Yönlendirilmiş" yapı daha düşük kristalleştirme hızlarında gerçekleşir. Hız artırıldığında, kristalleşme yüzeyinin bükülmesi nedeniyle tanenin ayırım düzlemi eksensel yönden kayar. Konsantrasyon aşırı soğumasının çok önemlidir. Erimiş madde içinde çekirdek merkezlerinin oluşmasına yol açar.

### 7.10 $\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2\text{Te}_3, \text{Bi}_2\text{Se}_3$ Bileşikleri ve Oluşturdukları Katı Çözeltilerin Isıl ve Termoelektrik Özellikleri

#### 7.10.1 Isıl Özellikleri

Bizmut ve antimon halkogenitlerinde genel ısıl iletim  $h_g$ , fotonlar (foton elastik enerji miktarı) ile ısıl iletimine (kristal hücrelerin ısıl iletimi  $h_p$ ), serbest elektrik akım taşıyıcıları (elektron ısıl iletkenliği  $h_c$ ) ve kendine özgü eşleştirmelerle elektron çiftleri; elektron çukurları (çift kutuplu elektrik iletkenliği  $h_b$ ) termo iletkenliğine bağlıdır.

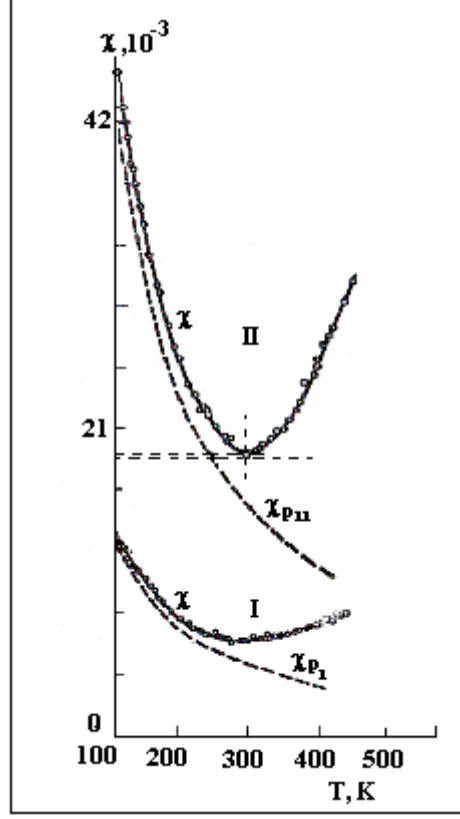
Bu bileşikler, tabakalı yapılarından dolayı ısıl iletkenlikleri kuvvetli anizotrop özellik gösterirler.

Mono kristalin toplam ısıl iletkenlik değeri ;

$$h_g = h_p + h_e \quad (7.1)$$

Isıl iletkenliği ( $h_g$  ve  $h_p$ ) anizotropisi 100-400 K sıcaklık ile bağıntısı Şekil 7.6'da verilmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  'ün  $h_p$  anizotropisi şu oranla ifade edilir.  $h_{p11}/h_{p1}$  oranı 2-3 arasında değişmektedir. ( $h_{p11}$  ve  $h_{p1}$  sırasıyla yatay ve dikey tabakalardaki ısıl iletkenlik değeridir).

Şekil 7.6'da bizmut tellürün bileşiklerinin enine ve boyuna düzlem kesitlerinin ısı iletkenliği  $h_p$  ile değişimi verilmektedir. Küçük noktalar  $h_g$  deneysel değerleri, kesikli çizgili eğriler ise  $h_{p0}$  ile göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi  $h_{g1}$  ve  $h_{g2}$  değerleri farklılık gösterir. İlave edilen karışımlar  $h_E$  ve  $h_p$  değerlerini etkilemektedir.



Şekil 7.6 Tellür-Bizmut bileşiklerinin yatay ve dikey düzlem kesitlerinin ısıl iletkenliği ile değişimi (Salzer, 1999)

$Bi_2Te_3$  bileşiklerinde stokiyoemrik orandan farklı olarak Te ve Bi ilave edildiğinde  $h_g$  normal değerden sapma göstermektedir. Yapı içine ilave edilen halojenli bileşiklerde kristal yapıyı değiştirmektedir. S,Sb,Se,Ga gibi bileşikler  $h_p$  değerini çok az etkilemektedir.

$Bi_2Te_3$  bileşiklerinin statik dielektrik geçirgenlikleri ( $\epsilon_c$ ) yüksek olduğu bilinmektedir ( $\epsilon_c > 100$ ).  $\epsilon_c$ , yüksek statik dielektrik geçirgenlik içeren malzemelerin  $h_p$  değeri büyük değişim göstermektedir.

S,Sb,Se,Ga ve In gibi elementler içeren nötr karışımlar bizmut tellür bileşiklerle ve ısıl dirence bağlı etkisi incelenmiştir. Yapı içine giren karışımlar ve yer değiştiren farklı çaptaki atomların etkisiyle oluşan sert metallerde  $h_p$  değeri, yumuşak metallere göre daha fazla değişim göstermektedir.

### 7.11 Katı Çözeltilerin Isıl İletkenliği

Yapılan çalışmalar içinde, araştırmalar en çok  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$  ve  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)$  katı çözeltilerin ısı iletkenliği üzerinde toplanmıştır. % 65–75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  içeren kristal hücrenin ısı iletkenliği ( $h_p$ ) en küçük değeri vermektedir.  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$  katı çözeltilerinin  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mol sayısı % 30–40 arasında olduğunda ısı iletkenlik değeri maksimuma ulaşmaktadır. Bu bölgedeki ısı iletkenliğinin artış sistemde oluşan  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 'ye bağlıdır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $0 < x < 1$ ) kristal hücrenin ısı iletkenliği ile ilgili deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre bu bileşikler özelliklerinden dolayı yüksek kaliteli termoelektrik malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve bunların katı çözeltileri olan  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  her zaman aynı özellik taşımaz. Kristal hücrenin ısı iletkenliği elektrik akım taşıyıcıların konsantrasyonuna bağlıdır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve bunun katı çözeltilerinde anizotrop ısı iletkenliği ortaya çıkmaktadır.  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  ve  $\text{Bi}_{1.6}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_3$  karışımları için  $h_{p11}/h_p$  değerleri 2,2 -2,3 olarak bulunmuştur.

Eklenen katı çözeltilerin elektrik aktivitelerinde ısı direnç yeterli düzeyde değildir.  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)$  ve  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  çözeltilerinde bu konudaki sapmalar birbirlerinden farklıdır.

### 7.12 Termoelektrik Etkinlik

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bileşiği  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$  yapısına girerek kendi iletkenliğini baskı altında tutarak Z değeri artmaktadır. ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün kendi iletkenliği  $\sigma$  sıcaklığa bağlı olarak artarken, h değeri ise şiddetle büyümektedir.) Sıcaklığı 300 K'deki Z değeri % 12 -15 azalmaktadır. Aynı  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  geçişlerindeki x değeri biraz küçüldüğünde  $h_p$  değeri şiddetle azalmaktadır.

### 7.13 Termoelektrik Materyaller

Çalışmanın bu bölümünde,  $[\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3]$  p-tipi ve  $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$  katı çözelti sistemlerinde uygulanan alaşımlama ilgili araştırma sonuçları, alaşımların mikro yapıları, termoelektrik ve mekanik özellikleri üzerindeki çalışmalar sunulmuştur.



Bi ve Sb halkogenit alaşımlar çok dūřuk kopma dayanaklığına sahiptir. Kopma dayanıklılığı, metal ve alaşımların önemli bir özelliği olup, atomlar arası bağların kuvvetini belirtir. Burada üzerinde durulan düzenleme, ilgili maddeler ile alaşım oluştuma yerine atomik bağların kuvvetini artırma yönteminin kullanılması, diğer bir yöntem ise, kristal yapılarındaki hataları artırma pahasına, dislokasyon hareketlerini durdurarak bunun sonucunda alaşımı glendirmektedir.

Bu yöntemi pratik olarak gerçekleştirmenin bir yolu, toz metalin preslenmesi esnasında ilk materyale, ikinci fazda Bi ve Sb yerine başka bir materyal parçacıklarının serpiştirilmesidir. İkinci bir yöntem ise, ikinci fazda materyal kristalleşmesi esnasında, homojenite sınırının ötesinde, başka bir materyalin serpiştirilmesidir.

Nadir toprak elementlerinin, halkogenitler ve V grup elementlerine karşı yüksek kimyasal aktivite gösterdikleri ve yüksek-erime noktası olan ve ısısız olarak kararlı bileşikler oluşturdukları bilinmektedir. Bu durumda metalürjide, nadir toprak elementleri alaşımların niteliğini değiştirici katkı maddeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta ve alaşımı glendirmek için Bi ve Sb ile birlikte yüksek erime noktası olan nadir toprak elementleri parçacıkları da katılmaktadır.

Yukarıda belirtilenler doğrultusunda, termoelektrik materyallere nadir toprak elementleri veya bunların halkogenitlerinin katılması, glendirilmiş ve daha gelişmiş alaşımların elde edilmesini sağlayacağı önerilebilir. Bi ve Se kalkojenleri, kalkojen olarak tek başlarına istenilen özellikleri elde etmekte yeterli olmadıkları için, bunların sadece nadir toprak elementleri ile birlikte doplanması ile istenilen özellikler sağlanabilir- tekrarlanabilir kararlı özellikleri olan düzgün ve birörnek külçeler üretilebilir. nadir toprak elementleri ve Bi, Sb kalkojenleri arasındaki yapı ve parametrelerde görülen büyük farklılıklar bunların kristal kafesleri ile ilgilidir. Bunun bir sonucu olarak, nadir toprak elementleri znrlğ çok dşuktur.

Temel materyal ile alaşım katkı maddesi arasındaki atom boyutları arasındaki fark büyüdükçe, kristal kafesi daha bükülmüş olmakta ve  $Z_p$  azalmaktadır. Nadir toprak elementleri (REE) arasında, Ga, Ce, Pr ve Nd en büyük atomik yarıçapa sahiptir.

Yukarıda belirtilenler doğrultusunda, Bi ve Sb halkogenitleri içine nadir toprak elementleri katılması, daha iyi termoelektrik ve mekanik özelliklere sahip materyal üretimi sağlamaktadır. Araştırmanın bu kısmın önemli sonuçları aşağıda belirtilen şekildedir.

- 1) Yüksek verimde Bi-Te-Se (n-tipi) ve Sb-Te-Bi (p-tipi) tabanlı alaşım üretimi için yüksek saflıkta Bi-Sb-Te-Se bileşenleri kullanılmalıdır.
- 2) Verilen materyaller ilave saflaştırma işlemlerinden geçirilmelidir.

#### **7.14 Termoelektrik Materyallerin Artılmış Bileşenlerinin Üretim İşlemi**

Deneysel çalışmaların bu aşamasında, Bi, Sb'nin yeniden eritilmesi ve Te'nin süblimleştirilme yöntemi ile saflaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Bizmut elementi birçok tesis tarafından yüksek saflık etiketine rağmen açık havada üretilmektedir; bu durumda oksitlenmektedir ve içinde düşük-erime gösteren yabancı maddeleri bulunması, termoelektrik alaşım parametresini azaltmaktadır. Bu nedenle, bizmutun vakum tüpü içine koyularak saflaştırılması gerekmektedir. Bu durumda, düşük-erime özelliği olan yabancı maddeler külçe yüzeyinde belirir ve saflaştırma işlemi sırasında tüpün belirli bir kısmında kalır. Tüpün diğer tarafı saf bir bileşeni içerir. Bu işlem, bizmutun ilk saflık derecesine göre, tekrarlanabilir.

#### **7.15 Saflaştırma İşlemi ve Gerekli Cam veya Kuvars Tüplerin Hazırlanması**

Bizmut saflaştırılması için gerekli olan tüpler içinde yeniden eritilmiş bileşen sayısına bağlı olarak belirlenir. Tüplerin hazırlanması esnasında etil alkol ile daha sonra saf su ile yıkanarak etüvde kurutulması (~500–550 K) gerekmektedir. Bizmut elementi 5 mm'lik tüpe boyun kısmından doldurularak vakum altında asetilen oksijen kaynağı ile tüp kapatılır.

#### **7.16 Temizleme işlemi**

Bizmut içeren tüpler yatay fırın içine yerleştirilerek  $T = 800 \pm 10$  K'de 20 dakika Bi eriyene kadar tutulmalıdır. Sıvı haldeki bizmutun tüpün ince tarafından başka bir tüpe aktarılma temel işlemi gerçekleştirilmelidir. Mekanik düzenlemeler, oksitler ve diğer yabancı katkı maddeleri bir kısımda kalırken, saf Bi başka bir kısım içine aktarılmalıdır. Daha sonra, tüp güvenli bir yere (asbestos levhaları ile kaplı) alınmalıdır. Soğuduktan sonra, saf Bizmut'un

dışarı alınarak camdan (veya kuvars) temizlenmesi gerekmektedir. Bu işlem Bi yüzeyi parlayana kadar tekrarlanmalıdır. Bu şekilde saflaştırılan Bizmutun saflığı XRD cihazı ile test edilerek deneylerde kullanılabilir hale getirilir.

### 7.17 Tellürün Süblimleştirilmesi

Tellür saflaştırılmasında, eritilmeden, buharlaşma kapasitesinden yararlanılarak gerçekleştirilir. Bu tür maddelerin (Te gibi) buharları, soğutulma esnasında sıvı hale geçmeden direkt olarak katı hale geçer. Bu işlem süblimleştirme olarak adlandırılır. Süblimleştirme, damıtmada olduğu gibi normal basınçlarda veya basıncın düşürülmesi (vakum-süblimleştirme) ile yapılabilir. Bu şekilde saflaştırılabilen maddeler arasında; sülfür, selenyum, iyodin, amonyum klorit, indiyum, triklorit, tellür ve bunun gibi maddeler sayılabilir.

### 7.18 Tellürün Ön Eritilmesi

Tane boyutu küçültülen tellür bir tüp içine koyulmalıdır. Tellür eritilmesi için vakum basıncı ~3–10 mm Hg'ya getirilmeli ve bizmutta olduğu gibi asetilen oksijen kaynağı ile tüp kapatılmalıdır.

Tellürün eritilmesi için  $T=730$  K sıcaklıktaki fırına tüpler yerleştirilir ve 15 dakika burada tutulur. Daha sonra dışarı alınarak ve dik olarak normal havada soğutulur. Burada takip eden işlemler, Te külçelerinin tüpden çıkartılması ile ilgilidir. Bu amaçla, tüp aydıncağı ile kaplı bir çelik levha üzerine alınır ve kırmak için dikkatli bir şekilde bir çekiç ile baş kısmına vurulur ve külçe bir kıskaç ile tüpden alınır ve aydıncağı üzerine yerleştirilir. Bunu takiben, tellür süblimleştirme işlemine başlanır. Tekrar cam tüp içine yerleştirilen tellür 4–10 mm Hg ( 0,0133 Pa) basınç altında 680 K'de 6–7 saat fırında tutularak silindirik duvarlarında tellür toplanması sağlanır. Tellür n-tipi alaşımların üretimi için 50 gr'lık kuvars tüpler içinde kullanılır. Numune özellikleri ölçüldükten sonra, ısı gücü,  $\alpha = 210$  mkv/deg ve elektriksel iletkenlik  $100 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  seviyelerinde elde edildiğinde, elde edilen Te'nin yeterli şekilde saflaştırıldığı düşünülebilir. Aynı şekilde sonuçlar XRD incelemeleriyle karşılaştırılır.  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  katkı maddeleri kullanılmadan önce, bunların etüvde 3-5 saat 550 K'de kurutulması gerekmektedir.

### 7.19 Kristalleşme İşleminin Takip Ettiği Alaşım Sentezi için Ön Bileşenlerin Hazırlanması

Saflaştırılan bütün maddeler tane boyutları küçültülerek belirlenen stokiometrik oranlarda kuvars tüpler içine yerleştirilir.

n-tipi materyaller için ön bileşenler (100 gr ağırlığındaki numune için)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  % 96mol- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  %4 mol ) <  $\text{CdCl}_2$ - 0.08 g'dir.

1) Bi ( iki defa transfer edilmiş) - 52, 58 gr

2)Se - 1,19 gr

3)Te ( iki kere süblimleştirilmiş) - 46,23 gr.

Katkı maddeleri

$\text{CdCl}_2$  - 0,08 gr ( veya  $\text{SbCl}_3$  - 0,08 gr).

Materyaller 0,0001 g hassasiyet ile tartılarak kuvars tüpler içine doldurulmalıdır. n-tipi materyaller için ön bileşenler ( 100 g için) [ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  %75mol -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  %25mol ] . < Nd > < Te 2,5 % ağırlık > dir. Tartılan numuneler fazla Te 2,5 % ile alınmıştır.

1- Sb- 27,26 g

2- Bi-15,60 g

3- Te-59,64 g

Tartılan numunelerin bileşenleri belirlendikten sonra, bunlar tüp içine yerleştirilerek vakum basıncı  $10^{-3}$  mm Hg'ye kadar pompalanır (Şekil 7.7) ve tüpler kapatılır. Sentez işlemi, fırının (Şekil 7.8) içinde, fırın sıcaklığı  $1000 \text{ K} \pm 5'$ de 45 dakika devamlı hareketli olarak gerçekleştirilir. Daha sonra tüpler fırından çıkartılarak, yatay pozisyonda soğutulur. Böylece külçeler bölgesel olarak yönlendirilmiş kristalleştirme işlemi için hazır hale gelir.



Şekil 7.7 Alaşım üretimi için vakum sistemleri



Şekil 7.8 Alaşım üretiminde kullanılan boru tipi hareketli fırın

## 7.20 Kristalleşme İşlemiyle Gerçekleştirilen Alaşım Sentezi

Hazırlanan tüpler  $700^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış kristal büyütme cihazına yerleştirilir (Şekil 7.9). n-tipi ve p-tipi alaşım üretimi için sırasıyla 1 cm/saat ve 2 cm/saat hızlara ayarlanan cihazda kristal büyütme işlemine başlanır. N-tipi alaşım üretimi için sentez aşaması iki kez tekrarlanır.

Sentez aşaması sona erdikten sonra soğuması beklenen tüpler sırayla kırılarak üretilen alaşımlar alınır (Şekil 7.10). İstenen boyutlarda sulu ortamda kesilen alaşımlar yapısal analizleri için hazır hale gelir.



Şekil 7.9 Alaşım üretiminde kullanılan kristal büyütme sistemi



Şekil 7.10 Kristal büyütme sisteminde üretilen alaşım örneği

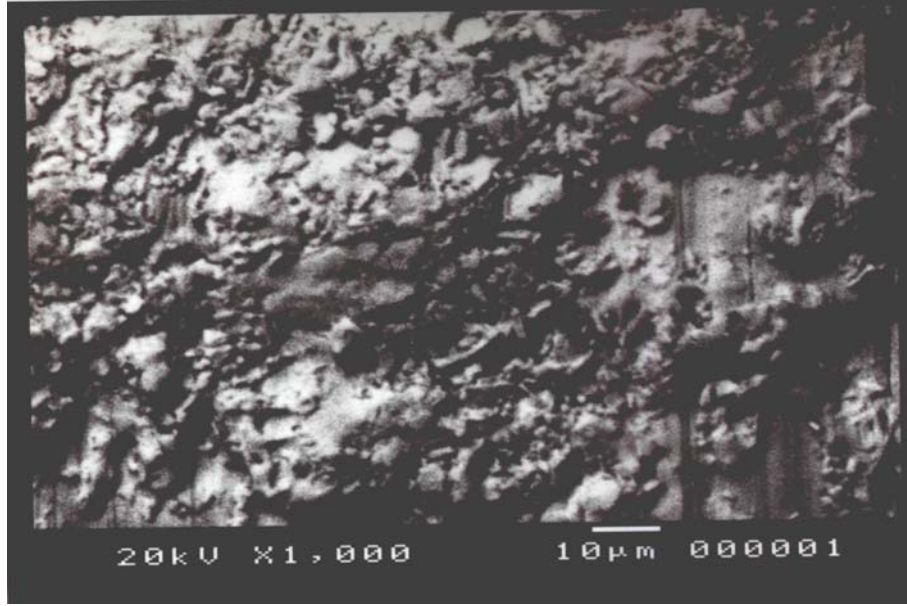
Deneysel çalışmalar sonucunda 10 farklı alaşım üretilmiştir. Bu alaşımlara yapısal ve termoelektriksel özelliklerini artırması amacıyla Nd, Te ve Cd ilavesi yapılmıştır.

Üretilen alaşımlar;

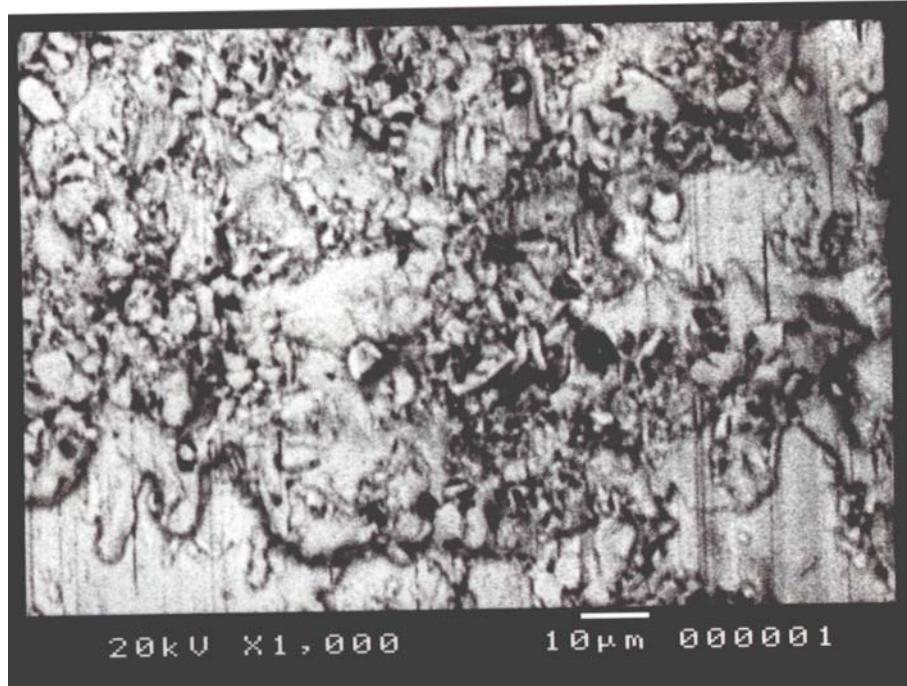
1. %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$
2. %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%4 mol Te
3. %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%0,15 mol Nd
4. %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,1 mol Nd+%4 mol Te
5. %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15 mol Nd+%4 mol Te
6. %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15 mol Nd+%2,5 mol Te
7.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$
8.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + % 0,1 mol Cd
9. %96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4 mol  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$
10. %96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4 mol  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  + % 0,1 mol Cd

### 7.21 Üretilen Alaşımların Taramalı Elektron Mikroskopi Görüntüleri

Kristal büyütme cihazı ile üretilen on farklı alaşımin düşük vakum altında Jeol Marka 5410 LV model Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri cihazı ile çekilmiştir. Çekilen görüntüler Şekil 7.11-7.20'de verilmiştir.



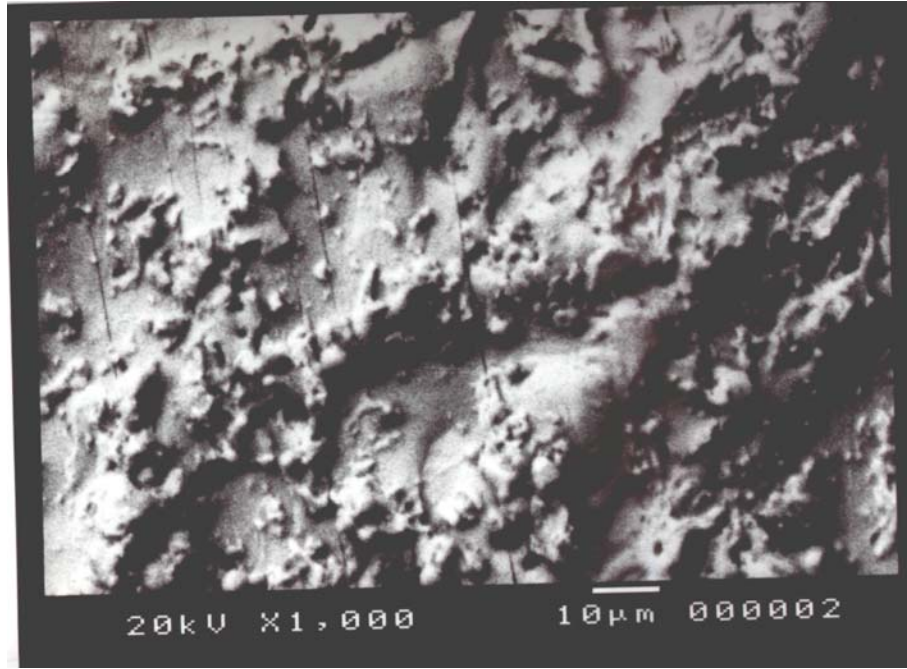
(a)



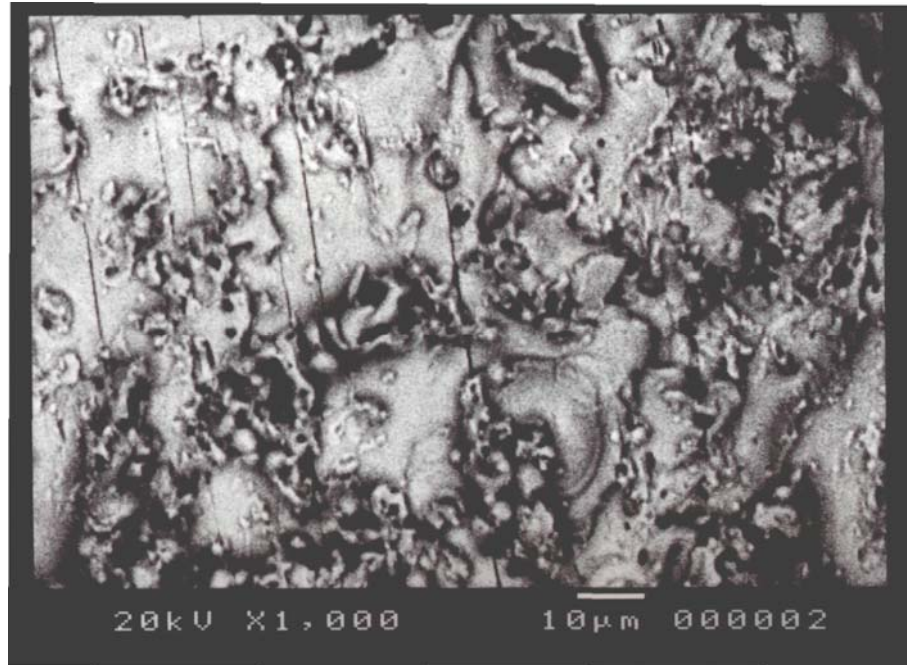
(b)

Şekil 7.11 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$  alaşımlarının SEM görüntüsü (a) Topografik, (b) Kompozisyon



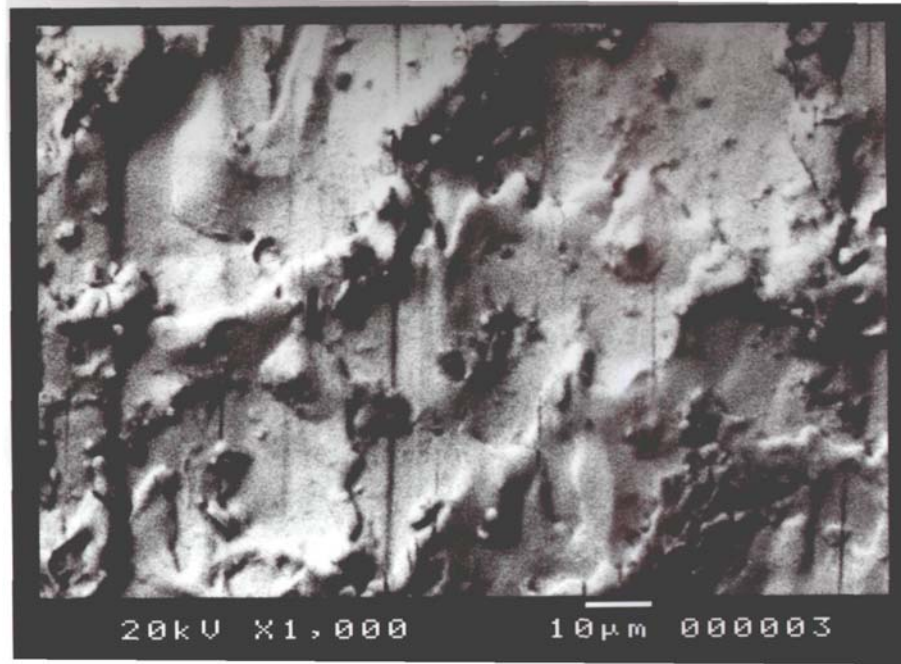


(a)

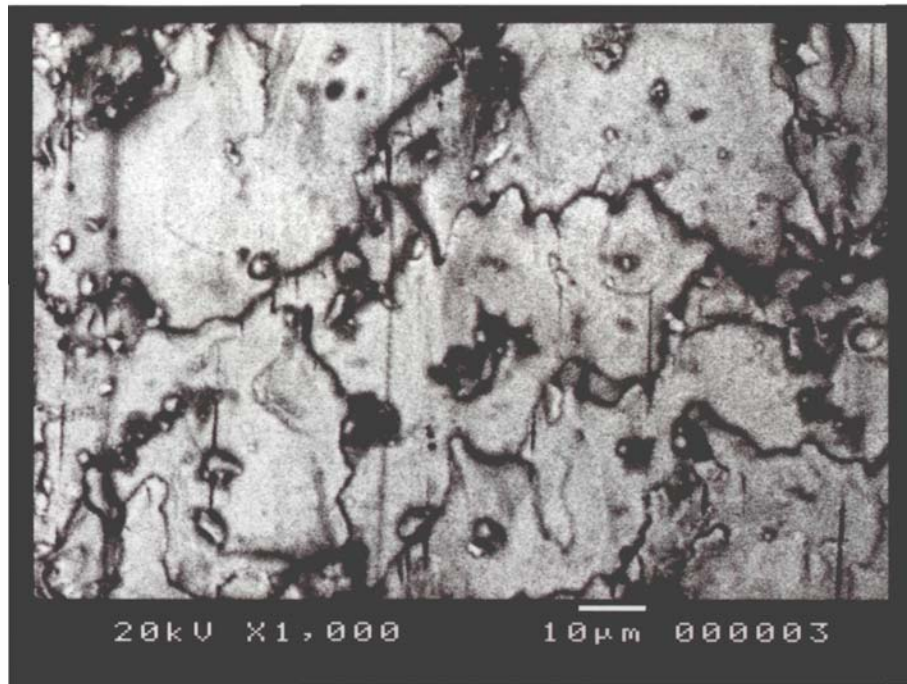


(b)

Şekil 7.12 %75 mol  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$  + %4 Te alaşımının SEM görüntüsü  
(a) Topografik, (b) Kompozisyon

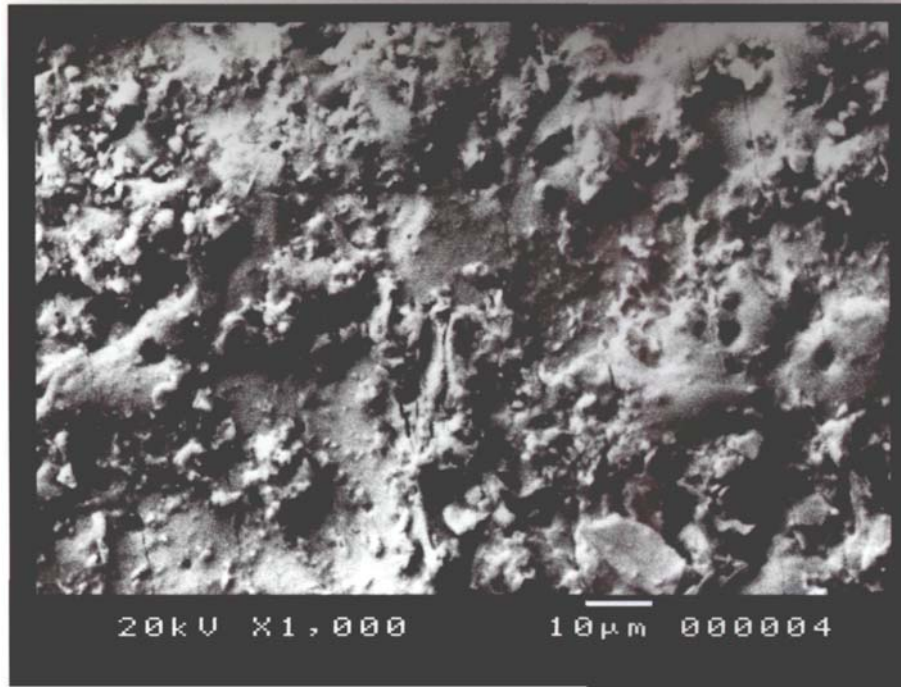


(a)

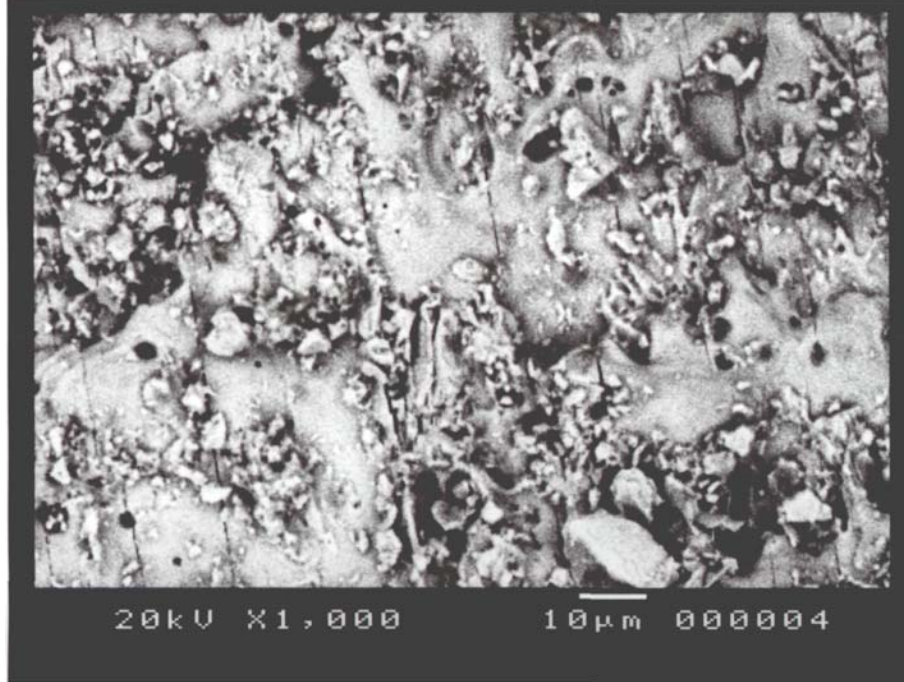


(b)

Şekil 7.13 %75 mol  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$  + %0,15 Nd alaşımının SEM görüntüsü  
(a) Topografik, (b) Kompozisyon

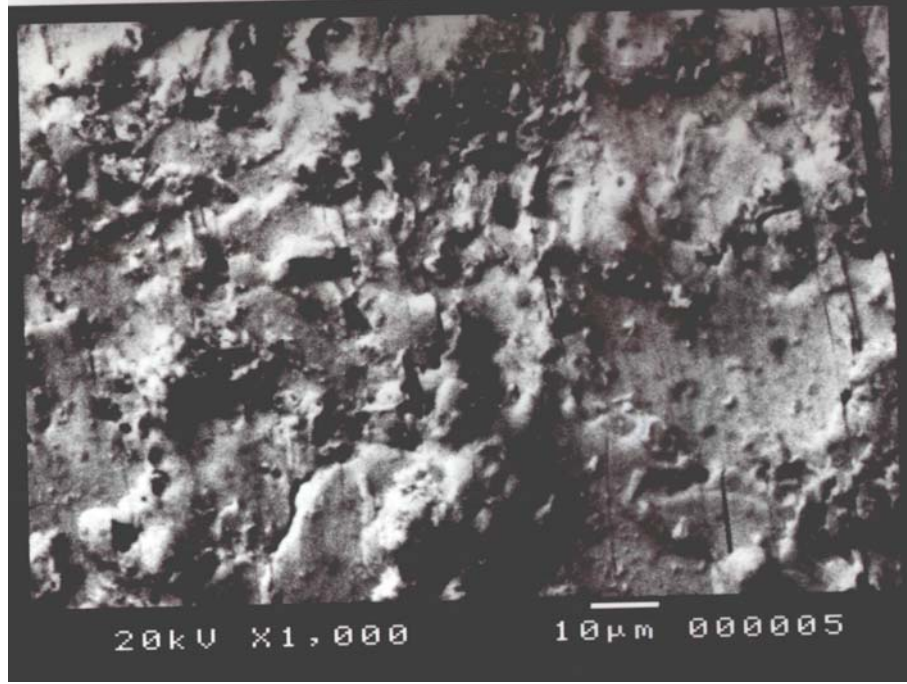


(a)

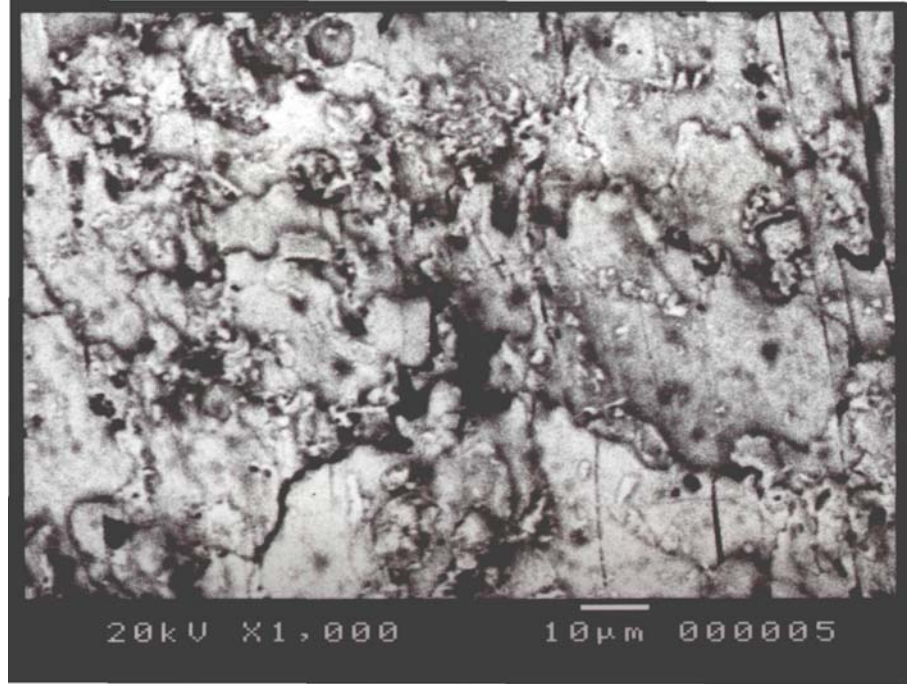


(b)

Şekil 7.14 %75 mol  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$  + %0,1 Nd + %4 Te alaşıminın SEM görüntüsü  
(a) Topografik, (b) Kompozisyon

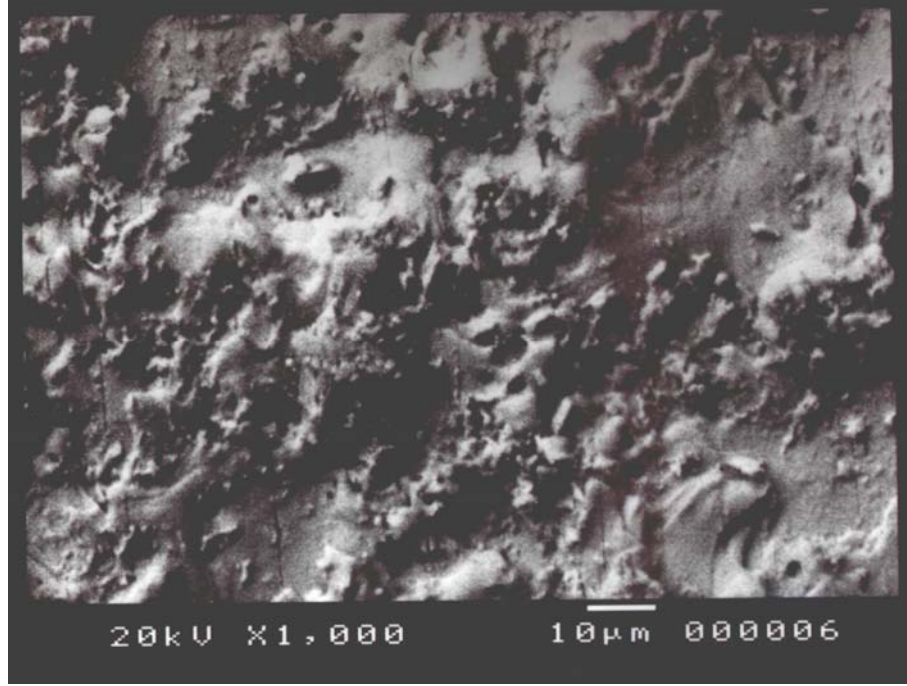


(a)

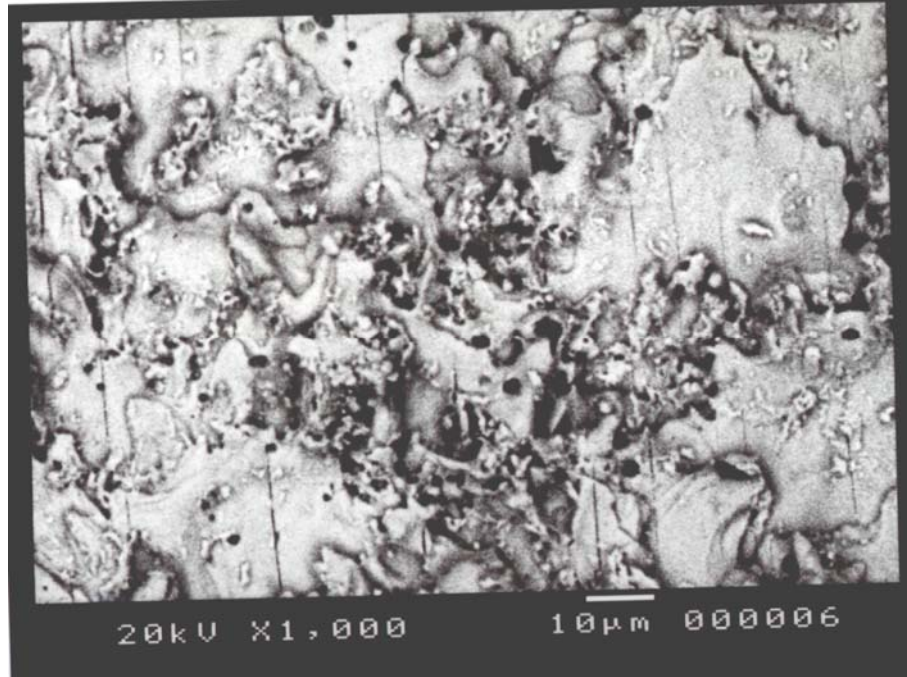


(b)

Şekil 7.15 %75 mol  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$  + %0,15 Nd + %4 Te alaşıminın SEM görüntüsü  
(a) Topografik, (b) Kompozisyon

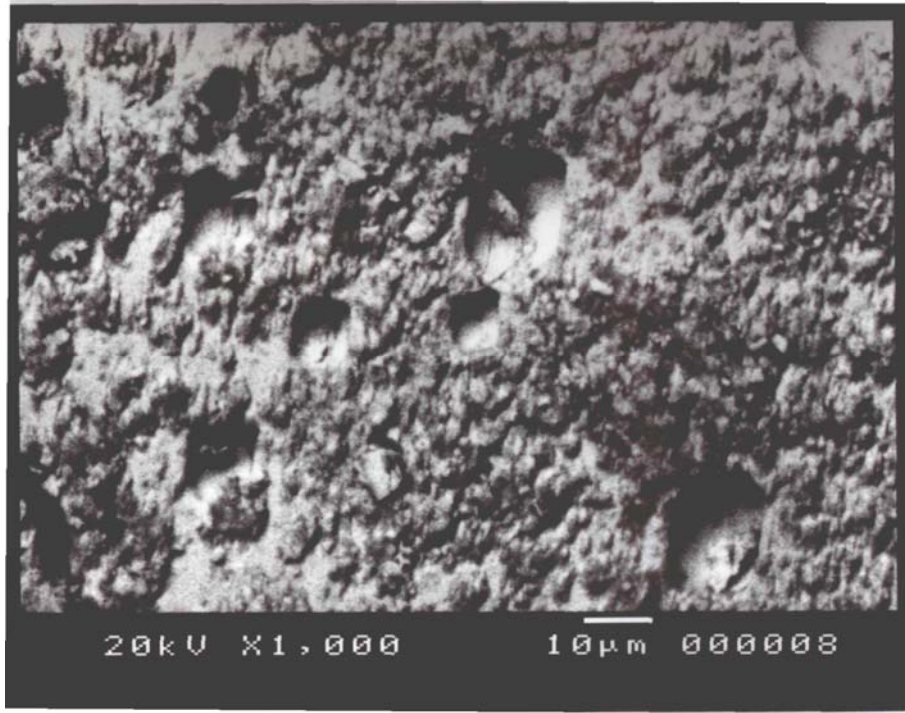


(a)

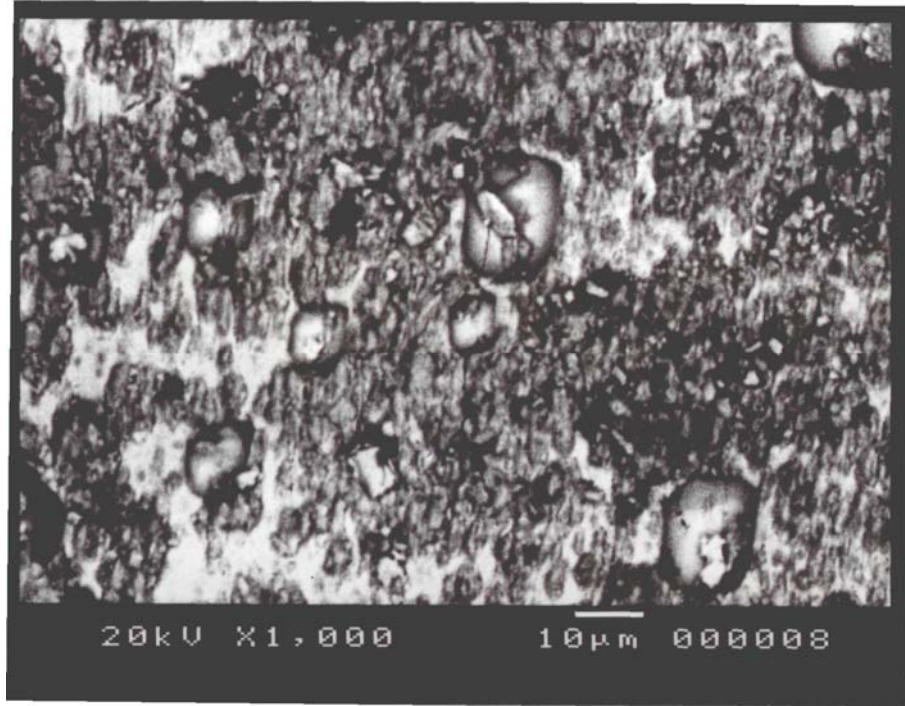


(b)

Şekil 7.16 %75 mol  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$  + %0,15 Nd + %2,5 Te alaşımının SEM görüntüsü  
(a) Topografik, (b) Kompozisyon

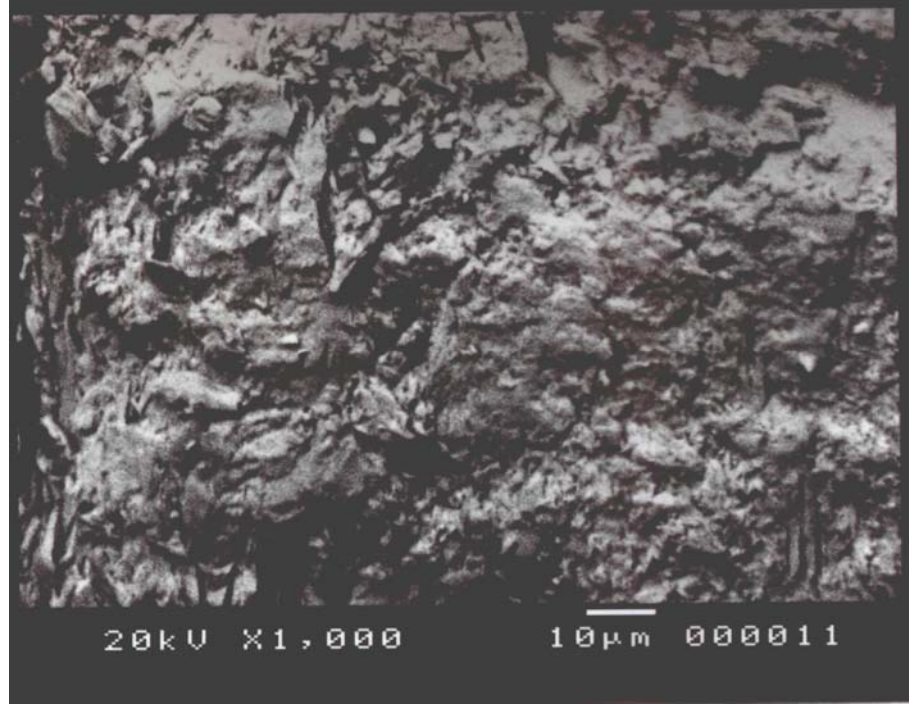


(a)



(b)

Şekil 7.17  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alaşımının SEM görüntüsü (a) Topografik, (b) Kompozisyon

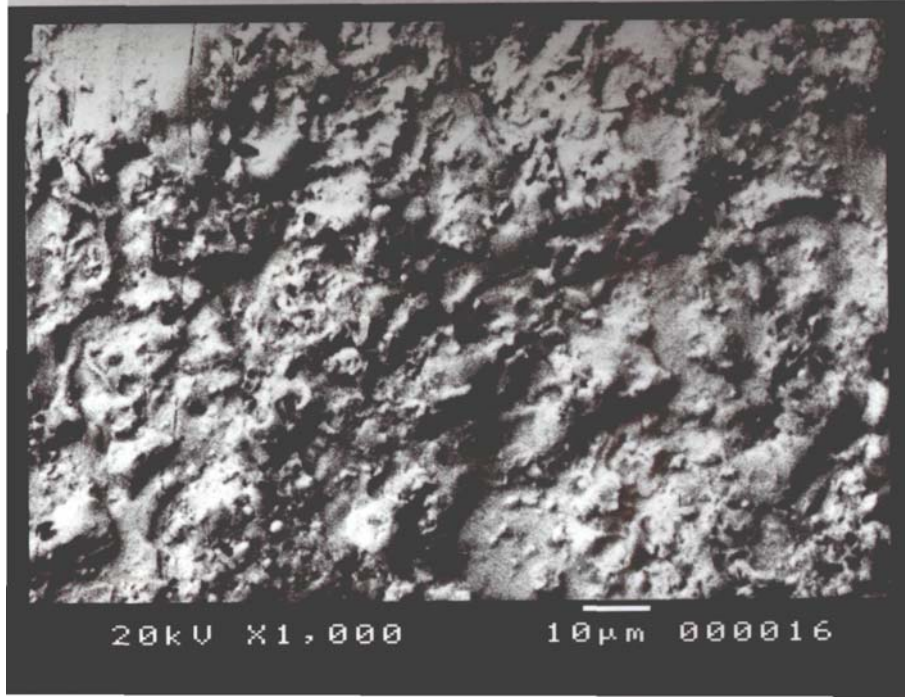


(a)

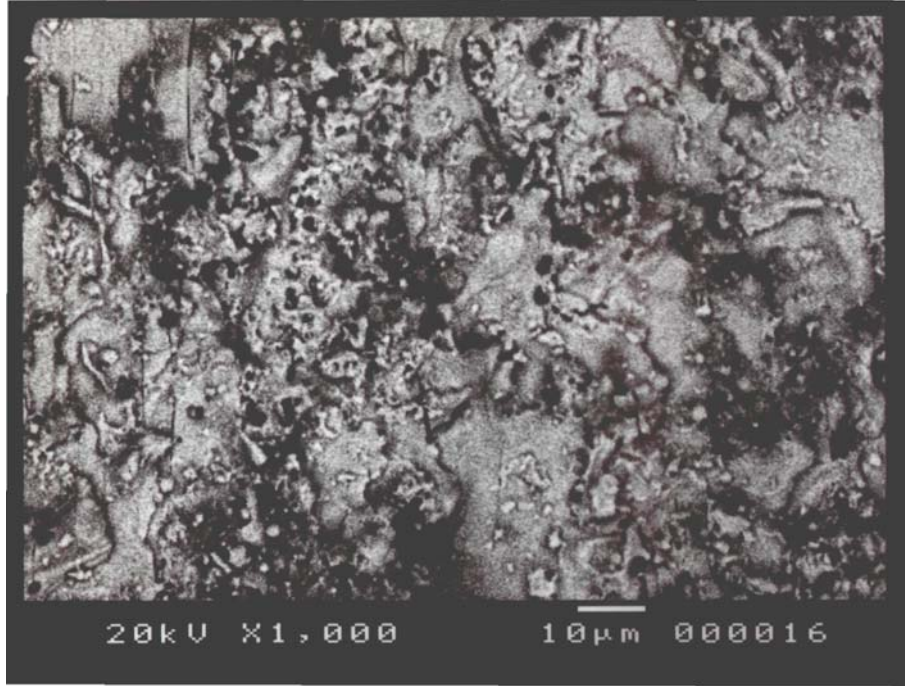


(b)

Şekil 7.18 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + %0,1 Cd alaşımının SEM görüntüsü (a) Topografik, (b) Kompozisyon



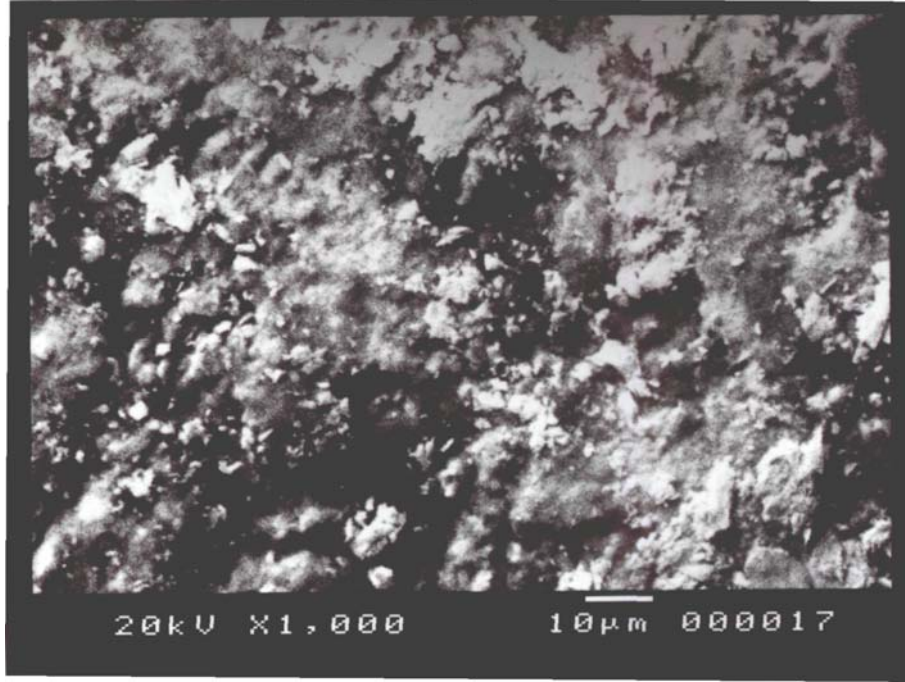
(a)



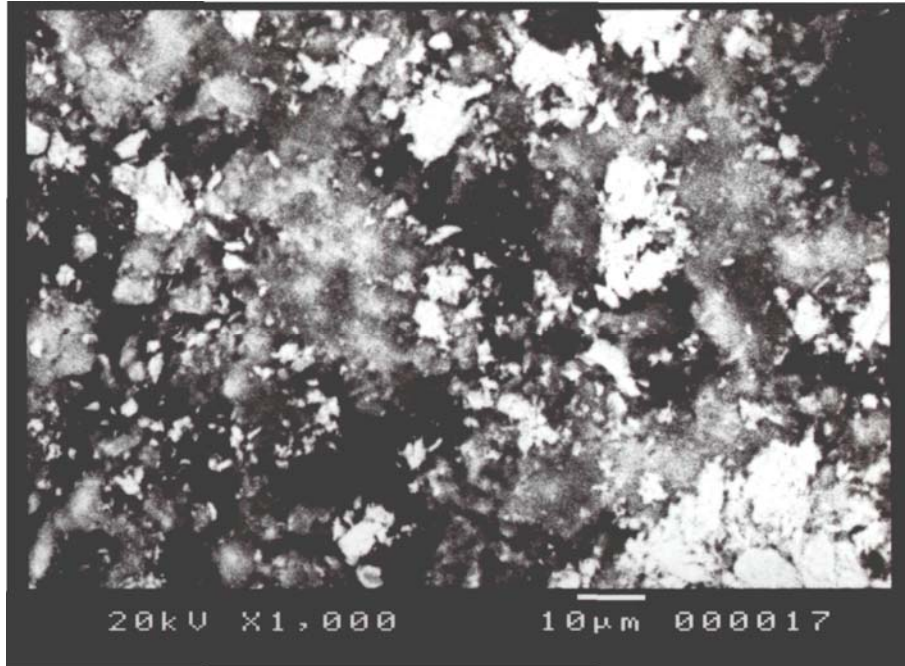
(b)

Şekil 7.19 %96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alaşımasının SEM görüntüsü (a) Topografik, (b) Kompozisyon





(a)



(b)

Şekil 7.20 %96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  + 0,1 Cd alaşımının SEM görüntüsü (a) Topografik, (b) Kompozisyon

Üretilen 10 farklı alaşımın mikroyapılarını incelemek üzere topografik ve kompozisyon görüntüleri 20 kVx 1000 büyütme olarak çekilmiştir. 1 nolu alaşıma [%75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ ] (Şekil 7.11) ait çekilen görüntülerde en koyu renkli olan kısım Bi elementine, daha açık olan Te ve en açık olan Sb elementinin yerlerini göstermektedir.

2 nolu alaşımda [ %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ +%4 Te] ( Şekil 7.12), 3 nolu alaşımda [ %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ +%0,15 Nd] (Şekil 7.13), 4 nolu alaşımda [ %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,1 Nd+%4 Te] (Şekil 7.14), 5 nolu alaşımda [%75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd+%4 Te] ( Şekil 7.15) ve 6 nolu alaşımda [%75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,15 Nd+%2,5 Te] (Şekil 7.16) sırasıyla en koyu renkli kısım Bi elementine, daha sonra Nd elementine, daha açık kısım Te elementine ve en açık kısım ise Sb elementine aittir. Katkı olarak kullanılan Te ve Nd elementlerinin alaşımların SEM görüntülerinde de farklılıklar yaratmıştır.

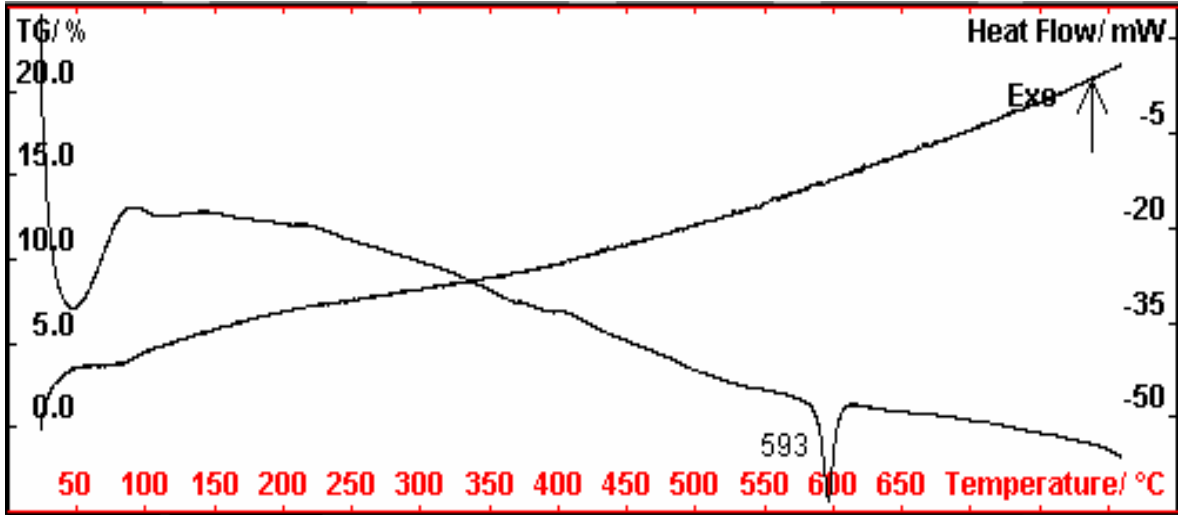
7 nolu alaşımda [ $Bi_2Te_3$ ] ( Şekil 7.17) ve 8 nolu alaşımda [  $Bi_2Te_3$  + % 0,1 Cd] (Şekil 7.18) ise en koyu renkten açığa doğru sırasıyla Bi, Te ve Cd elementleri görülmektedir.

9 nolu alaşımda [%96  $Bi_2Te_3$  +%4  $Bi_2Se_3$ ] (Şekil 7.19) ve 10 nolu alaşımda [%96  $Bi_2Te_3$  +%4  $Bi_2Se_3$  + %0,1Cd] (Şekil 7.20) ise en koyu renkten açığa doğru sırasıyla Bi, Te, Cd ve Se elementleri görülmektedir.

## **7.22 Üretilen Alaşımların Diferansiyel Isıl Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) Cihazıyla Yapılan Analizleri**

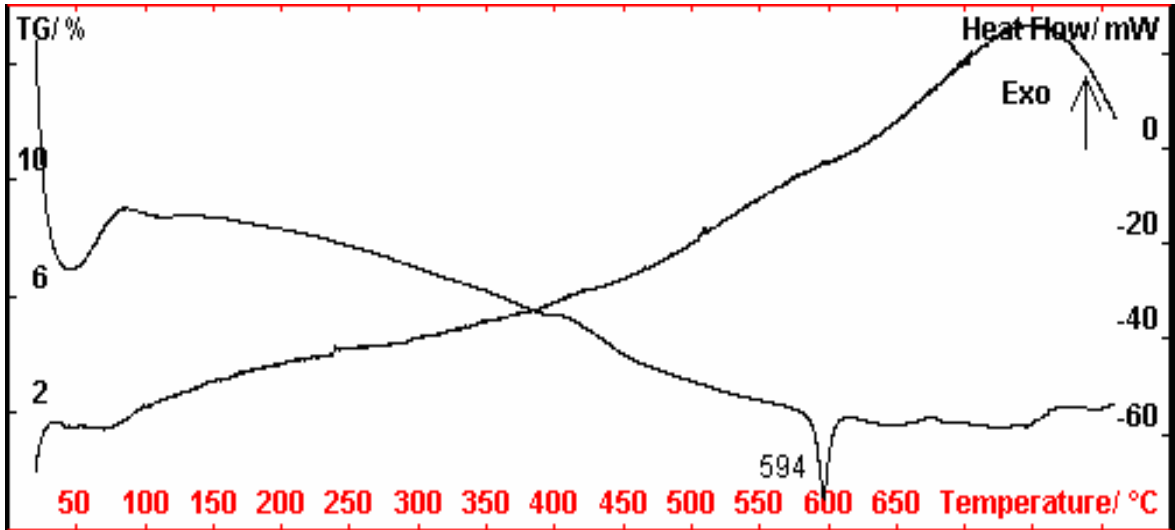
DTA-TG analizleri, Setaram Labsys marka ısı analiz cihazı kullanılarak, hava atmosferinde ve 10<sup>0</sup>C/dak. ısıtma hızında yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg. alınan alaşım numuneleri, 25<sup>0</sup>C sıcaklıktan 800<sup>0</sup>C sıcaklığa çıkılarak oksidasyona uğratılmış ve bu süreç içerisinde ısı davranışları incelenmiştir (Şekil 7.21-7.22).

Yarı iletken metallere üretilen alaşımların DTA-TG analizleri sonucu sıcaklık değişimi ile hava ortamında metallere oksidasyonu sonucunda bir ağırlık ve enerji değişimi gözlenmiştir.



Şekil 7.21 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$  alaşımının DTA-TG eğrisi

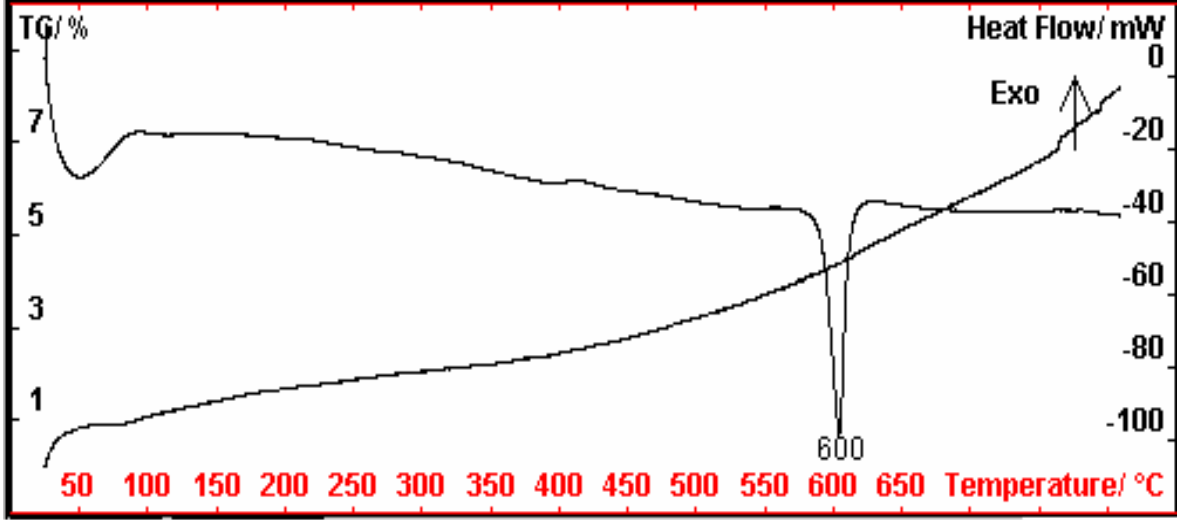
800<sup>0</sup>C'ye kadar yapılan analizler sonucu 1 nolu [%75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ ] alaşımının TG eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.21) doğrusal bir ağırlık artışı gözlenmiştir. 800<sup>0</sup>C'ye kadar meydana gelen ağırlık artışı %20'ye ulaşmıştır. DTA eğrisinde ise 593<sup>0</sup>C'ye kadar herhangi bir yapısal değişimden dolayı ekzotermik veya endotermik reaksiyon gözlenmemiştir. 593<sup>0</sup>C'de ise bir endotermik pik ortaya çıkmıştır.



Şekil 7.22 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$  + %4 Te alaşımının DTA-TG eğrisi

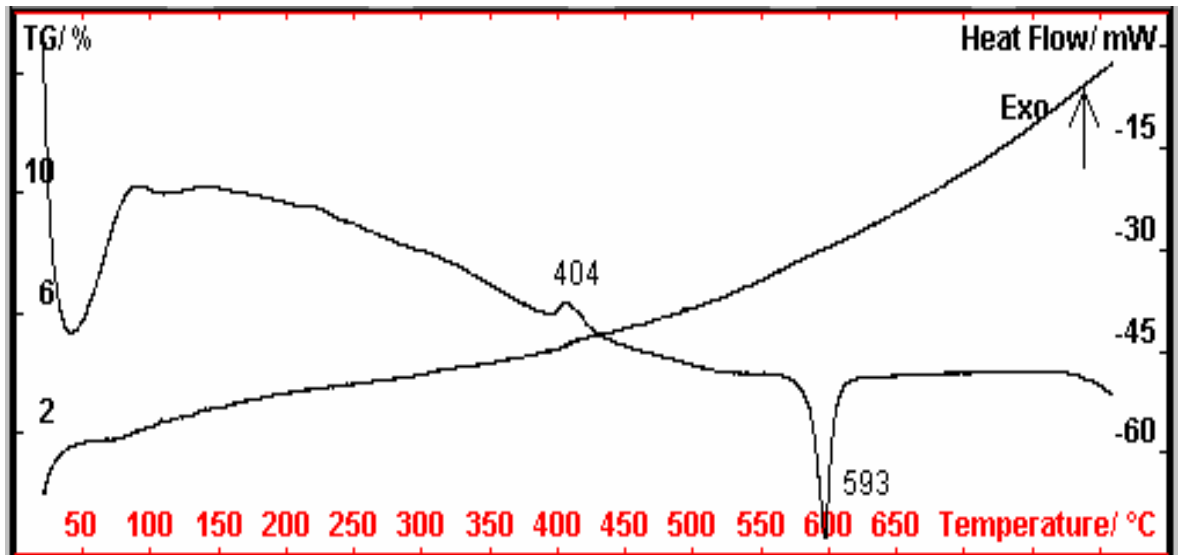
2 nolu [%75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ +%4 Te] alaşımının TG eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.22) 650<sup>0</sup>C'ye kadar doğrusal bir artış gözlenmiştir. 2 nolu alaşım 1 nolu alaşımınla aynı karakteristik özellikleri göstermektedir. 800<sup>0</sup>C'de ağırlık değişimi %15'e kadar ulaşmıştır. DTA eğrisi

incelendiğinde ise  $450^{\circ}\text{C}$ 'de küçük bir endotermik pik ( Te katkısına bağlı olarak) ve  $594^{\circ}\text{C}$ 'de ise  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alaşımına bağlı olarak bir endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1. ve 2. numunede  $100^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar herhangi bir ağırlık değişimi olmadığı görülmüştür.



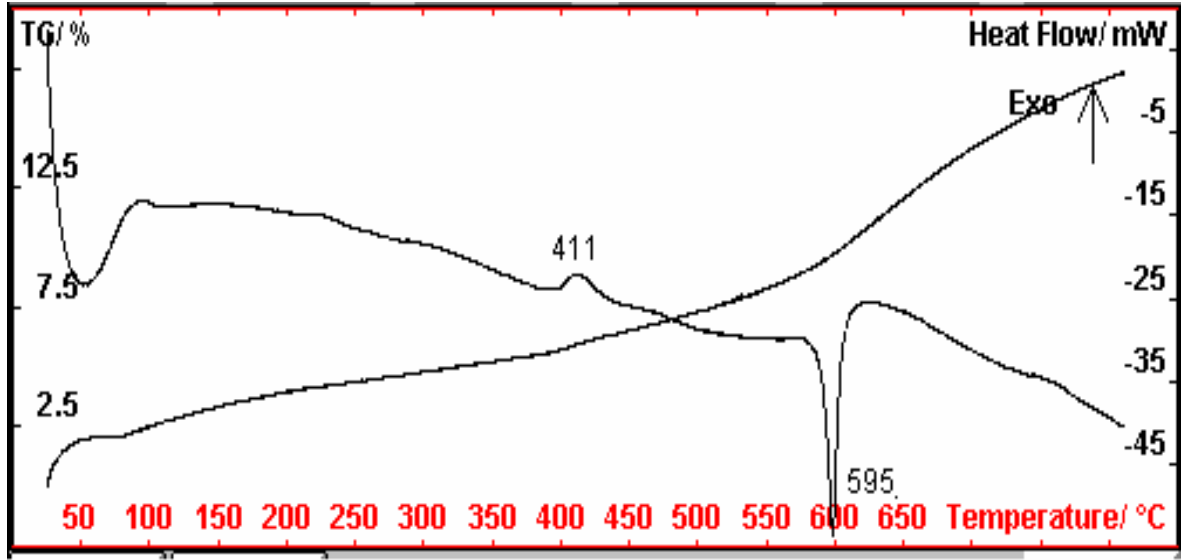
Şekil 7.23 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + %25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,15 Nd alaşımının DTA-TG Eğrisi

3 nolu [%75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + %25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,15 Nd] alaşımının TG eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.23) doğrusal bir artış meydana geldiği  $800^{\circ}\text{C}$ 'de ağırlık artışı %8'e kadar düşmüştür. DTA eğrisinde ise  $600^{\circ}\text{C}$ 'de 2 nolu alaşıma göre daha büyük ve sivri olarak bir endotermik pik ortaya çıkmıştır.



Şekil 7.24 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + %25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının DTA-TG Eğrisi

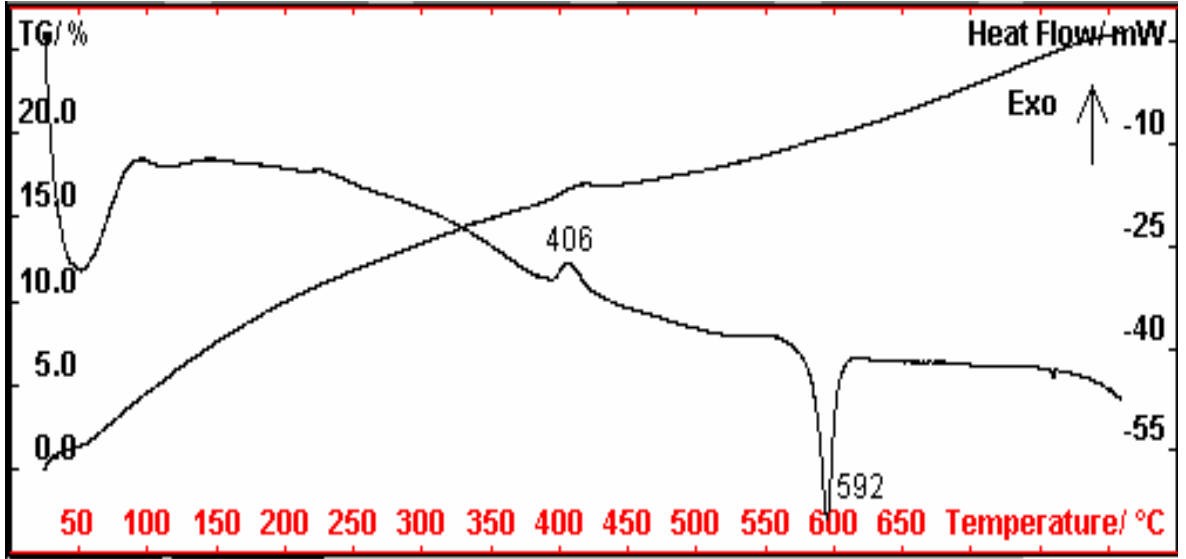
4 nolu [%75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,1 Nd+%4Te] alaşımının TG eğrisinde (Şekil 7.24) 404<sup>0</sup>C'ye kadar artış gözlenirse de daha sonra parabolik bir artış meydana gelmiştir. Ağırlık değişimi ise 514'e kadar çıkmıştır. DTA eğrisinde ise 404<sup>0</sup>C'de bir ekzotermik (Te elementine bağlı olarak) pik oluşmuştur. Bu pik Te'n ergimesi ile beraber havada bulunan O<sub>2</sub> ile tepkimeye girerek bir ekzotermik pik olarak ifade edilmektedir. 593<sup>0</sup>C'ye kadar herhangi bir değişim olmamakla beraber alaşım eriyerek bir endotermik pik ortaya çıkarmıştır. 800<sup>0</sup>C'ye kadar başka pik görülmemektedir.



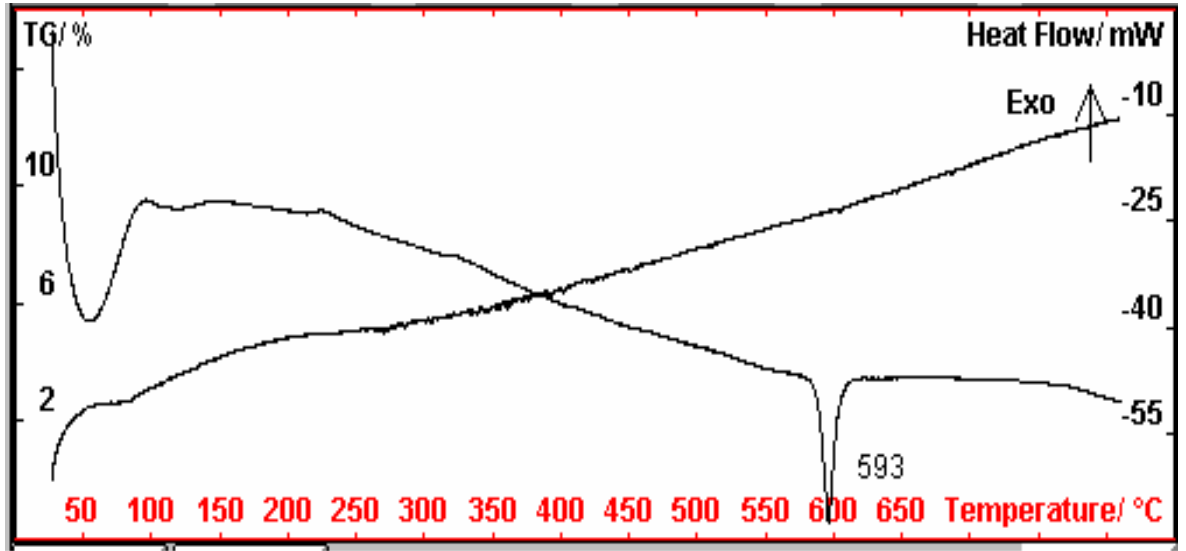
Şekil 7.25 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15 Nd+%4 Te alaşımının DTA-TG Eğrisi

5 nolu [%75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%0,15Nd+%4Te] alaşımının DTA-TG analizi incelendiğinde (Şekil 7.25) 4 nolu alaşımla benzerlikler göstermektedir. Nd katkısı artırılmasına rağmen DTA-TG eğrilerinde çok belirgin farklı bir pik gözlenmemiştir. TG eğrisine göre ağırlık değişimi %17'ye kadar çıkmaktadır.

6 nolu [%75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15Nd+%2,5Te] alaşımının DTA-TG analizi incelendiğinde (Şekil 7.26) katkı olarak kullanılan Te miktarı azaldığında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Ancak ağırlık değişimi %25'e kadar çıkmaktadır.

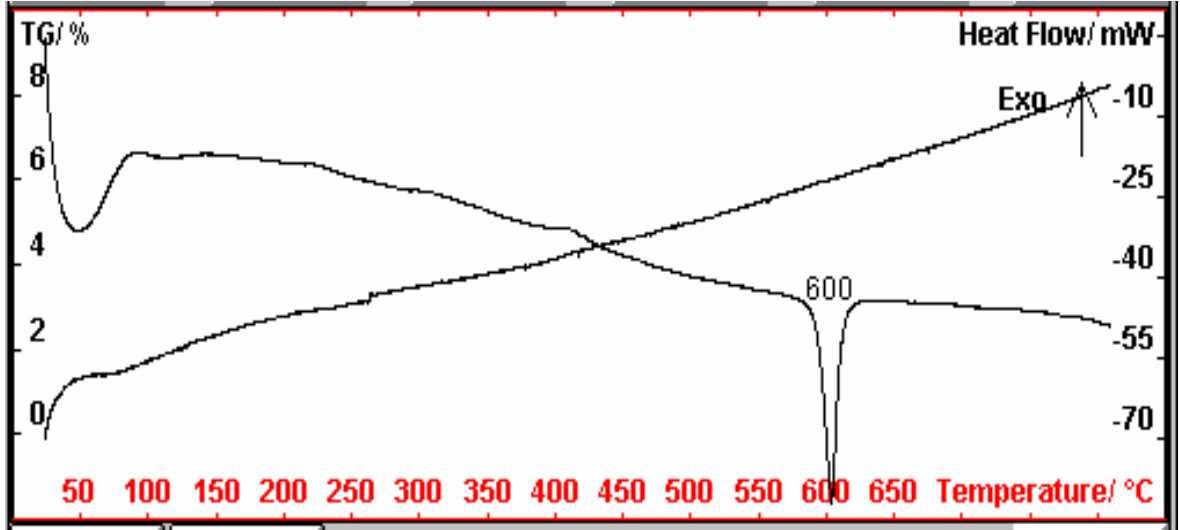


Şekil 7.26 %75 mol  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$  + %0,15 Nd + %2,5 Te alaşımasının DTA-TG Eğrisi

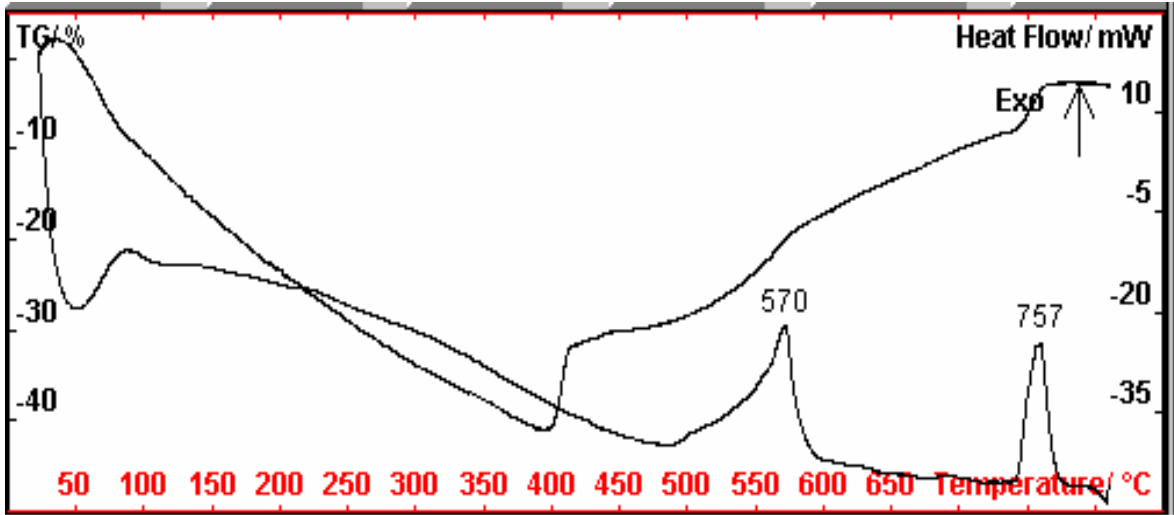


Şekil 7.27  $Bi_2Te_3$  alaşımasının DTA-TG Eğrisi

7 nolu [ $Bi_2Te_3$ ] alaşımasının TG eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.27)  $100^\circ C$ 'ye kadar herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Ağırlık artışı doğrusal olarak devam ederek %12'ye kadar çıkmaktadır. DTA eğrisinde ise  $593^\circ C$ 'de bir ekzotermik pik ortaya çıkmıştır.



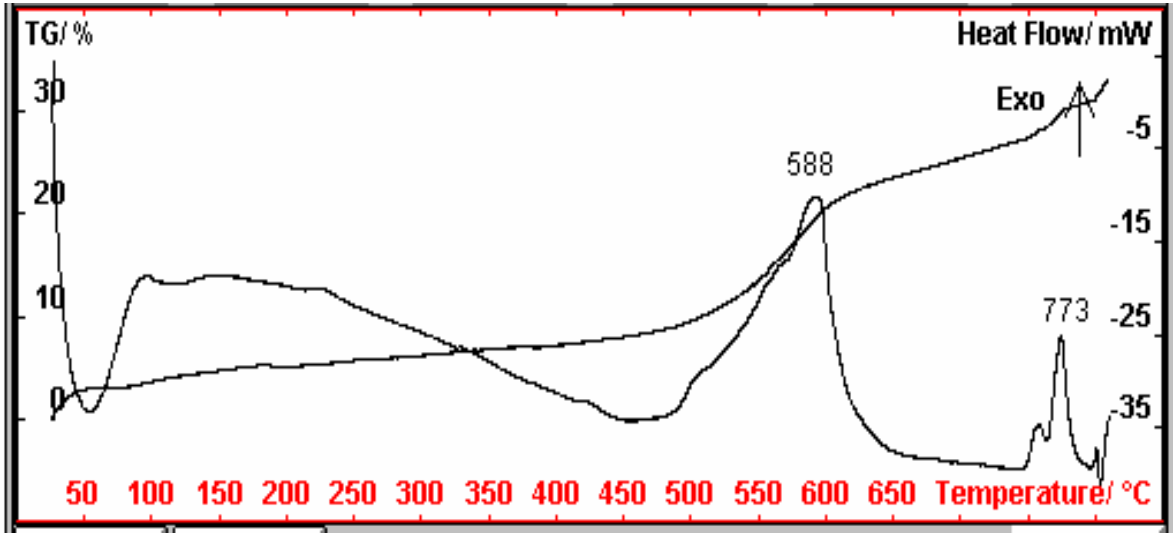
Şekil 7.28  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,1 Cd alaşımının DTA-TG Eğrisi



Şekil 7.29 %96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alaşımının DTA-TG Eğrisi

8 nolu [ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,1 Cd] alaşımının DTA-TG eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.28)  $321^\circ\text{C}$ 'de çıkması gereken Cd elementine ait pik katkı olarak çok düşük miktarlar eklendiği için gözlenememiştir. DTA-TG eğrileri 7 nolu saf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alaşımı ile benzerlik göstermektedir.

9 nolu [%96  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ] alaşımının DTA eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.29)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'e ait  $570^\circ\text{C}$ 'de ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'e ait  $757^\circ\text{C}$ 'de iki adet ekzotermik pik görülmektedir. Bu sıcaklıklarda iki farklı alaşımın oksidasyonu sonucunda aniden yükselmelere neden olmuştur .



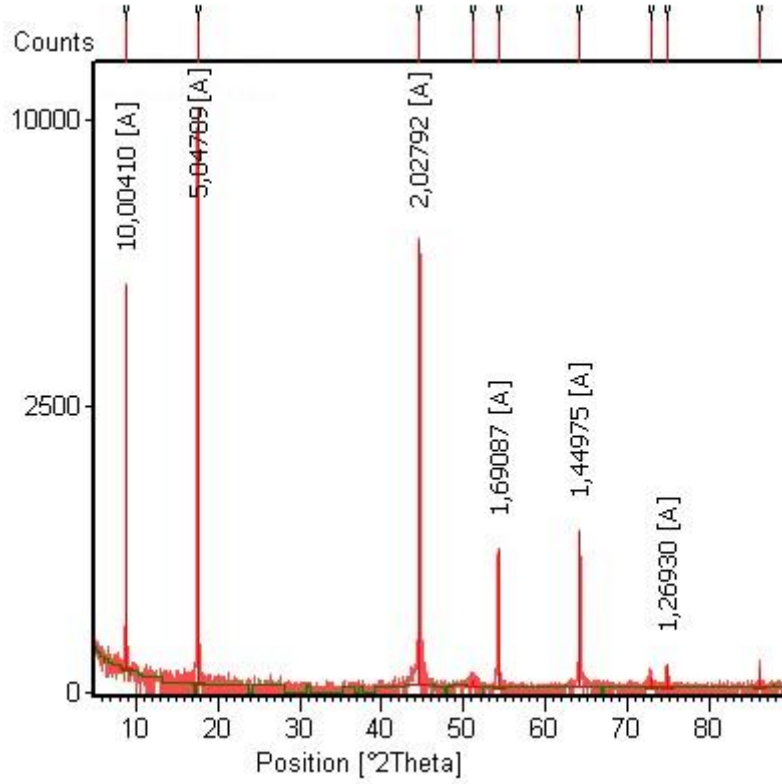
Şekil 7.30 %96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  + %0,1 Cd alaşımının DTA-TG Eğrisi

10 nolu [%96  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  + % 0,1 Cd] alaşımında da DTA eğrisi incelendiğinde (Şekil 7.30)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'e ait  $588^\circ\text{C}$ 'de ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'e ait  $773^\circ\text{C}$ ' de iki adet ekzotermik pik görülmektedir. TG eğrisine göre ise  $470^\circ\text{C}$ 'ye kadar çok az bir artış göstermiş  $588^\circ\text{C}$  ve  $773^\circ\text{C}$ 'de omuz vererek aniden artış meydana gelmiştir. TG eğrisine göre  $800^\circ\text{C}$ 'ye kadar %30'luk bir ağırlık artışı meydana gelmiştir .

### 7.23 Üretilen Alaşımların X-Işınları Difraktometre (XRD) Cihazıyla Yapılan Analizleri

XRD analizleri, Philips marka Panalytical X'Pert Pro model X-Işınları difraktometre cihazı kullanılarak, Cu X-ışını tüpü ile ( $\lambda=1.5405$  Angstrom)  $2\theta$  açısı  $0-90^\circ$  arasında ölçümler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda üretilen alaşımların karakteristik pikleri ve pik değerleri saptanmıştır. Sonuçlar sırasıyla Şekil 7.31-7.40 ve Çizelge 7.10-7.19'da verilmiştir.

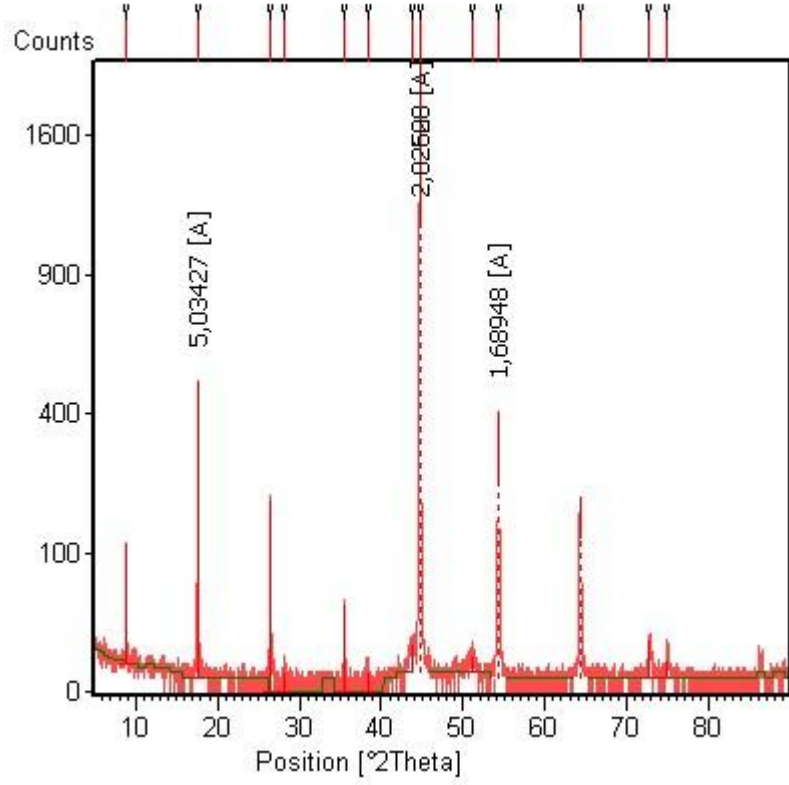




Şekil 7.31 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$  alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.10 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$  alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

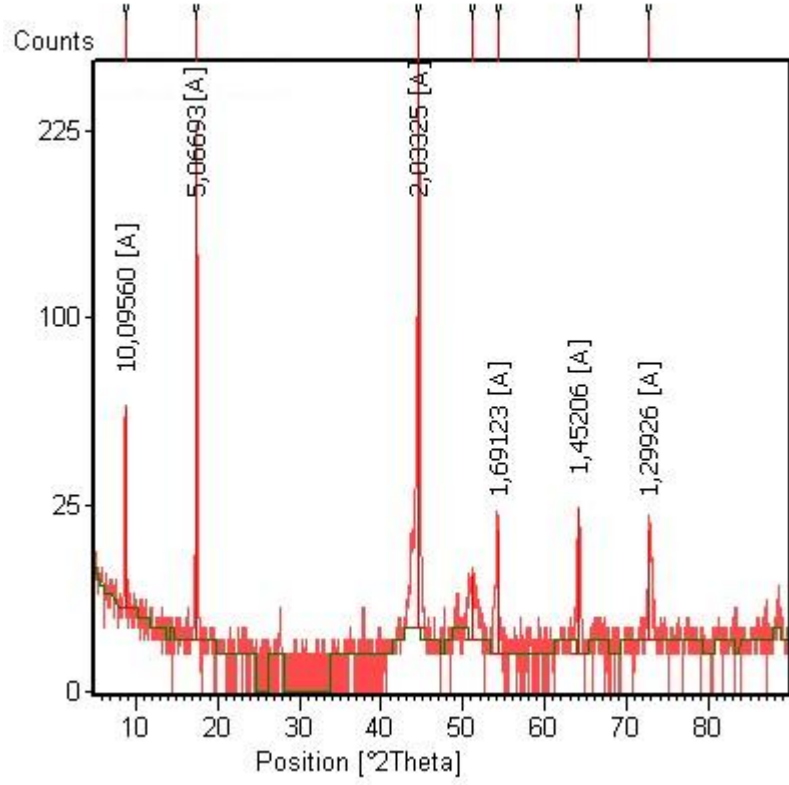
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	Rel. Int. [%]	Area [cts* $^{\circ}2\theta$ .]	Tip width [ $^{\circ}2\theta$ .]	Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]
1	10.0041	1397.41	0.0590	22.22	81.39	0.0600	8.8394
2	5.04790	4282.50	0.0984	68.08	415.69	0.1000	17.5697
3	2.02792	6290.40	0.0720	100.00	603.88	0.0600	44.6483
4	2.02730	3406.60	0.0720	54.16	327.03	0.0600	44.7797
5	1.78234	6.95	0.5760	0.11	5.34	0.4800	51.2125
6	1.69086	641.16	0.0720	10.19	61.55	0.0600	54.2027
7	1.69065	376.96	0.0720	5.99	36.19	0.0600	54.3559
8	1.44975	824.49	0.1200	13.11	131.92	0.1000	64.1911
9	1.44946	371.44	0.0960	5.90	47.54	0.0800	64.3842
10	1.29822	15.35	0.4800	0.24	9.82	0.4000	72.7904
11	1.26930	22.15	0.1440	0.35	4.25	0.1200	74.7267
12	1.12845	22.78	0.1440	0.36	4.37	0.1200	86.0966



Şekil 7.32 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.11 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ +%4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

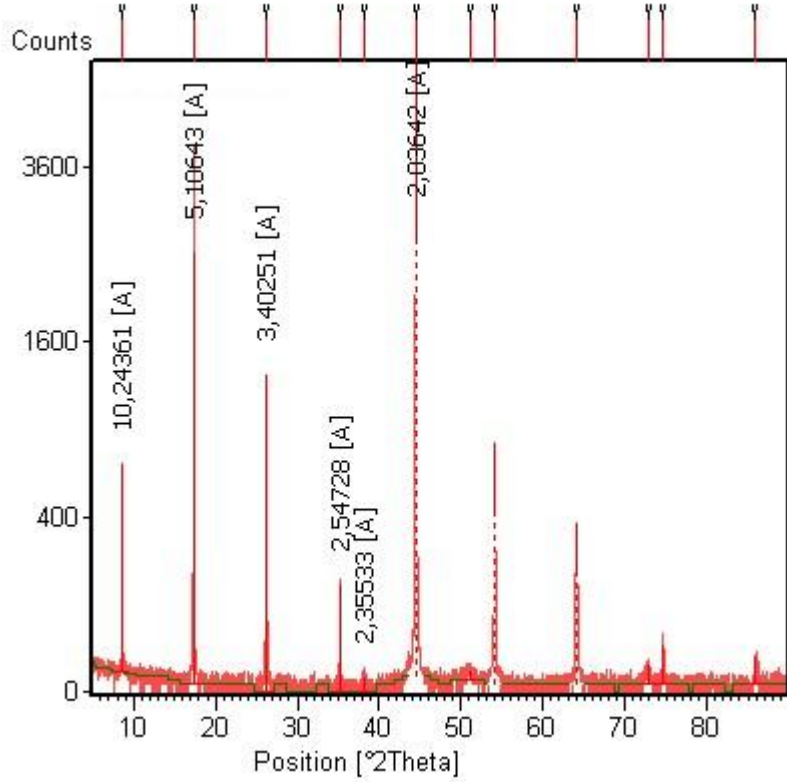
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	9.96116	114.10	0.0590	5.41	6.65	0.0600	8.8776
2	5.03426	522.56	0.0984	24.80	50.72	0.1000	17.6177
3	3.37059	193.22	0.0787	9.17	15.00	0.0800	26.4440
4	2.53185	33.23	0.0984	1.58	3.23	0.1000	35.4556
5	2.34428	2.07	0.6298	0.10	1.28	0.6400	38.3990
6	2.07005	9.99	0.4723	0.47	4.66	0.4800	43.7303
7	2.02604	2107.14	0.0960	100.00	269.71	0.0800	44.6921
8	2.02536	1135.00	0.0480	53.86	72.64	0.0400	44.8251
9	1.78624	4.31	1.1520	0.20	6.62	0.9600	51.0926
10	1.68948	399.62	0.0960	18.96	51.15	0.0800	54.2506
11	1.68915	224.01	0.0960	10.63	28.67	0.0800	54.4080
12	1.44882	201.00	0.0720	9.54	19.30	0.0600	64.2374
13	1.44875	131.65	0.0720	6.25	12.64	0.0600	64.4194
14	1.29873	13.44	0.3840	0.64	6.88	0.3200	72.7572
15	1.26687	4.94	0.3840	0.23	2.53	0.3200	74.8949



Şekil 7.33 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi

Çizelge 7.12 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

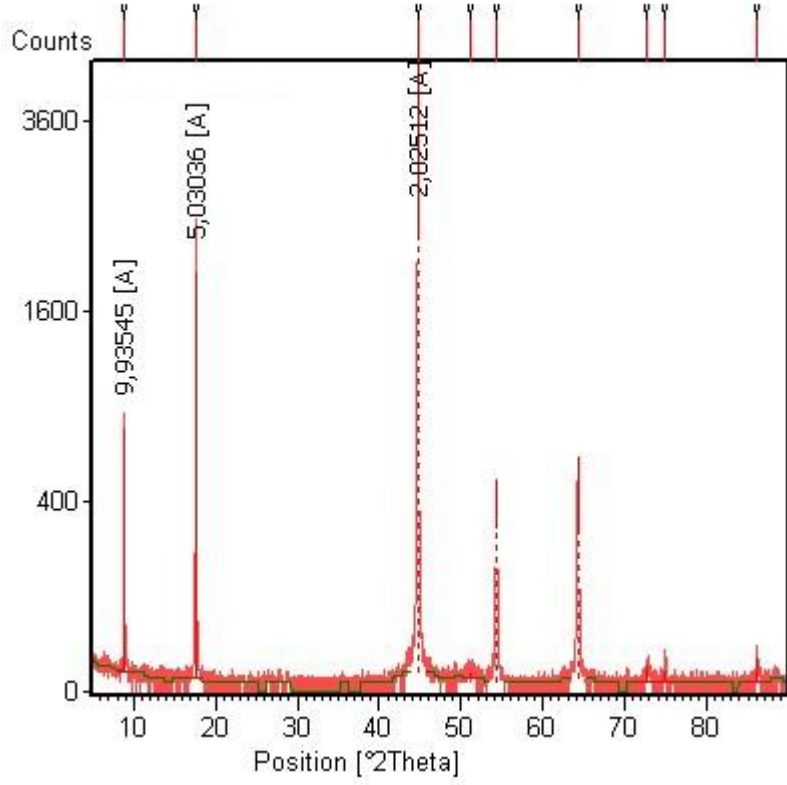
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	10.0972	72.31	0.0590	24.61	4.21	0.0600	8.7578
2	5.06779	227.31	0.0984	77.35	22.06	0.1000	17.5002
3	2.37754	3.38	0.2362	1.15	0.79	0.2400	37.8413
4	2.03312	293.88	0.1574	100.00	45.64	0.1600	44.5670
5	1.78784	7.85	0.7872	2.67	6.10	0.8000	51.0888
6	1.69322	21.44	0.3149	7.30	6.66	0.3200	54.1697
7	1.45212	22.56	0.3149	7.68	7.01	0.3200	64.1333
8	1.29915	17.84	0.3840	6.07	9.13	0.3200	72.7299



Şekil 7.34 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,1 Nd+%4Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.13 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,1 Nd+%4Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

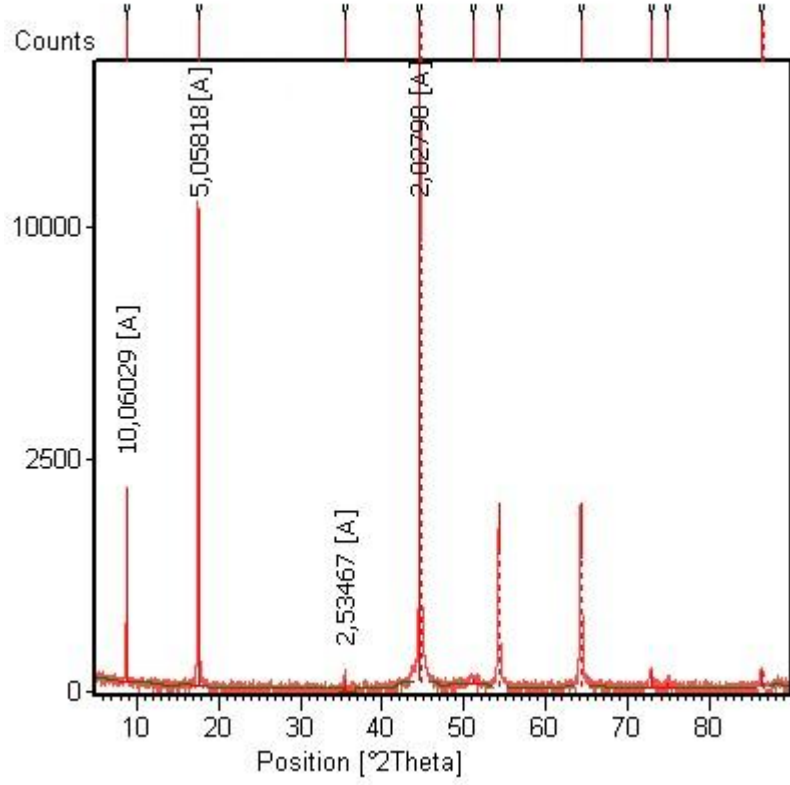
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	10.2436	673.48	0.0590	12.70	39.22	0.0600	8.6323
2	5.10642	2532.64	0.0590	47.77	147.50	0.0600	17.3668
3	3.40251	1327.23	0.0787	25.03	103.06	0.0800	26.1915
4	2.54729	154.66	0.0720	2.92	14.85	0.0600	35.2035
5	2.35533	3.42	0.2755	0.06	0.93	0.2800	38.2118
6	2.03642	5302.25	0.0480	100.00	339.34	0.0400	44.4521
7	2.03597	2669.12	0.0720	50.34	256.24	0.0600	44.5789
8	1.78744	4.34	1.1520	0.08	6.66	0.9600	51.0559
9	1.69601	824.11	0.0720	15.54	79.11	0.0600	54.0248
10	1.69591	409.12	0.0720	7.72	39.28	0.0600	54.1734
11	1.45330	376.28	0.0720	7.10	36.12	0.0600	64.0157
12	1.45315	192.55	0.0720	3.63	18.48	0.0600	64.2011
13	1.29612	9.07	0.7680	0.17	9.28	0.6400	72.9273
14	1.27111	28.78	0.0960	0.54	3.68	0.0800	74.6023
15	1.12988	16.48	0.1440	0.31	3.16	0.1200	85.9613



Şekil 7.35 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ + %0,15Nd+%4Te alaşımlının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.14 %75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %0,15Nd+%4Te alaşımlının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

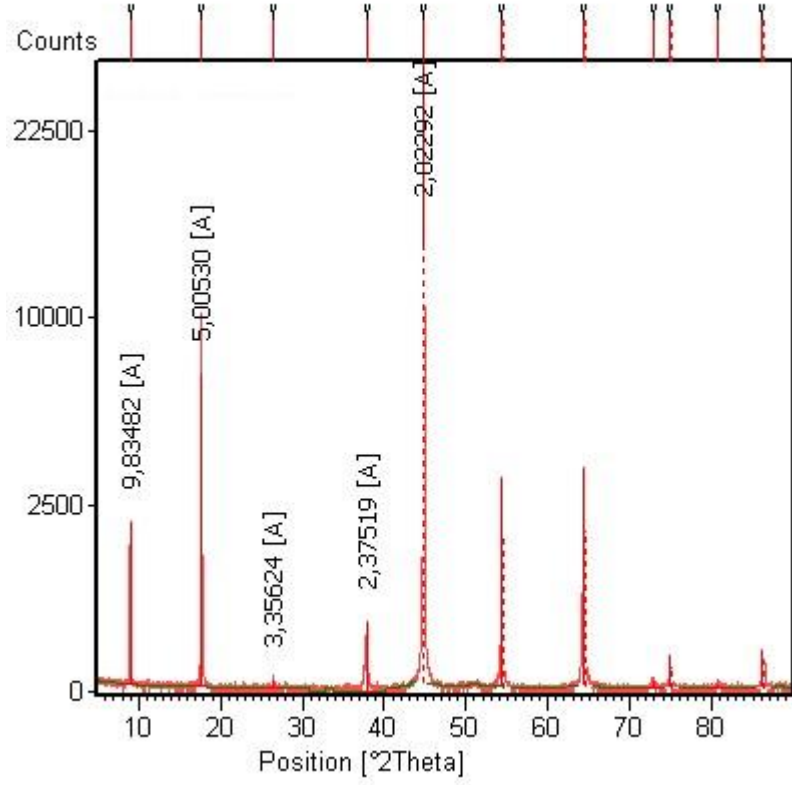
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	9.93548	763.08	0.0590	17.51	44.44	0.0600	8.9006
2	5.03035	1949.56	0.0984	44.73	189.24	0.1000	17.6315
3	2.02512	4358.39	0.0960	100.00	557.87	0.0800	44.7135
4	2.02474	2296.97	0.0720	52.70	220.51	0.0600	44.8395
5	1.78681	2.52	1.1520	0.06	3.88	0.9600	51.0751
6	1.68915	489.28	0.0720	11.23	46.97	0.0600	54.2621
7	1.68889	292.32	0.0720	6.71	28.06	0.0600	54.4171
8	1.44887	609.03	0.0960	13.97	77.96	0.0800	64.2345
9	1.44878	278.18	0.0720	6.38	26.71	0.0600	64.4180
10	1.29946	7.31	0.8640	0.17	8.42	0.7200	72.7098
11	1.26668	4.13	0.4800	0.09	2.65	0.4000	74.9082
12	1.12827	13.83	0.3840	0.32	7.08	0.3200	86.1142



Şekil 7.36 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,15Nd+%2,5Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.15 %75 mol  $Sb_2Te_3$ +%25  $Bi_2Te_3$ + %0,15Nd+%2,5Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

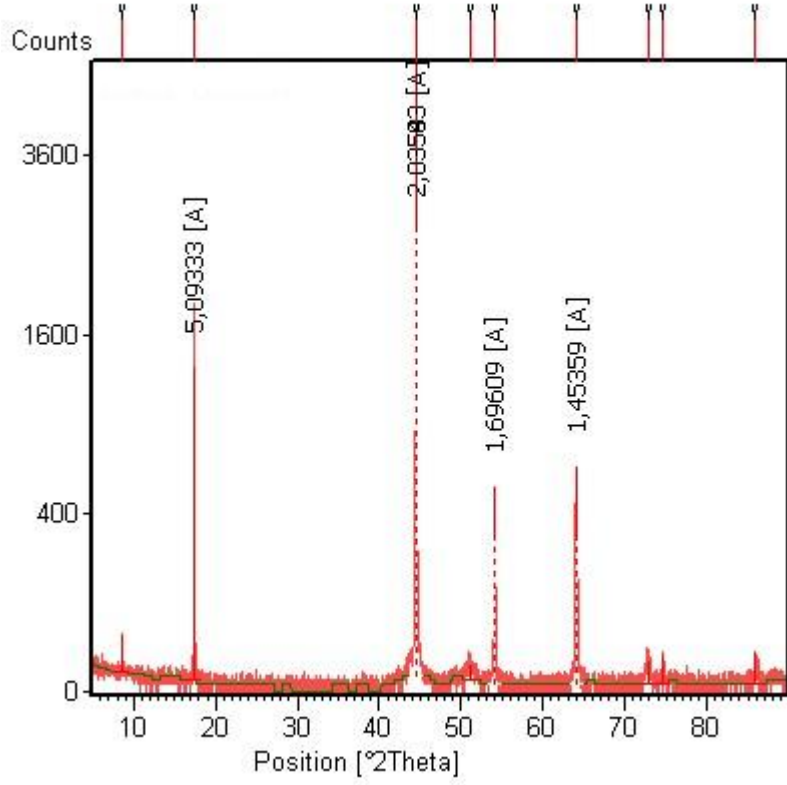
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	10.060	1931.29	0.0590	10.40	112.48	0.0600	8.7900
2	5.0581	10825.63	0.0787	58.29	840.65	0.0800	17.5337
3	2.5346	10.10	0.1968	0.05	1.96	0.2000	35.4148
4	2.0279	18571.15	0.0720	100.00	1782.83	0.0600	44.6470
5	2.0275	9353.76	0.0480	50.37	598.64	0.0400	44.7733
6	1.7865	6.36	1.1520	0.03	9.78	0.9600	51.0826
7	1.6902	1661.57	0.0720	8.95	159.51	0.0600	54.2228
8	1.6902	919.79	0.0720	4.95	88.30	0.0600	54.3715
9	1.4490	1657.57	0.0720	8.93	159.13	0.0600	64.2274
10	1.4489	825.85	0.0960	4.45	105.71	0.0800	64.4092
11	1.2980	19.38	0.3840	0.10	9.92	0.3200	72.8009
12	1.2678	3.47	0.5760	0.02	2.67	0.4800	74.8281
13	1.1270	20.27	0.1440	0.11	3.89	0.1200	86.2260
14	1.1270	13.70	0.1440	0.07	2.63	0.1200	86.5019



Şekil 7.37 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.16 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	9.8348	2083.68	0.0590	7.38	121.35	0.0600	8.9919
2	5.0053	7273.93	0.0787	25.77	564.84	0.0800	17.7204
3	3.3562	10.70	0.1181	0.04	1.25	0.1200	26.5591
4	2.3751	349.63	0.0720	1.24	33.56	0.0600	37.8476
5	2.0229	28228.54	0.0720	100.00	2709.94	0.0600	44.7647
6	2.0226	14109.87	0.0480	49.98	903.03	0.0400	44.8884
7	1.6877	3312.98	0.0960	11.74	424.06	0.0800	54.3107
8	1.6876	1764.58	0.0720	6.25	169.40	0.0600	54.459
9	1.4478	3627.19	0.0720	12.85	348.21	0.0600	64.2866
10	1.4477	1836.71	0.0960	6.51	235.10	0.0800	64.4677
11	1.2974	9.85	0.2880	0.03	3.78	0.2400	72.8427
12	1.2676	96.53	0.0720	0.34	9.27	0.0600	74.8443
13	1.2677	39.22	0.0960	0.14	5.02	0.0800	75.0526

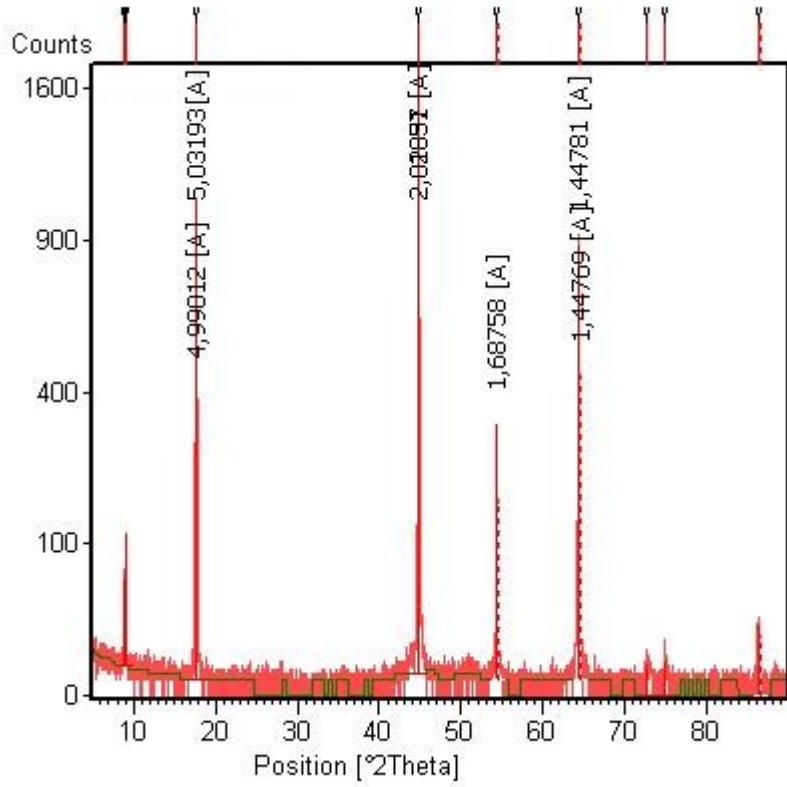


Şekil 7.38  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \%0,1$  Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.17  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \%0,1$  Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	10.1672 1	36.60	0.0590	0.74	2.13	0.0600	8.6973
2	5.09332	1336.57	0.0787	26.94	103.79	0.0800	17.4118
3	2.03583	4961.89	0.0720	100.00	476.34	0.0600	44.4656
4	2.03543	2695.05	0.0480	54.31	172.48	0.0400	44.5913
5	1.78225	7.53	0.9600	0.15	9.64	0.8000	51.2152
6	1.69609	528.45	0.0720	10.65	50.73	0.0600	54.0221
7	1.69603	309.62	0.0720	6.24	29.72	0.0600	54.1694
8	1.45359	635.56	0.0720	12.81	61.01	0.0600	64.0014
9	1.45348	306.08	0.0720	6.17	29.38	0.0600	64.1846
10	1.29803	12.30	0.6720	0.25	11.02	0.5600	72.8029
11	1.27187	16.59	0.0960	0.33	2.12	0.0800	74.5500
12	1.13024	19.17	0.1440	0.39	3.68	0.1200	85.9278

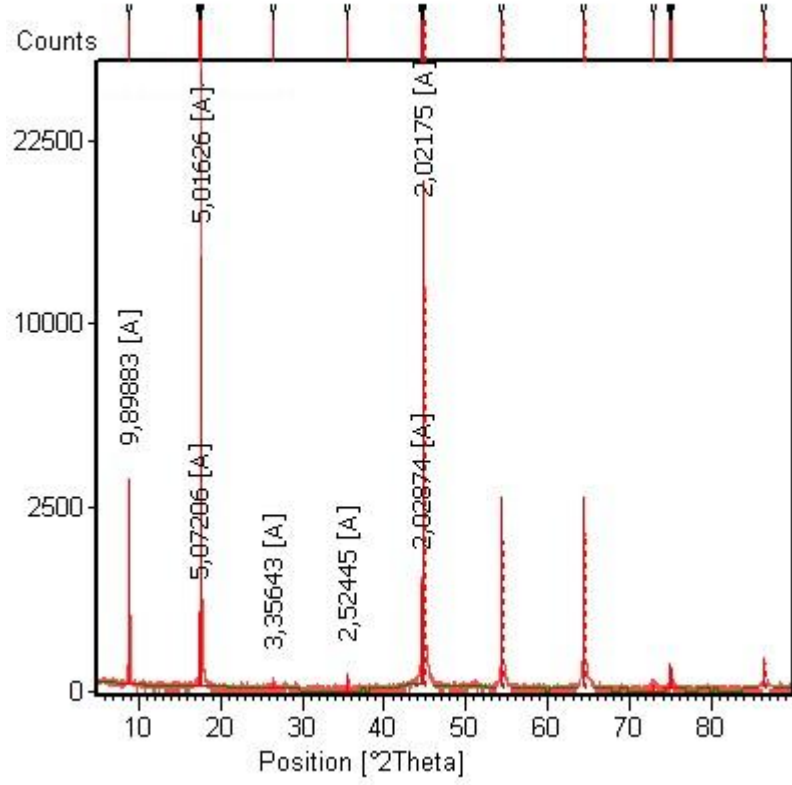




Şekil 7.39 %96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> +%4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.18 %96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> +%4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	10.0043	57.17	0.0590	3.30	3.33	0.0600	8.8392
2	9.79661	109.00	0.0590	6.29	6.35	0.0600	9.0270
3	5.03194	1085.30	0.0787	62.67	84.28	0.0800	17.6259
4	4.99014	404.32	0.0590	23.35	23.55	0.0600	17.7747
5	2.02357	1731.65	0.0480	100.00	110.83	0.0400	44.7496
6	2.01831	1384.34	0.0480	79.94	88.60	0.0400	44.8725
7	1.68759	321.33	0.0720	18.56	30.85	0.0600	54.3166
8	1.68758	160.35	0.0720	9.26	15.39	0.0600	54.4628
9	1.44781	880.00	0.0960	50.82	112.64	0.0800	64.2874
10	1.44769	447.86	0.0720	25.86	42.99	0.0600	64.4725
11	1.29856	4.34	0.7680	0.25	4.44	0.6400	72.7678
12	1.26655	5.55	0.2880	0.32	2.13	0.2400	74.9171



Şekil 7.40 %96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> +%4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+ %0,1 Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.19 %96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> +%4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+ %0,1 Cd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	9.89883	3367.11	0.0590	17.36	196.10	0.0600	8.9336
2	5.07203	463.48	0.0590	2.39	26.99	0.0600	17.4854
3	5.01626	14066.93	0.0787	72.53	1092.34	0.0800	17.6814
4	3.35643	5.06	0.1181	0.03	0.59	0.1200	26.5576
5	2.52445	26.57	0.0720	0.14	2.55	0.0600	35.5326
6	2.02873	892.10	0.0480	4.60	57.09	0.0400	44.6295
7	2.02175	19394.72	0.0480	100.00	1241.26	0.0400	44.7920
8	2.02146	11567.32	0.0720	59.64	1110.46	0.0600	44.9162
9	1.68641	2870.93	0.0720	14.80	275.61	0.0600	54.3577
10	1.68626	1698.62	0.0480	8.76	108.71	0.0400	54.5091
11	1.44645	2824.40	0.0720	14.56	271.14	0.0600	64.3550
12	1.44639	1808.30	0.0720	9.32	173.60	0.0600	64.5375

Yarı iletken metallere üretilen alaşımların XRD analizleri sonucu 0-90° arası çekilen difraktometre eğrilerine göre her birinin karakteristik pikleri belirlenmiştir. Belirlenen pikler literatürde yer alan piklerle karşılaştırılmış ve çakıştığı tespit edilmiştir. Üretilen alaşımlara ait karakteristik pikler ilerideki çalışmalara çok önemli birer veri olacaktır.

1 nolu alaşımın [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] %100'lük maksimum piki 44. 6483:2θ açısında 2.02792 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.31).

2 nolu alaşımın [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%4 Te] %100'lük maksimum piki 44.6921:2θ açısında 2.02604 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.32).

3 nolu alaşımın [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%0,15 Nd] %100'lük maksimum piki 44.5670:2θ açısında 2.03312 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.33).

4 nolu alaşımın [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+ %0,1 Nd+%4Te] %100'lük maksimum piki 44.4521:2θ açısında 2.03642 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.34).

5 nolu alaşımın [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+ %0,15Nd+%4Te] %100'lük maksimum piki 44.7135:2θ açısında 2.02512 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.35).

6 nolu alaşımın [%75 mol Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+%25 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>+ %0,15 Nd+%2,5Te] %100'lük maksimum piki 44.6470:2θ açısında 2.02790 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.36).

7 nolu alaşımın [Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] %100'lük maksimum piki 44.7647:2θ açısında 2.02290 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.37).

8 nolu alaşımın [Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + % 0,1 Cd] %100'lük maksimum piki 44.4656:2θ açısında 2.03583 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.38).

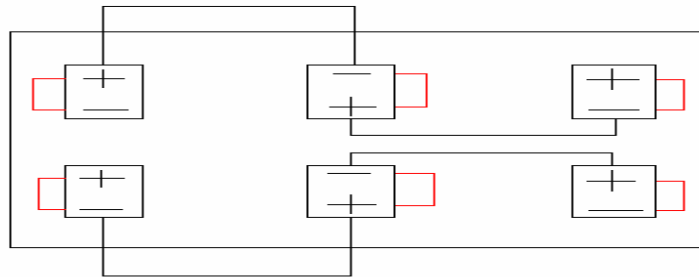
9 nolu alaşımın [%96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> +%4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>] %100'lük maksimum piki 44.7496:2θ açısında 2.02357 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.39).

10 nolu alaşımın [%96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> +%4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+ % 0,1 Cd] %100'lük maksimum piki 44.7920:2θ açısında 2.02175 Angstrom değerinde bulunmuştur (Şekil 7.40).

## 7.24 Üretilen Alaşımlardan Termoelementer Bataryanın Hazırlanması

Termoelektrik cihazların hazırlanmasında ilk olarak alt kısmı alüminyumoksit olan ve üzerinde bakır kısımlar taşıyan parçaların üzerindeki bakır kısımlara göre alt ve üst parçalar olarak belirlenmiştir. Daha sonra bu parçaların bakır kısımları 150°C lik kalayla kaplanır. Bu aşamadan sonra kullanılacak olan termoelementler n ve p tip olarak ayrılır ve tek tek kontrol edilir. n tipler ve p tipler birbirinden ayrıldıktan sonra alt ve üst tarafları 200°C lik kalayla kaplanmıştır. Bu aşama sırasında termoelementlerin üzerine kalayı kabul etmeleri için flus denilen bir çözelti uygulanmıştır. Tüm termoelementler ve termoelementlerin üzerine ve altına gelecek olan parçacıkların kalaylanma işlemi bittikten sonra, kalıplara oturtma işlemi başlamıştır (Şekil 7.42). Önce alt parçacık yerleştirilir daha sonra her bir termoelement n tip p tip şeklinde teker teker kalıba yerleştirilmiştir. Bu termoelementlerin doğru olmaları çok önemlidir aksi takdirde termoelektrik cihazımız çalışmayacaktır. Kalıba koyma işi bittikten sonra kalıp bütün olarak fırına koyulmuştur. Fırında termoelementler ve onların alt ve üst taraflarında bulunan parçalarda bulunan kalaylar eritilmiştir. Yarım saat kadar sonra fırın kapatılır ve kalıp soğumaya bırakılmıştır. Soğuma ne çok yavaş ne de çok hızlı olmalıdır. Yarım saatte fırın sıcaklığından oda sıcaklığına inmelidir.

Termoelektrik cihazın yapım aşamasından sonra kontrol edilmiştir. Gerilim (mikro volt) ve direnç (ohm) değerlerine bakılmıştır. İstenen değerlere ulaşılmışsa termoelektrik cihaz tamamlanmıştır (Şekil 7.44) ve termoelektrik cihazın optimum çalışma akım şiddetinin bulunması için deney yapılmıştır. En yüksek sıcaklık farkının elde edildiği akım şiddet termoelektrik cihazın optimum çalışma noktasına karşılık geldiği saptanmıştır.



Şekil 7.41 n (negatif) ve p (pozitif) tipi alaşımların batarya üzerine dizilişi



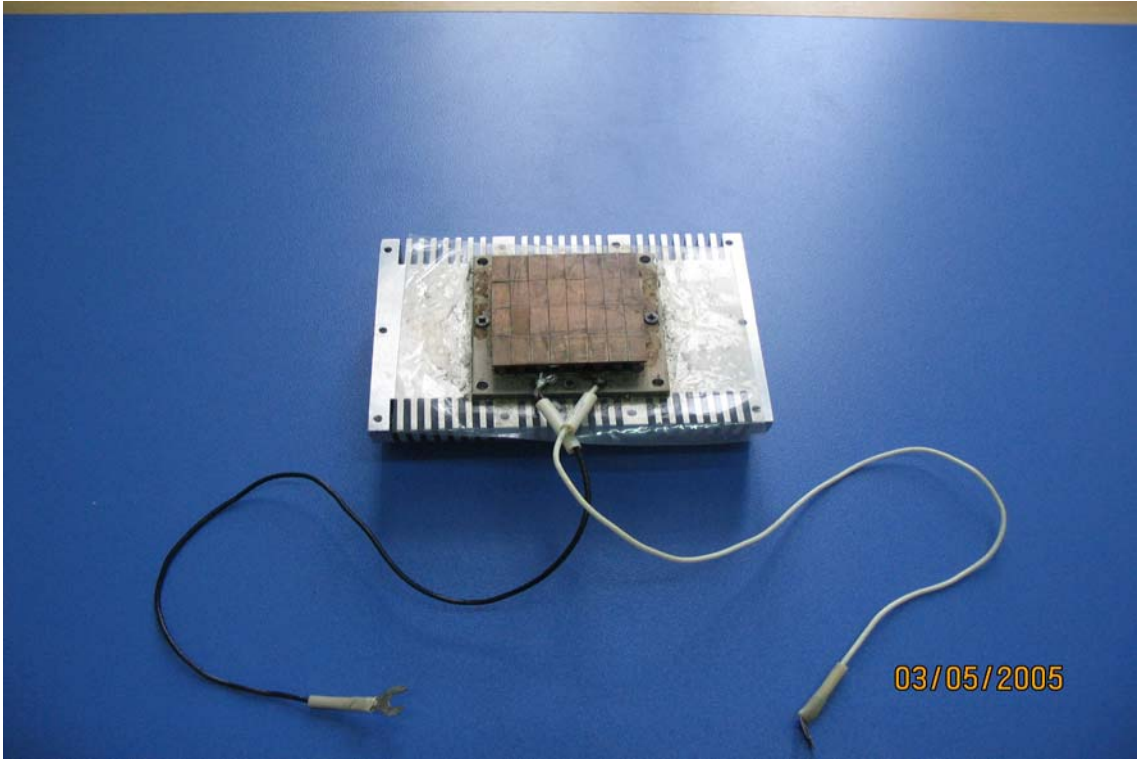
Şekil 7.42 Termoelektrisel batarya üretim kalıbı



Şekil 7.43 Üretilen alaşımların yerleştirildiği bakır bağlantılı kalıp

## 7.25 Üretilen Termoelementer Bataryanın Termoelektriksel Ölçümleri

İlk olarak termoelement cihaz akım üreticisine bağlandı. Ardından üst ve alt kısımlarının sıcaklığının ölçülmesi amacıyla bu kısımlara teller tutturuldu tellerin diğer uçları ise sıcaklıkların okunacağı cihaza bağlandı. Sonra termoelektrik cihazın üzeri ısı kayıplarının önlenmesi ve deneyin daha hassas sonuç vermesi amacıyla pamukla örtüldü. Deneyde akım şiddeti birer birer arttırılarak dengeye gelmesi beklendi ve termoelektrik cihazın optimum akım şiddeti değeri bulundu. Maksimum sıcaklık farkını sağlayan amper değeri bizim termoelektrik cihazımızın optimum çalışmasındaki akım şiddetidir. Şekil 7.41’de gösterilen kırmızıçizgiler üstten bakırla yapılan bağlantıları siyah çizgiler ise alttan olan bakır bağlantılarını göstermektedir.



Şekil 7.44 Üretilen termoelementer batarya

Üretilen bataryanın termoelektriksel ölçümleri Instek marka SPS 3610 model güç kaynağı ve Metra marka 285 model multimetre yardımıyla farklı akım ve gerilim değerleri verilerek gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Joule – Lenz Kanunu'na göre hesaplanmıştır.

$$Q = 0.24.I^2.R \quad (7.2)$$

$$K = \frac{Q}{(T_1 - T_0) : 40} \quad (7.3)$$

$$\alpha = \frac{E.40}{T_3 - T_2} \pm 24 \quad (7.4)$$

Çizelge 7.20 Üretilen Bataryanın termoelektriksel analizi

T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
165	65	0,1	0,07	0,10	0,0132	0,0064	0,0132	0,00023	5,52E-05	0,00023
425	67	0,22	0,10	0,20	0,0638	0,0132	0,0528	0,00538	0,00023	0,00368
474	70	0,22	0,10	0,20	0,0638	0,0132	0,0528	0,00538	0,00023	0,00368
504	76	0,22	0,09	0,20	0,0638	0,0106	0,0528	0,00538	0,000151	0,00368
505	85	0,22	0,09	0,18	0,0638	0,0106	0,0427	0,00538	0,000151	0,00241
511	97	0,22	0,09	0,18	0,0638	0,0106	0,0427	0,00538	0,000151	0,00241
515	109	0,22	0,09	0,18	0,0638	0,0106	0,0427	0,00538	0,000151	0,00241
515	117	0,22	0,09	0,17	0,0638	0,0106	0,0381	0,00538	0,000151	0,00192
515	131	0,21	0,09	0,17	0,0582	0,0106	0,0381	0,00447	0,000151	0,00192
520	136	0,21	0,09	0,17	0,0582	0,0106	0,0381	0,00447	0,000151	0,00192
523	139	0,21	0,09	0,17	0,0582	0,0106	0,0381	0,00447	0,000151	0,00192
524	144	0,21	0,08	0,17	0,0582	0,0084	0,0381	0,00447	9,42E-05	0,00192
504	144	0,21	0,08	0,17	0,0582	0,0084	0,0381	0,00447	9,42E-05	0,00192
473	146	0,21	0,09	0,14	0,0582	0,0106	0,0258	0,00447	0,00015	0,00088
467	147	0,2	0,09	0,14	0,0528	0,0106	0,0258	0,00368	0,00015	0,00088
460	146	0,2	0,09	0,14	0,0528	0,0106	0,0258	0,00368	0,00015	0,00088
500	142	0,2	0,09	0,14	0,0528	0,0106	0,0258	0,00368	0,00015	0,00088
497	134	0,2	0,09	0,17	0,0528	0,0106	0,0381	0,00368	0,00015	0,00192
487	131	0,2	0,09	0,17	0,0528	0,0106	0,0381	0,00368	0,00015	0,00192
482	131	0,2	0,09	0,17	0,0528	0,0106	0,0381	0,00368	0,00015	0,00192

Çizelge 7.20 (devamı)

T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
477	130	0,2	0,09	0,17	0,0528	0,0106	0,0381	0,00368	0,00015	0,00192
433	43	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
457	55	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
463	62	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
477	70	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
484	78	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
493	89	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
503	97	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
515	109	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
524	119	0,2	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
669	128	0,2	0,14	0,21	0,0528	0,0258	0,0582	0,00368	0,00088	0,00447
729	138	0,24	0,14	0,21	0,0760	0,0258	0,0582	0,00763	0,00088	0,00447
801	166	0,24	0,13	0,22	0,0760	0,0223	0,0638	0,00763	0,00065	0,00538
853	178	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
864	186	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
870	190	0,26	0,12	0,23	0,0892	0,0190	0,0698	0,01051	0,00047	0,00643
866	199	0,26	0,12	0,23	0,0892	0,0190	0,0698	0,01051	0,00047	0,00643
877	205	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
888	212	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
898	222	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
903	227	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
904	232	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
905	232	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
433	43	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
457	55	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
463	62	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
477	70	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
484	78	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
493	89	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
503	97	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
515	109	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
524	119	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
669	128	0,24	0,14	0,21	0,0760	0,0258	0,0582	0,007631	0,00088	0,00447
729	138	0,24	0,14	0,21	0,0760	0,0258	0,0582	0,007631	0,00088	0,00447
801	166	0,26	0,13	0,22	0,0892	0,0223	0,0638	0,01051	0,00065	0,00538
853	178	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
864	186	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
870	190	0,26	0,12	0,23	0,0892	0,0190	0,0698	0,01051	0,00047	0,00643



Çizelge 7.20 (devamı)

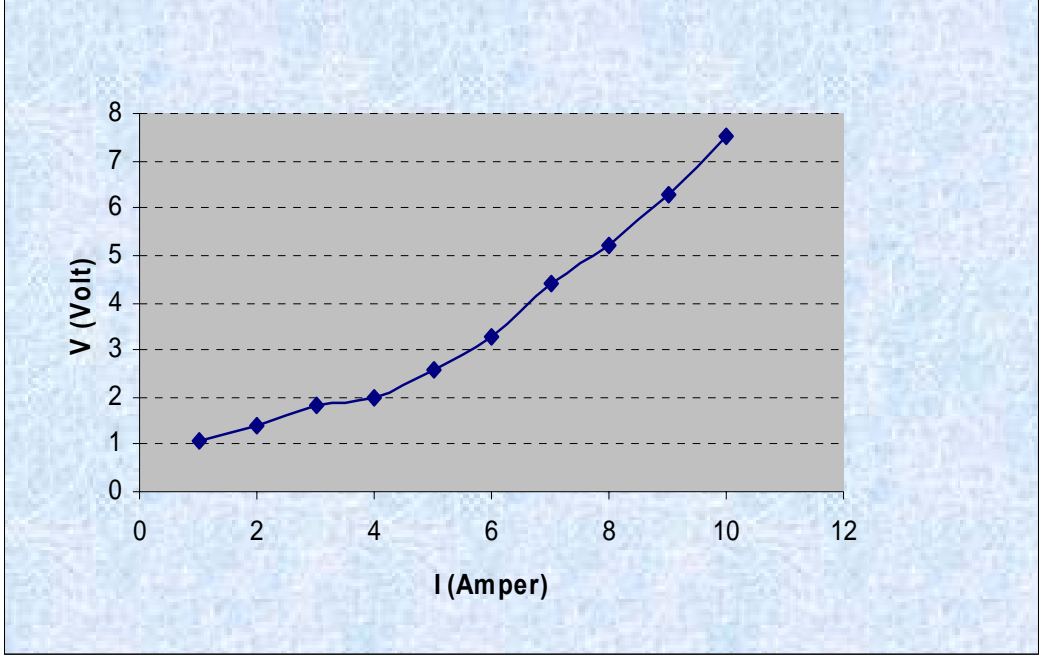
T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
866	199	0,26	0,12	0,23	0,0892	0,0190	0,0698	0,01051	0,00047	0,00643
877	205	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
888	212	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
898	222	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
900	225	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
903	227	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
904	232	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
905	232	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
433	43	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
457	55	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
463	62	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
477	70	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
484	78	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
493	89	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
503	97	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
515	109	0,20	0,10	0,17	0,0528	0,0132	0,0381	0,00368	0,00023	0,00192
524	119	0,20	0,14	0,21	0,0528	0,0258	0,0582	0,00368	0,00088	0,00447
669	128	0,24	0,14	0,21	0,0760	0,0258	0,0582	0,00763	0,00088	0,00447
729	138	0,24	0,13	0,22	0,076	0,0223	0,063	0,00763	0,00065	0,00538
801	166	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
853	178	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
864	186	0,26	0,12	0,23	0,0892	0,0190	0,0698	0,01051	0,00047	0,00643
870	190	0,26	0,12	0,23	0,0892	0,0190	0,0698	0,01051	0,00047	0,00643
866	199	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
877	205	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
888	212	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
898	222	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
900	225	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
903	227	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
904	232	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
905	232	0,26	0,13	0,23	0,0892	0,0223	0,0698	0,01051	0,00065	0,00643
600	100	0,17	0,20	0,21	0,0381	0,0528	0,0582	0,00192	0,00368	0,00447
700	80	0,17	0,22	0,21	0,0381	0,0638	0,0582	0,00192	0,00538	0,00447
700	100	0,16	0,23	0,22	0,0337	0,0698	0,0638	0,00150	0,00643	0,00538
700	100	0,16	0,23	0,22	0,0337	0,0698	0,0638	0,00150	0,00643	0,00538
700	100	0,16	0,23	0,22	0,0337	0,0698	0,0638	0,00150	0,00643	0,00538
700	100	0,16	0,23	0,22	0,0337	0,0698	0,0638	0,00150	0,00643	0,00538
700	100	0,14	0,24	0,24	0,0258	0,0760	0,0760	0,00088	0,00763	0,00763

Çizelge 7.20 (devamı)

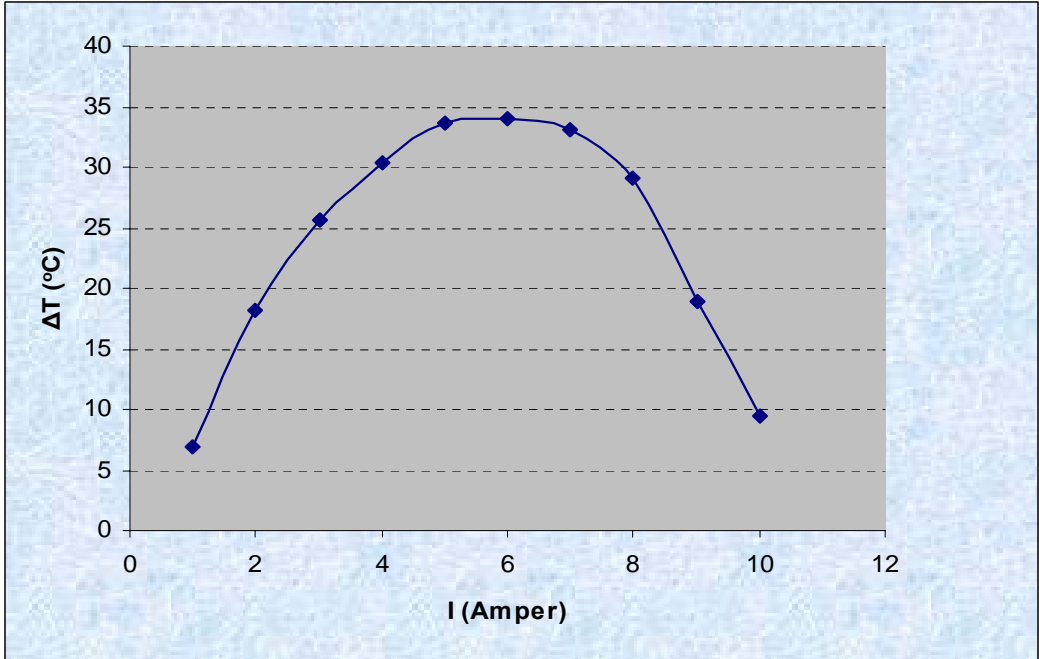
T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
700	100	0,15	0,23	0,24	0,0297	0,0698	0,0760	0,00116	0,00643	0,00763
700	100	0,15	0,24	0,24	0,0297	0,0760	0,0760	0,00116	0,00763	0,00763
352	85	0,12	0,12	0,14	0,0190	0,0190	0,0258	0,00047	0,00047	0,00088
429	65	0,11	0,12	0,14	0,0159	0,0190	0,0258	0,00033	0,00047	0,00088
498	73	0,15	0,13	0,14	0,0297	0,0223	0,0258	0,00116	0,00065	0,00088
569	93	0,15	0,13	0,14	0,0297	0,0223	0,0258	0,00116	0,00065	0,00088
633	105	0,15	0,15	0,15	0,0297	0,0297	0,0297	0,00116	0,00116	0,00116
661	114	0,15	0,15	0,16	0,0297	0,0297	0,0337	0,00116	0,00116	0,00150
706	120	0,15	0,15	0,17	0,0297	0,0297	0,0381	0,001164	0,00116	0,00192

Çizelge 7.21 Üretilen bataryanın elektriksel geçirgenlik katsayısı analizi

T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	ΔT	E	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>
147	294	147	819	0	199	11	80	580	0	0,19
225	382	157	854	0	193	52	154	670	0	0,19
258	419	161	856	0	188	82	190	709	0	0,19
262	422	160	857	0	190	85	191	710	0	0,19
265	426	161	857	0	189	89	198	715	0	0,19
272	433	161	858	0	189	95	203	721	0	0,19
273	436	163	859	0	186	97	205	724	0	0,19
303	247	56	356	230	0	92	582	204	0,19	0
329	266	63	391	224	0	100	639	210	0,20	0
331	268	63	392	225	0	105	643	222	0,20	0
183	338	155	845	0	194	59	135	679	0	0,20
248	414	166	910	0	195	66	174	728	0	0,20
279	451	172	923	0	190	88	207	764	0	0,20
288	461	173	924	0	190	96	215	772	0	0,20
281	430	149	812	0	194	100	213	698	0	0,19
273	423	0	789	0	0	102	209	692	0	0,19
273	421	0	800	0	0	102	208	692	0	0,19



Şekil 7.45 Bataryanın gerilime karşı akım (V-I) değerlerine ait grafik



Şekil 7.46 Bataryanın sıcaklık farkına karşı akım ( $\Delta T$ -I) değerlerine ait grafik

Çalışmalarda sıcaklık aralığı 200–600 K arasında değişmektedir. Yapılan ölçümlerin sonucunda üretilen n ve p tipi yarıiletken alaşımların termoelektriksel verimleri hesaplanmıştır.

**p-tipi** [% 75 mol  $Sb_2Te_3$ -%25 mol  $Bi_2Te_3$ ] :  $Z=(3,2-3,6).10^{-3}.K^{-1}$

**n-tipi** [% 96 mol  $Bi_2Te_3$ -% 4 mol  $Bi_2Se_3$ ] :  $Z=(3.0-3,4).10^{-3}.K^{-1}$

Yapılan termoelektriksel ölçümler sonucunda bir bataryanın harcadığı toplam güç 20 W olarak hesaplanmıştır. Aynı batarya üzerinde  $\Delta T= 35^\circ C$ 'lik sıcaklık farkı oluşturulabilir. Bu hesaplama göre oda sıcaklığında ( $25^\circ C$ )  $-10^\circ C$ 'lik bir soğutma ortamı meydana getirilebilir. Bu 350 lt hacme sahip bir soğutucuya uygulanırsa 10 adet termobatarya ile  $-5^\circ C$ 'lik bir soğutma ortamı oluşturulabilir.

## 7.26 Üretilen Bataryanın Maliyet Hesapları

Üretilen bataryayı oluşturan yarıiletken alaşımların elementel maliyetleri ayrı ayrı çıkarılmış ve Çizelge 7.22-7.23'de verilmiştir.

Çizelge 7.22 p-tipi [%75  $Sb_2Te_3$  + %25  $Bi_2Te_3$ ] alaşımına ait maliyet değerleri

Bileşen	Miktar	Maliyet (\$/kg)	Maliyet (\$/100 g Alaşım)
Sb	25 g	20	0,56
Bi	15 g	30	0,45
Te	60 g	90	5,40
<b>TOPLAM</b>	100 g alaşım	140 \$/kg	6,41 \$/100 g

Çizelge 7.23 n-tipi [%96 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + %4 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>] alaşımına ait maliyet değerleri

Bileşen	Miktar	Maliyet (\$/kg)	Maliyet (\$/100 g Alaşım)
Bi	53 g	30	1,59
Te	46 g	90	4,14
Se	1 g	30	0,036
<b>TOPLAM</b>	100 g alaşım	150 \$/kg	5,766 \$/100 g

1 adet n-tipi yarı iletken alaşım numunesin ağırlığı ortalama 0,33 gram ve 1 adet p-tipi yarı iletken alaşım numunesinin ağırlığı 0,36 gramdır. Bu durumda;

**p-tipi numunesi:**  $0,33 \text{ g} * 0,064 \text{ \$/g} = 0,021 \text{ \$}$

**n-tipi numunesi:**  $0,36 \text{ g} * 0,058 \text{ \$/g} = 0,021 \text{ \$}$

- Bir yarıiletken alaşım ile üretilen levhada toplam 80 adet (40 adet n-tipi ve 40 adet p-tipi) numune bulunmaktadır, buna göre bir adet yarıiletken alaşım levhasının maliyeti;

$$80 * 0,021 \text{ \$} = \mathbf{1,68 \text{ \$}}$$

olarak hesaplanmaktadır.

- Yarıiletken alaşımlardan üretilen bir batarya oluşturulmasında kullanılan kuvars tüpler, bakır, kalay, elektrik ölçümleri, numunelerin kesilmesi ve sentez aşaması toplam yaklaşık olarak 0,26\$'a mal olmaktadır.

- Sonuç olarak 1 yarıiletken levhadan oluşan batarya maliyeti;

$$1,68 \text{ \$} + 0,26 \text{ \$} = 1,94 \text{ \$} \sim \mathbf{2,00 \text{ \$}}$$

## 8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Alaşımların ötektik özellikleri çeşitli fazlardaki atomların düzeni, yüksek yapı düzenliliği, mekanik dayanıklılık, süperplastisite ve birbirine yapışabilme yeteneği komponentlerin elektronik yapıları ile ilgilidir. Tüm bunlar ötektiğin başlangıç komponentlerine göre elektronik yapısının değiştiğini ve heterofaz sistemine dönüştüğünü gösterir. Ötektik ve diğer özellikler atomların kimyasal bağlarının karakterleri ile ilgilidir.

Yapılan çalışmalarda ötektik, termoelektrik metal-yarıiletken metallerin termoelektriksel, ısı ve mekanik özelliklerinin üzerinde yapılan çalışmalar sonucu yüksek verimli, yüksek sıcaklığa (900 K'e kadar) dayanıklı termoelementler geliştirilmiştir. Bunun için, yarıiletken ile mekanik akım geçiren orta katmanaltı arasında ötektik kullanmak zorunludur. Bu durum, akım geçiren termoelement alanının kontakt yanının kimyasal etkileşime girmesini, birbirine temas halindeki malzemelerde küçük elektriksel kayıpları ve termoelementte çalışma esnasında daha düşük mekanik basınç (gerilim) değerlerinin meydana gelmesini engeller.

Alaşımların ötektik sınırlarının faz aralıklarının etkileşimlerinin fizikokimyasal doğasının ortaya çıkarılması ve yüksek güvenilirlikte, yarıiletken-ötektik sisteminde yüksek sıcaklık geçişlerinin yaratılabilmesi için çalışmalara devam edilecektir.

Termoelektrik, fiziksel, kimyasal, ısı özellikler, ötektik plaka yapısı, valans elektronlarının birleşme enerjisi analizleri bize ötektik maddelerin mekanik karışımlar olmadığını ve başlangıç bileşenleri ile karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun yeniden dağılımı olması gerektiğini göstermiştir.

Metal-ötektik-yarı iletken yapısında, düşük geçişli elektriksel direnç ve dayanıklı bağ yapısı elde edilmesini, parametrelere sabit sıcaklık limiti konulmasını ve servis süresinin artmasını sağlar.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alaşımlarına ait ötektik kristalleri elde etme teknolojisi geliştirilmiştir. Bu alaşımlara ait ötektik fazlarının makro yapılarına odaklanıldığında, düzenli oldukları görölmüştür.  $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ - ötektik alaşımlarında kararlı ve yüksek etkili geçiş bölgesi alaşım oluşturulması geliştirilmiştir.

950-1500 K sıcaklıklarında kristal elde edilmesi için iki-bölgeli kristal büyütme cihazı geliştirilmiştir.

Kristalizasyonda oluşan kütlelerin heterojenliği çalışmaları için, numune uzunluğu boyunca  $\alpha$  ve iletkenlik değerlerinin ölçümü gerçekleştirilmiştir.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bileşenleri stokiyometrik oranlarda alaşımlaştırıldığında, ortaya çıkan bu bileşikler aşağıda belirtilen kompozisyona sahip olmaktadır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [(Bi-40.065  $\pm$  0.015 %) / (Te-59.939  $\pm$  0.015%)]

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [(Bi-40,02  $\pm$  0,01 %) / (Se-59,98  $\pm$  0,01%)]

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [(Sb-40,4  $\pm$  0,05 %) / (Te-59,6  $\pm$  0,05%)]

Alaşımların stokiyometrisi ısı (ısı) iletkenliği numunenin mobilitesini etkilemektedir. Bu nedenle, Z'nin artırılarak bizmut tellür'ün ve katı çözeltisinin hazırlanmasında, her zaman bileşenlerinin hesaplanmış stokiyometrik miktarlarından belirli bir miktar daha fazla Te ilavesi yapılmaktadır.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alaşımı her zaman p-tipi iletkenlik göstermektedir.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ' de, aşırı Bi'un ara yüzler arasında yer aldığını ve her atom için 3 elektron verdiğinden dolayı önerilmelidir.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  her zaman n-tipi iletkenlik göstermektedir. [ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ] katı özeltisinin Se içeriği artışıyla oluşturulmasında, fazla Bi aşamalı olarak yapısal olmayan pozisyondan ara yüzlerdeki pozisyona dönüşüm yapar. Bu durumda, alaşım iletkenliği p-tipinden n-tipine dönüşür.

Yapılan deneysel çalışmalarda kesiti 8 mm ve (yükseklik) uzunluğu 250 mm olan kristal oluşum maddesi bulunan tüp, fırın içine koyulur ( $T= 1000\text{ K}$ ) ve ısıtma bölgesinden 1-4 cm/h hızında geçirilmektedir. Çapı 6-10 mm olan külçeler en büyük  $Z$  değerine sahip olduğu saptanmıştır. Daha büyük çaplarda,  $Z$  değeri, kristalizasyon oluşum yüzeyinin eğrilmesine ve külçenin heterojen olmasına yol açması yüzünden azalmaktadır. Daha küçük çaplarda (3 mm'den küçük) yüzey tabakasında hatalar ve gaz buharları içermekte, buda  $Z$  değerini etkilemektedir.

Yüksek verimde Bi-Te-Se (n-tipi) ve Sb-Te-Bi (p-tipi) tabanlı alaşım üretimi için yüksek saflıkta Bi-Sb-Te-Se bileşenleri kullanılmıştır. Bileşenler ilave saflaştırma işlemlerinden geçirilmiştir.

Üretilen alaşımların bileşenlerinin saflaştırma işlemlerinden sonra yüksek sıcaklıklarda kristal büyütme sisteminde vakumları alınmış üretimi gerçekleştirilmiş üretilen alaşımlardan batarya oluşturulmasına geçilmeden önce Diferansiyel Isıl Analiz-Termo Gravimetri (DTA-TG), X-ışınları Difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

DTA-TG analizleri sonucu üretilen on farklı numunenin sıcaklıkla enerji ve ağırlık değişimleri saptanmış, SEM görüntüleri ile alaşım oluşum kompozisyonları elementsel yer değiştirmeler tespit edilmiş ve XRD analizleri sonucu üretilen yeni alaşımların karakteristik pikleri ve bu piklere ait dalga boyları saptanmıştır.

Daha sonra alaşımların termoelektriksel ölçümleri yapılmış ve üretilen p-tipi [%75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +%25  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ] ve n-tipi [%96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  + %4 mol  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ] alaşımlarından termobatarya üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ölçümlerin sonucunda üretilen n ve p tipi yarıiletken alaşımlardan hazırlanan bataryanın termoelektriksel verimi hesaplanmıştır.

**p-tipi** [% 75 mol  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -%25 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ] :  $Z=(3,2-3,6).10^{-3}.K^{-1}$

**n-tipi** [%96 mol  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -%4 mol  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ] :  $Z=(3.0-3,4).10^{-3}.K^{-1}$



Üretilen termobataryanın maliyeti hesaplanmıştır. Sonuç olarak bir levha maliyeti yaklaşık 2\$'a üretilmiştir. Bu durumda toplam 350 lt'lik soğutucu maliyeti için gereken termobataryalar 20\$'a mal olacaktır.

Üretilen bataryanın soğutma verimi hesaplamaları için yapılan deneyler sonucunda en yüksek verime  $I=6\text{ A}$  ve  $V=3.3\text{ Volt}$  değerlerinde ulaşıldığı tespit edilmiştir. Hesaplanan  $\Delta T=35^{\circ}\text{C}$  değeri sonucu oda sıcaklığında ( $25^{\circ}\text{C}$ )  $-10^{\circ}\text{C}$ 'lik bir soğutma ortamı sağlanabileceği saptanmıştır.

Yapılan termoelektriksel ölçümler sonucunda bir bataryanın harcadığı toplam güç 20 W olarak hesaplanmıştır. Üretilen bir adet termoelektrik levha yaklaşık 35 lt'lik bir küçük çaplı soğutma ortamı sağlayabilmektedir. 350 lt'lik standart bir soğutucu üretebilmek için 200 W enerji harcayacaktır. Bu durumda çalışmaların ileri aşamasında yarıiletken alaşımların verimini yükseltebilmek için harcadığı güç üzerine çalışmalara devam edilmesi gerekmektedir.

Ayrıca alaşımların ötektik sınırlarının faz aralıklarının etkileşimlerinin fizikokimyasal doğasının ortaya çıkarılması ve yüksek güvenilirlikte, yarıiletken-ötektik sisteminde yüksek sıcaklık geçişlerinin yaratılabilmesi için çalışmalar sürdürülmelidir.

Sonuç olarak; bu yarıiletken alaşımların üretimi, ekonomi, çevre, enerji ve teknoloji açısından büyük avantajlar sağlayacak ve bu konuda yurtdışına bağımlılığımızı ortadan kaldıracaktır.

**KAYNAKLAR**

Arakawa Y. ve Hirayana Y. (2001), “Compound Semiconductors 2001”, Proceedings of the twenty-eighth International Symposium on Compound Semiconductors Held in Tokyo, October, 2001, Japan.

Bansal P. K. ve Martin A. (2000), “Comparative Study of Vapour Compression, Thermoelectric and Absorption Refrigerators” International Journal of Energy Research, 24:93-107.

Barnard, R.D. (1972), Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor&Francis Ltd., London.

Burford W.B. ve Verner G. (1965), Semiconductor Junctions and Devices, Mc-Graw Book Company, New York.

Cho K., Kim H. (2005), “Thermoelectric Properties of the flash-evaporated n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  thin films” Materials Letters, 59: 966–970.

Cuia H., Liu H., Lia X., Wang J., Han F., Zhang X., Boughtonb R.I. (2004), “Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Thermoelectric Nanosheets and Nanotubes Through Hydrothermal Co-Reduction Method”, Journal of Solid State Chemistry, , 177: 4001–4006.

Cafer, T. (2000), “Katihal Elektroniği”, YTÜ Vakfi Yayınları, İstanbul.

Eerden J.P. ve Bruinsma, O.S.L. (1995), “Science and Technology of Crystal Growth”, Lectures given at the 9 th International Summer School on Crystal Growth , June 1995, Netherlands.

Fornari, R. ve Paorici, C. (1998), “Theoretical and Technological Aspects of Crystal Growth”, Proceedings of the 10 th International Summer School on Crystal Growth , June 1998, Italy.

Givargizov E.I. ve Grinberg S.A.(1989), Growth Crystals, Bureau Interprises, New York.

Goldsmid, H.J. (1964), Thermoelectric Refrigeration, The International Cryogenics Monograph Series, New York.

Heikes R. ve Ure W. (1961), Thermoelectricity, Interscience Publishers, London.

Hong S., Chun B. (2003), “Microstructure and thermoelectric properties of n-type 95% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ –5% $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  alloy produced by rapid solidification and hot extrusion”, Materials Research Bulletin, 38 :599–608.

Huang M.J., Yen R.H., Wang A. (2005), “The Influence of the Thompson Effect on the Performance of a Thermoelectric Cooler”, International Journal of Heat and Mass Transfer, 48: 413–418.

Hwang C., Hyun D., Ha H. ve Oh T. S. (2001), “Effects of Excess Te on the Thermoelectric Properties of P-Type 25%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -75%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Single Crystal And Hot-Pressed Sinter”, Journal of Materials Science, 36:3291 – 3297.

- Im J., Ted K., Hartwig J., Sharp J. (2004), “ Microstructural refinement of cast p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  by equal channel angular extrusion”, *Acta Materialia*, 52: 49–55.
- Ji X.H., Zhao X.B., Zhang Y.H, Lu B.H. (2005), “Solvothermal synthesis and thermoelectric properties of lanthanum contained Bi–Te and Bi–Se–Te alloys”, *Materials Letters*, 59: 682– 685.
- Ji X.H., Zhao X.B., Zhang Y.H. (2005) , “ Synthesis and properties of rare earth containing  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based thermoelectric alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 387: 282–286.
- Jiang J., Chen L., Bai S., Yao Q. (2005), “Thermoelectric performance of p-type Bi–Sb–Te materials prepared by spark plasma sintering”, *Journal of Alloys and Compounds*, 390: 208–211.
- Jiang J., Chen L., Bai S., Yao , Q., (2005), “ Thermoelectric properties of textured p-type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  fabricated by spark plasma sintering” *Journal of Scripta Materialia* 52: 347–351.
- John V.B. (2001), *Mühendislik Malzemeleri*, Macmillan, İstanbul.
- Kim W.S. (1999), “Pt-Sb-Te Sistemleri için  $800^\circ\text{C}$ 'deki İzotermal Kısımlar”, *Journal Of Alloys and Compounds*, 56: 123-134.
- Kim S.S., Yamamoto S. ve Aizawa T. (2004), “Thermoelectric Properties of Anisotropy-Controlled P-Type Bi–Te–Sb System Via Bulk Mechanical Alloying and Shear Extrusion” *Journal of Alloys and Compounds*, 375: 107–113.
- Kitagawa H., Noguchi H., Kiyabu T., Itoh M., Noda Y., (2004), “Thermoelectric properties of Bi–Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65: 1223–1227.
- Kortla, M. ve Papanicolaou, N. (1999), *Atomistic Aspects of Epitaxial Growth*, Kluwer Academic Publishers, London.
- Kulbachinskii V.A. ve Kaminskii A.Yu. (2004), “Thermoelectric power and Shubnikov-de Haas effect in magnetic impurity-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272: 1991–1992.
- Kutasav, V.A. (1964), *Thermoelectric Properties of Semiconductors*, Bureau Interprises, New York.
- Mallik R. C. ve Das V.D. (2005), “Size- and Temperature-Dependent Thermoelectric and Electrical Properties of  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  Alloythin Films”, *Journal of Vacuum*, 77: 275–285.
- Nakagiri, Y. (1998), “Development of Film-shaped Thermoelectric Materials for Thermoelectric Modules”, *Journal of Applied Energy*, 59: 147-162.
- Ni H.L., Zhu T.J., Zhao X.B. (2005), “Thermoelectric Properties of Hydrothermally Synthesized and Hot Pressed N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Alloys With Different Contents of Te”, *Materials Science and Engineering B*, 117: 119–122.

Nuwayhid R.Y. ve Hamade R. (2005), “Design and Testing of a Locally Made Thermosyphonic Heat Sink For Stove- Thermoelectric Generators”, *Renewable Energy*, 30: 1101–1116.

Nuwayhid R. Y., Shihadeh A. ve Ghaddar N. (2005), “Development and Testing of a Domestic Woodstove Thermoelectric Generator With Natural Convection Cooling”, *Journal of Energy Conversion and Management*, 46: 1631–1643.

Qiu X. , Zhu J. , Pu L., Shi Y., Zheng Y. ve Chen H. (2004), “Size-controllable sonochemical synthesis of thermoelectric material of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanocrystals”, *Journal of Inorganic Chemistry Communications*, 7:319–321.

Özkol, N., (1999), *Uygulamalı Soğutma Tekniği*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Ankara.

Park K., Seo J.H., Cho D.C., Choi B.H., Lee H. (2002), “Toz Ekstrüzyon Yöntemi ile Üretilmiş Te İçerikli p-tipi Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> Termoelektrik Özellikleri”, *Materials Science and Engineering*, 98:119-127.

Pişkin M.B. (2001), *Yarı İletken Alaşımların Yapısal, Mikroyapısal ve Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sales, B. (1998), “*Novel of Thermoelectric Materials*”, Cambridge University Press, Cambridge.

Salzer, O. (1999), *Neorganik malzemeler*, Bureau Interprises, New York.

Scidone L., Diliberto S., Stein N., Boulanger C. and Lecuire J.M. (2005), “Electroless Method for Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Film Deposition”, *Journal of Materials Letters*, 59: 746– 748.

Shelimova L.E., Konstantinov P.P. (2001), “X-ışınları diffraction study and electrical and thermal transport properties of the GeTeBi Te homologous series compounds”, *Journal of Alloys and Compounds* 329: 50–62.

Smith R.A. (1978), *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge.

Stasova, R. (1972), “Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Yapısında Yarı İletken Termoelektrik Malzemeler”, Izanouka, Moskova.

Takeda M., Kuramitsu M., Yoshio M. (2004), “Anisotropic Seebeck coefficient in FeSi<sub>2</sub> single crystal”, *Journal of Thin Solid Films*, 461: 179– 181.

Tashtoush B., Tahat M. (2001), “Thermodynamic behaviour of an airconditioning system employing combined evaporative-water and air coolers” *Journal of Applied Energy*, 70: 305– 319.

Taterchenko, Y.A. (1994), *Shaped Crystal Growth*, Kluwer Academic Publishers, London.

Tyagi M.S. (1991), *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*, John Wiley & Sons, New York.

Watko, E. (1997), "MOCVD of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and Their Superlattice Structures for Thin - Film Thermoelectric Applications", *Journal of Crystal Growth*, 170: 817-821.

Yang J. , Aizawa T., Yamamoto A. , Ohta T. (2001), "Mekaniksel Ktle Alaşımlama- Sıcak Presleme Metoduyla Hazırlanmış p-tipi  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ 'lerin Termoelektrik zelliklerindeki Proses Parametrelerinin Etkileri", *Materials Chemistry and Physics*, 87: 45-49.

Yang, R .Gang C., Ravi K., Fleurial, J. (2005), "Transient cooling of thermoelectric coolers and its applications for microdevices"*Journal of Energy Conversion and Management* 46: 1407–1421.

Yonenaga I. , Akashi T., Goto T. (2001), "Thermal and electrical properties of Czochralski grown GeSi single crystals", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62:1313-1317.

Yu Y.P. ve Cardona M. (1998), *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Germany.

Zelitzk M., Pincu D. ve Edry I. (1989), "Thermoelectric Cooler/Heateft Controlled Crystal Oscillator" 43rd Annual Symposium On Frequency Control , 1989, Israel.

Zhou X., Deng Y., Nan C., Lin Y. (2003), " Transport properties of SnTe–Bi Te alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 352 :328–332.

Zishan H., Khan, M. Zulfequar, M., Ilyas, M. (2002), "Electrical and thermal properties of a-(Se -Te)(Se-Bi) alloys", *Journal of Current Applied Physics*, 2: 167–174.

Zou, H., Rowe, D.M., Williams, S.G.K. (2002), "Peltier effect in a co-evaporated Sb Te (P)-Bi Te (N) thin film thermocouple", *Journal of Thin Solid Films*, 408: 270–274.

## **INTERNET KAYNAKLARI**

[1] [www.coolworks.siniplenet.com/themtote](http://www.coolworks.siniplenet.com/themtote)

[2] [www.ferrotec-america.com](http://www.ferrotec-america.com)

[3] [www.kimyaevi.org](http://www.kimyaevi.org)

[4] [www.nanothermel.org/public\\_main.htm](http://www.nanothermel.org/public_main.htm)

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 13.07.1976

Doğum yeri İstanbul

Lise 1987-1994 Özel Kültür Lisesi

Lisans 1994-1998 Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalürji Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1998-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora 2000-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çalıştığı kurum(lar)**

1999- Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi