

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Bi₂ Te₃ ve Sb₂Te₃ İÇERİKLİ BİLEŞİKLERİN
YAPISAL, MİKROYAPISAL ve TERMoeLEKTRİK
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

106413

Metalurji Müh. Mehmet Burçin PIŞKIN

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

106413

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr.Jale GÜLEN

Doç.Dr. Ahmet Ererim :

Doç.Dr. Belma Özbek :

İstanbul, 2001

**T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLASYON MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. TERMOELEKTRİK MALZEMELER, TERMOELEMENTLERİN ENERJİ VE ISI PROSESLERİ (LİTERATÜR TARAMASI)	7
2.1 Termoelementlerde Oluşan Enerji Prosesleri	8
2.2 Termoelementlerin Maksimum Soğutma Özellikleri	9
2.3 Termoelementlerde Maksimum Sıcaklık Düşüşü	9
2.4 Termoelementlerden Oluşan Isı Prosesleri	11
2.5 Termoelektrojeneratörlerin Üretiminde Kullanılan Termoelementler	12
2.6 Termoelektrik Malzemeler ve Termoelementler	15
2.7 Bi_2Te_3 'ün Yapısı	16
2.7.1 Be_2Te_3 'ün kimyasal bağlarının incelenmesi	17
2.7.2 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 katı çözeltilerinin yapılarının incelenmesi	18
2.7.3 Bi_2Te_3 'de meydana gelen yapısal (düzensizlikler) hatalar ve ilave edilen karışımların etkisi	19
2.7.3.1 Noktasal hatalar	19
2.7.3.2 Düzlemler arası hatalar	19
2.7.4 Bi_2Te_3 ve onun katı çözeltilerinden alaşım oluşturulması	20
2.8 Halojenlerin Kristal Yapı Üzerindeki Etkileri	21
3. Bi VE Sb KATI ÇÖZELTİLERİN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ, DERİŞİM DÜZENSİZLİKLER VE MİKRO DÜZENSİZLİKLER	22
3.1 Üretim Teknolojisi	22
3.2 Malzeme Sentezi	22
3.3 Yapısal İçerik Açısından Düzensizlik	23
3.3.1 Mikrodüzensizlikler	24
4. Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 BİLEŞİKLERİ VE OLUŞTURDUKLARI KATI ÇÖZELTİLERİNİN ISIL VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİ HAFİF BETON BİLEŞENLERİ ve DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
4.1 Isıl Özellikler	26
4.2 Katı Çözeltilerin Isı İletkenliği	28
4.3 Termoelektrik Aktivite	30

5.	TERMoeLEKTRİK MALZEMELERİN SERTLİK ARTIRMA İŞLEMLERİ	32
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
6.1	Termoelektrik Özelliklerin İncelenmesi	33
6.2	Numunelerin Mikroyapılarının İncelenmesi	35
6.3	Numunelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	38
6.4	Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda İncelenmesi	41
6.5	Numunelerin X-Işınları Difraksiyonu Yöntemi ile İncelenmesi	48
6.6	DTA-TG Analiz Deneyleri	53
7.	SONUÇLAR	59
	KAYNAKLAR	61
	ÖZGEÇMİŞ	63



SİMGE LİSTESİ

α	Termoelektromotor kuvveti sabiti
σ	Elektroiletkenlik
Z	Termoelektrik verim
R	Direnç
Π	Pelte Sayısı = $V.K-1$,
q_0	Soğutma verimi
V	Volt
M	R/r
$\mathcal{H}$	Isı iletkenliği
v	Kristal büyüme hızı
Q_n	Pelte ısısı
I	Akım
Dt/dx	Sıcaklık gradyanı
TE	Termoelektro jenaratör
W_p	Isı direnci

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Maksimum termoelektrik veriminin tarihi gelişimi	3
Şekil 2.1 Termoelementi oluşturan kısımlar	8
Şekil 2.2 Basit bir termojeneratörün termoelementlerinin şeması	12
Şekil 2.3 Termoelektrik batarya	13
Şekil 2.4 Bi_2Te_3 kristal yapısı	17
Şekil 2.5 Bi_2Te_3 kristalinin tabakalı yapısı	18
Şekil 3.1 $\text{BiTe}_{2,7}\text{Se}_{0,6}$ alaşımının enine olan kesitteki düzensizlikler	25
Şekil 4.1 Tellür-Bizmut bileşiklerinin yatay ve dikey düzlem kesitlerinin ısı iletkenliği ile değişimi	27
Şekil 4.2 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3)$ kristal hücrenin 300 K ısı iletkenliği ile kimyasal içerik arasındaki değişim	28
Şekil 4.3 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3)$ kristal hücrenin 300 K 'de ısı iletkenliği ile kimyasal içerik arasındaki değişim	29
Şekil 4.4 n ve p tipi numunelerin $Z, T, \sigma, \alpha, \mathcal{H}$ değerlerinin sıcaklık ile değişimi	31
Şekil 6.1.a $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te}$ alaşımının ısı işleminden önce mikroyapısı (X500)	
Şekil 6.2 $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.2 \text{ Nd}$ alaşımının ısı işleminden önceki mikroyapısı (X500)	35
Şekil 6.3 $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.2 \text{ Nd}$ alaşımının ısı işleminden önceki mikroyapısı (X500)	36
Şekil 6.4.a $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.1 \text{ Nd}$ alaşımının ısı işleminden önceki mikroyapısı (X2000)	36
Şekil 6.4.b $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.1 \text{ Nd}$ alaşımının ısı işleminden önceki mikroyapısı (X2000)	37
Şekil 6.5 $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.2 \text{ Nd}$ alaşımının tavlama sonrası mikroyapısı (X500).....	38
Şekil 6.6 Bi_2Te_3 $\sigma=1000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)	40
Şekil 6.7 Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin kesit mikroyapısı (1000x)(düşük vakum)	42
Şekil 6.8 Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)	42

Şekil 6.9	Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)	43
Şekil 6.10	Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin yüzey mikroyapısı (500x)(yüksek vakum)	43
Şekil 6.11	%95 mol Bi_2Te_3 -%5 mol Bi_2Se_3 $\alpha = -175$ numunenin kesit mikroyapısı (350x)(düşük vakum)	43
Şekil 6.12	%95 mol Bi_2Te_3 -%5 mol Bi_2Se_3 $\alpha = -175$ numunenin kesit mikroyapısı (1000x)(düşük vakum)	44
Şekil 6.13	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ $\alpha = +200$ (monokristal), $\sigma = 950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesidi mikroyapısı (500x)(düşük vakum)	44
Şekil 6.14	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ $\alpha = +200$ (monokristal), $\sigma = 950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesidi mikroyapısı (1000x)(düşük vakum)	45
Şekil 6.15	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ $\alpha = +200$ (monokristal), $\sigma = 950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesidi mikroyapısı (350x)(düşük vakum)	45
Şekil 6.16	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ p-tipi numunenin kesit mikroyapısı (350x) (düşük vakum).....	46
Şekil 6.17	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ p-tipi numunenin kesit mikroyapısı (1000x) (düşük vakum)	46
Şekil 6.18	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ p-tipi numunenin kesit mikroyapısı (500x) (düşük vakum)	47
Şekil 6.19	Bi_2Te_3 ($\sigma = 1000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) numunesinin X-Ray Analizi	47
Şekil 6.20	p-tipi $[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ numunesinin X-Ray Analizi	48
Şekil 6.21	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ ($\alpha = +200$ (monokristal), $\sigma = 950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) numunesinin X-Ray Analizi	49
Şekil 6.22	n-tipi Bi_2Te_3 V/K ($\alpha = -205$) numunesinin X-Ray Analizi	50
Şekil 6.23	$[\% 95 \text{ mol } \text{Bi}_2\text{Te}_3 + \%5 \text{ mol } \text{Bi}_2\text{Se}_3]$ ($\alpha = -175$) numunesinin X-Ray Analizi	51
Şekil 6.24	Bi_2Te_3 $\sigma = 1000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ özellikteki numunenin DTA-TG eğrileri	52
Şekil 6.25	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ p-tipi numunenin DTA-TG eğrisi	56
Şekil 6.26	$[\%75\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \%25\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ $\alpha = +200$ (monokristal), $\sigma = 950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunesinin DTA-TG eğrisi	56
Şekil 6.27	Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin DTA-TG eğrileri	57
Şekil 6.28	%95 mol $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \%5$ mol Bi_2Se_3 $\alpha = -175$ numunenin DTA-TG eğrileri	58

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6.1 Farklı yapısal oranlarda oluşan alaşımların termoelektrik özellikleri.....	34
Çizelge 6.2 $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ alaşımlarının ısıtılma işlem öncesi ve sonrası mekanik sertlikleri.....	39
Çizelge 6.3 Bi_2Te_3 'nin ($\sigma = 1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) DTA verileri	53
Çizelge 6.4 p-tipi [%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3] alaşımının DTA verileri.....	54
Çizelge 6.5 [%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3]’nin ($\alpha=200$) DTA verileri	54
Çizelge 6.6 n-tipi Bi_2Te_3 ($\alpha=-205$)’nin DTA verileri	55
Çizelge 6.7 [%95 mol Bi_2Te_3 +%5 mol Bi_2Se_3] ($\alpha= -175$)’nin DTA verileri.....	55



ÖNSÖZ

Bu tezin bana verilmesinde katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Jale GÜLEN'e, tez çalışmam sırasında tecrübeleriyle bana yol gösteren, malzeme ve doküman temininde bana imkan sağlayan Sayın Prof.Dr. Kamil KAHRAMANOV'a, teorik ve pratik yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e ve Prof.Dr.Müzeyyen MARŞOĞLU'na, deneysel çalışmalarımın bir kısmının Şişecam A.Ş.' de yapılmasına imkan sağlayan Dr. Bülent ARMAN ve Dr. Eşref AYDIN'a, çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Prof. Dr. Tayyar CAFEROV'a, tez çalışmam süresince teorik ve pratik yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Emek MÖRÖYDOR'a, Arş.Gör. İffet ELBEYLİ'ye ve Arş.Gör.Tuğba KARAHAN'a, ayrıca hayatımın her döneminde ve tez çalışmam esnasında güvenlerini hiç eksik etmeyen bu günlerime ulaşabilmemde en büyük pay sahibi olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Bu çalışmada yarı iletken özellik taşıyan $[Bi_2Te_3]$ ve $[Bi_2Te_3-Sb_2Te_3]$ alaşımlarının üretim sonrası x-ray difraksiyonu ile yapıları incelenmiştir bunu takiben DTA-TG cihazından elde edilen eğrilerden gidilerek, alaşımların sıcaklık değişimi ile oluşan ekzotermik, endotermik reaksiyonlar, ağırlık artış ve azalışları belirlenmiştir numunenin SEM ile mikroyapıları hakkında bilgi edinilmiştir.

Alaşımların içine % 5 Te fazlalığı ve % 0.1 , % 0.2 oranlarda Nd ilavesi ile elde edilen yeni örnekleri mekanik ve elektrik özellikleri karşılaştırılarak sonuçlar tartışılmıştır.



ABSTRACT

In this study the structure of $[\text{Bi}_2\text{Te}_3]$ and $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3]$ alloys with semiconductivity properties were analyzed by X- diffraction method. Based on the curves obtained with DTA-TG the temperature dependent exothermic and endo thermic reactions of alloys and the resulting increase or decrease in weight was determined.

Knowledge on the microstructures of samples was obtained with SEM. The mechanical and electrical properties of new samples obtained by adding to alloys 5% in excess and 0.1%, 0.2% Nd were studied and the results were compared.



1.GİRİŞ

Günümüzde bir çok ülkede enerji krizini önlemek için yeni elektrik üretim kaynakları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.Birçok uzman, sabit parçaların kullanıldığı, ozon tabakasına zarar veren gazların kullanılmadığı ve bugünün kompresörlerinin yerini alabilecek bir sistemle; hem elektrik akımını hem de bu akımı materyaller arasından geçerken sistemin sıcaklığını değiştirebilecek daha uygun termoelektrik malzemelerin üretimi için çalışmalarını sürdürüyorlar.

Otuz yıl önce termoelektrik alanında yapılan çalışmalarda istenen başarı sağlanamamıştır.Bazı eleştirmenler bu alanın öldüğünü ifade etmişlerdir.Son zamanlarda ilginin daha çok çevre dostu buzdolaplarının üzerine yoğunlaşması,bu alanın canlanmasını sağlamıştır. Bununla birlikte on yıl boyunca materyal biliminde kaydedilen ilerlemeler bir çok kişiye yol göstermiştir.

Termoelektriğin yeniden doğuşu ile bu alanda çalışan araştırmacıların sayılarıda artmıştır.Bunlar materyallerin yeni sınıflarıyla ilgilenmişlerdir.Her ne kadar 1828’de termoelektrik alanında önemli yer alan materyallerin özellikleri açıklanabildiyse de büyük olay 1950’lerde ortaya çıkmıştır.Termoelektrik alanındaki çalışmalar yarı iletkenlerin gelişmesinde önemli bir yer tutmuştur. Bunun sebebidir termoelektrik materyallerin ve yarı iletkenlerin aynı karakteristik özelliklere sahip olmasıdır. Bu gelişme bilim adamlarının yeni materyaller konusunda umutlanmasına neden olmuştur. 1958’de ünlü bir bilim adamı termoelektrik bir materyalin sığa ya da soğığa karşı olan ilgisini %25’e ulaşabilirliğinin kuramsal olduğundan bahsedilmiştir.

Klasik buzdolaplarının çalışmasına benzer bir stratejiyi termoelektrik buzdolaplarının izlediğini ve ısının dışarıya verilmeyip bunun yerine termoelektrik cihazın genişleyip elektronlara basınç yaptığı ifade edilmiştir. Termoelektrik soğutucuların herbir birimi materyalin iki formundan meydana gelmiştir ve iki bölümü kapsar. Bu bölümlerden biri elektronca zenginken diğeri elektronca fakirdir. Bölümler iki bağıntı yeri oluşturarak sonlarda bağlanırlar. Olayın geçtiği yer bağlantı noktalarıdır. Şu şekilde olur ; akım devam ederken elektronlar, farklı elektron konsantrasyonlarına sahip materyaller arasında hareket ederek genleşme ve basınç meydana getirirler. Alt kısımda soğuma meydana gelirken,üst kısımda ısınma meydana gelir. Bizmut tellür pratik olarak kullanılmasına rağmen yinede 1960’ların ortalarına kadar önemli gelişmeler kaydedilmemiştir. Bu sebepten dolayı

laboratuar çalışmaları azaltılmıştır. Birçoğu termoelektriğin boş umutlarla şişirildiğini söylemiştir. Uzunca bir sure araştırmacıları teşvik edici bir hamle yapılamamıştır ve termoelektrik ile ilgili araştırmalar da otuz yıl boyunca bir durgunluk yaşamıştır.

En yüksek soğutma verimini, elektriği iyi ileten ama ısıyı zayıf ileten termoelektrikler sağlar. Termoelektrik alanda çalışan bilim adamları , ZT olarak adlandırılan maksimum termoelektrik verimi bulmuşlardır. Burada ısıdan elektrik üretmek için bir materyalin elektrik ve ısı iletkenliği bir arada kullanılır.

Bizmut tellür kırk yıl sonra bile termoelektrikte en gelişmiş materyal olarak yerini korumaktadır. Lyon'a göre standart buzdolaplarındaki kompresörlerin değişimini sağlayabilecek termoelektrik maddelerin maksimum termoelektrik verim 4 ve 5 alınır. Bir araba; motor gücünün 3 te 2 sini soğutma sistemi ile veya egzost vasıtası ile ısı olarak harcar. Yeni araçların üretiminde ısınn , kullanılabilir güce dönüştürülmesi yakıt verimini arttırır. San Fransisco'daki materyalleri araştırma toplantısında Donald T. Morelli otomobillerdeki termoelektrik sistemler için materyallerin ZT'lerinin en az iki olması gerektiğini vurgulamıştır. Araştırmacılar $ZT = 1$ 'in sınır olduğunu düşünerek ZT'yi uzunca bir sure geliştiremediler. Vinning bu doğru olsada ZT'nin herhangi bir teorik sınıra dayanmadığını ifade etmiştir. İdeal bir materyal, elektronları bir metal kadar iyi iletebilmeli , ısıyıda cam kadar iyi aktarabilmelidir. Bir başka elementin atomlarını kafes boşluklarına yerleştirmek materyallere camsı bir özellik katar. Kafes halindeki atomlar , ısı enerjisini taşıyan kristalin titreşimine engel olurlar. şimdiye kadar dünyada az bulunan lantan, neodinyum gibi metallerin bu konuda çok iyi olduğu görülmüştür. Bu metaller hem boşluklara sığabilecek kadar küçük hem de büyük titreşimleri absorblayacak kadar ağırdır. Termoelektrik veriminin tarihi gelişimi şekil 1.1'de verilmiştir.

Soğutma proseslerinde ve termoelektrojenaratör üretiminde **n** tipi termoelement için ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$), **p** tipi için ise ($\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$), katı çözeltilerden üretilmektedir.

Bu termoelementler, termoelektrojenaratörlerde 300-600 K, soğutucularda 250-350 K gibi sıcaklık aralıklarında kullanılmaktadır.

Yapılan son araştırmalarda 1-50 Watt gücünde ve 260-300 K soğutma aralığında termoelektrik soğutucularda çok iyi sonuçlar alınmıştır. Termoelektrik yöntemi ile 200-300 K gibi oldukça düşük sıcaklıklara inilmektedir, fakat güç 250 Watt'ı geçtiği zaman soğutma sisteminde düzensizlikler ortaya çıkmaktadır.

Isı enerjisi elektrik enerjisine, ayrıca elektrik enerjisi soğutma enerjisine dönüştürüldüğünde verim, yarı iletken termoelementlerin elektrik ve ısı özelliklerine bağlıdır.

Isı kaybını önlemek için termoelektromotor kuvveti sabiti (α) büyük, elektroiletkenliğin (σ) yüksek, ısıl iletkenliğin ise ($\mathcal{H}$) küçük olması gerekir.

Termoelektrik verim;

$$Z = (\alpha^2 \cdot \sigma) / \mathcal{H} \quad (1.1)$$

Üç parametre (α , σ , $\mathcal{H}$), elektrik yük konsantrasyonu, pozitif kütle m^+ miktarı ve dağılım mekanizmasının bir fonksiyonu olarak termoelementlerin özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Her sıcaklıkta, optimum elektrik yük konsantrasyonuna göre Z - max değeri bulunur. Kristal yapıya nötr karışımlar ilave edilerek $\mathcal{H}$ değeri azaltılır ve böylece Z -değeri yükselir. $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ **n** tipi ve $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ **p** tipi katı çözeltilerden elde edilen termoelementlerin Z değerleri yüksektir. Z değerini maksimuma ulaşmak için aşağıdaki hususları göz önüne almak gerekir.

1. Çalışma esasında kullanılan termoelementlerin kimyasal özelliklerinin değişmemesi, çalışan sıcaklıkta (özellikle termojeneratörlerde) düşük kimyasal aktivite göstermelidir.
2. Karışımların difizyon hızı düşük olmalıdır.
3. Termoelementlerin mekanik sertliği yeterince yüksek olmalıdır.
4. Isısal etkilere dayanıklı olmalıdır.

5. Yarı iletken metallerin düşük geçiş dirençleri olmalıdır.
6. Yarı iletken metallerin kimyasal stabilitesi yüksek olmalıdır.
7. Teknolojisi gelişmiş olmalıdır.

İstenilen özellikte termoelektrik malzemelerin üretimi oldukça zordur. Bunun için istenilen kalite ve kimyasal ve mekanik özellik taşıyan termoelementler istek üzerine tasarlanıp üretilir. Araştırmalarımızda yarı iletken olan $A_2^V B_3^{VI}$ bileşikler ve bunların katı çözeltileri incelenmiştir. Bu malzemelerde kullanılan çalışma aralığı 200 – 600 K'dır.

Katı çözeltilerin termoelektrik verimi ;

n tipi (%96 mol Bi_2Te_3 – %4 mol Bi_2Se_3) $CaCl_2$ katkısı ile

$$Z_{ort} = (2,8 - 3,2) \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$$

p tipi (%75 mol Sb_2Te_3 – %25 mol Bi_2Te_3) Se (% ~3) ve Te katkısı ile

$$Z_{ort} = (3 - 3,4) \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$$

Bu özellikte yüksek kaliteli alaşımlarının elde edilmesi karmaşık olmamakla beraber, sağlam ve tekdüze kristallerin elde edilmesinde bazı zorluklar çıkmaktadır. Önümüzde en önemli sorunlardan birisi yüksek kaliteli alaşımların mekanik özelliklerini (sertlik vb.) artırarak termoelektrik verimini (Z) düşürmeden üretimidir. Bi_2Te_3 bileşiğın düşük sertliğı, tetradimit gibi tabakalı yapısı ve tabakalar arasında Van der Wals bağları bulunmaktadır. Bu bileşiğın sertliğini artırmak, atom arası bağların kuvvetlendirilmesi için başka bileşikler ilave edilmesi gerekir. Bi_2Te_3 'nin tabakalı yapısından dolayı, kristalin yatay ve dikey düzlemlerinde (Z_{ort}) değerleri farklılık gösterir.

Kristal büyüme hızının artışı, erime ve kristalizasyon sınırlarında sıcaklık gradientinin azalması ile Z_{ort} , elektroiletkenlik ve ısı artışı **p** – tipi alaşımlarda azalmaktadır. Anizotrop Bi_2Te_3 kristalin özellikleri kristal tanelerin düzenli dağılım seviyesine bağlıdır. Yapının mikrodüzensizliğin incelenmesi için, spektral analiz yöntemleri, σ , α ve R (eriyik külçenin direnci) tayini ve röntgen yöntemleri ile belirlenir. Mikrodüzensizlikler eriyiğın soğutarak kristallenmesi esnasında oluşmaktadır. Burada farklı yönde ve boyutta düzensizlikler oluşmaktadır. Elektron mikroskop ile incelendiğinde mikrodüzensizlikler görülür. Daha küçük yapılarda ise ($1 \mu m$ az) mikroröntgen analiz yöntemleri kullanılmaktadır.

Bütün bu çalışmaların amacı düzgün yapıda Bi ve Sb içeren alaşımları (termoelektrik verimi $Z_{\text{ort}}=3.10^{-3} \text{ K}^{-1}$ den az olmamak) elde etmektir.

İstenilen özellikte yarı iletken alaşımlar elde edilerek aşağıdaki incelemelerin yapılması gerekir.

1. Nd ilavesi ile numunenin α , σ , $\mathcal{H}$ ve Z termoelektrik özelliklerini ölçerek belirlemek gerekir.
2. Numunenin elektron mikroskobu ile mikroyapısını incelemek.
3. Mekanik özelliklerini belirlemek.
4. Termik özelliklerini incelemek.

Neodyum ve başka nadir toprak elementler Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 yarı iletken alaşımlarının sertliğini artırmaktadır. Elektronmikroskop ile yapılan araştırmalar ile yapının mikrodüzensizliği incelenir. $1 \mu\text{m}$ 'nin altında olan düzensizlikler mikroröntgen spektral analiz ile belirlenir. Bütün bu incelemeler yüksek kaliteli alaşımların üretimi ve yeni teknolojilerin geliştirilmesine neden olmaktadır.

2. TERMoelekTRİK MALZEMELER, TERMoeLEMENTLERİN ENERJİ VE ISI PROSESLERİ (LİTERATÜR TARAMASI)

Enerji ve ısıtma proseslerinde kullanılan termoelektrik malzemeler, soğutma proseslerinde de çalışma düzeneği Pelte yöntemi üzerine kurulmuştur. Zebeka ve Thomson termoelektrik soğutma yöntemleriyle benzerlik göstererek, elektrik ve ısı enerjisinin dönüşümü üzerine kurulmuştur.

$$Q\pi = \pi.I.t \quad (2.1)$$

Pelte ısısı (Q_n), geçen akım miktarı ve zaman ile doğru orantılıdır, π - Pelte sabiti olup temasta olan malzemelerin özellikleri ve temas sıcaklığına bağlıdır.

Thomson yönteminde ise,

$$Q_T = \tau I (dT/dx) \quad (2.2)$$

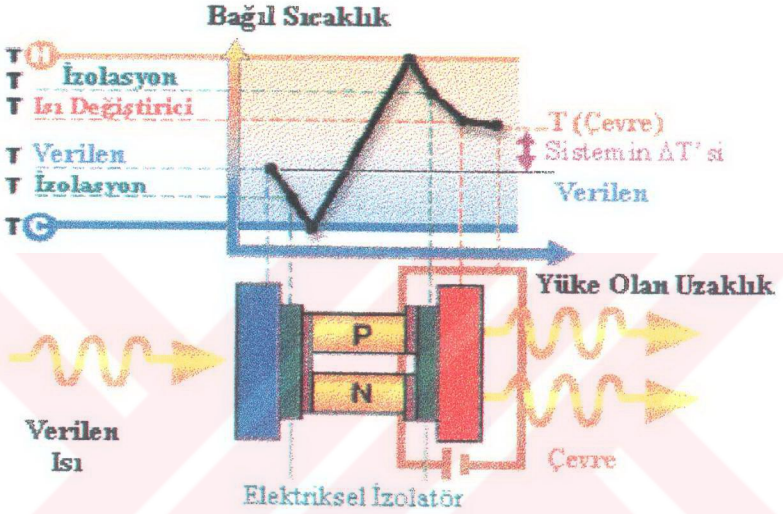
$\frac{dT}{dx}$ - sıcaklık gradienti

τ - Thomson katsayısı

İletken malzemenin Thomson ısısı Q_T , T sabiti elektrik akımının yönü ve sıcaklık gradienti ile doğru orantılıdır. Yukarıda sözü edilen üç termoelektrik yöntem (Zeebek, Pelte, Thomson) birbirine bağlı oldukları termodinamik kanunlarla da desteklenmektedir. Termoelektrik prosesleri genellikle geri döngülü olarak ortaya çıkar. Bazen ise ısı ileten ve ısı açığa çıkaran geri döngüsüz prosesler de oluşmaktadır. Son zamanlarda Pelte yöntemine göre, iletken metallerin yarı iletken **n** ve **p** tipi metallerin teması ile oluşan termoelektrik soğutmalı düzenekler kullanılmaktadır.

2.1 Termoelementlerde Oluşan Enerji Prosesleri

Bu bölümde termoelementlerin elektrik enerjisinin soğutma enerjisine dönüşümünü inceleyelim. Burada kullanılan termoelementler n ve p iki yarı iletken plakadan oluşmaktadır.



Şekil 2.1 Termoelementi oluşturan kısımlar (Thermoelectric Cooling America Co., 1998)

n ve p tipi yarı iletken plakaların iki ucu birleştirici iletken metal plakalarla bağlanarak termoelement oluşturulur. Bu termoelemente elektrik akımı verildiğinde (Şekil 2.1), 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. Isıyan 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 Thomson kuralını oluşturur. Her iki elektrik akım taşıyıcıları soğuk uçtan sıcak uca doğru hareket ederek

(Thomson) ısı bu plakalar tarafından tutulmaktadır. Termoelementlerin çalışmasında Pelte, Zeebek ve Thomson'ın termoelektrik kuralları yer almaktadır. Termoelektrik elementlerde geri dönüşümsüz proseslerin oluşumu, plakalardan ısı açığı çıkması ve ısının yönlendirilmesi sıcaklığın gradientine bağlıdır. Bu kurallar termoelektrik plakalardaki sıcaklık dağılımını, soğutma kabiliyetini ve diğer özelliklerini belirlemektedir. Sıcaklığı daha çok düşürmek için termoelementler bir batarya oluşturarak çalıştırılmaktadır.

2.2 Termoelementlerin Maksimum Soğutma Özellikleri

Maksimum soğutmaya ulaşmak için kullanılan elektrik akımı

$$I_{\max} = \frac{\alpha \cdot T_0}{R} \quad (2.3)$$

Soğutma verimi;

$$(q)_{\max} = \frac{\alpha^2}{R} \left(\frac{T_0^2}{2} - \frac{\Delta T}{Z} \right) \quad (2.4)$$

Burada z değeri;

$$Z = \alpha^2 / \mathcal{H}R \quad (2.5)$$

Z termoelektrik verim,

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \mathcal{H} \quad (2.6)$$

olarak da ifade edilebilir, σ elektroiletkenlik değeridir.

2.3 Termoelementlerde Maksimum Sıcaklık Düşüşü

Termoelementlerdeki sıcaklık düşüşü (ΔT), termoelementler içinde meydana gelen proseslerden çok onlara verilen ısı yükselmesine bağlıdır. Termoelementin soğuk metal plakasının ısısı ortam ısısından ne kadar az ise, sıcaklık düşüşü o kadar artmaktadır.

Başlangıç durumu $q_0 = 0$ dan başlayarak

Soğutma verimi

$$q_0 = \alpha \cdot I \cdot T_0 - \frac{1}{2} I^2 R - K \cdot \Delta T \quad (2.7)$$

$$K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ joule (Boltzmann sabiti)}$$

Sonuçta;

$$\Delta T = T - T_0 = (\alpha \cdot I \cdot T_0 - \frac{1}{2} I^2 R) K \quad (2.8)$$

Termoelementin soğutulmuş iletken metal plakasının sıcaklığı, maksimum soğutma sıcaklığı T_0 'a ulaştığında, diğer uçta bulunan sıcak iletken metal plakanın sıcaklığını bir termostat ile sabit tutulması gerekmektedir. Aksi taktirde sıcak iletken plakanın sıcaklığı değişip artarsa onunla beraber soğuk iletken plakanın sıcaklığı da artacaktır.

$T = \text{sabit ise}$

$$\Delta T = \Delta T_{\max}$$

Basit dönüşümlerde ise termoelementin maksimum sıcaklık düşüşü ise;

$$\Delta T_{\max} = 0,5 Z T_0^2 \min \quad (2.9)$$

(2.9) bağıntısı kullanılarak deneysel olarak Z değeri bulunur.

$$(T_0)_{\min} = T - \Delta T_{\max} \text{ ise} \quad (2.10)$$

O halde $\Delta T_{\max}$;

$$\Delta T_{\max} = (1 + ZT - \sqrt{1 + 2ZT}) / Z \quad (2.11)$$

Soğuk iletken plakanın maksimum soğutulmuş sıcaklığı ise

$$(T_o)_{\min} = (\sqrt{1 + 2ZT}) / Z \quad (2.12)$$

(2.10), (2.11) ve (2.12) bağıntılarında görüldüğü gibi sıcaklığın düşmesi ile termoelektrik soğutma hızla düşmektedir.

Deneysel olarak maksimum sıcaklık düşüşü aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

$$\Delta T = 0,5 \cdot Z \cdot T_o^2 \quad (2.13)$$

Soğutma verimi, T_o soğuk plakanın sıcaklığı değerleri ve maksimum enerji kapasiteleri ile ilgili bilgileri [Vayner, A., Loffe, A.F., Burstein, A.İ., Pokorniy, E.G.] gibi araştırmacıların çalışmalarında görülür

2.4 Termoelementlerden Oluşan Isı Prosesleri

Bu bölümde termoelementlerin sıcaklığa bağlı olarak iletken ve yarı iletken plakalarda oluşan ısı prosesleri incelenmektedir. Bunun için Z veya $\Delta T_{\max}$, ayrıca joule ve Pelte ısı, plakalar arasındaki bağıntı ve değişik işlem rejimlerinin etkisi incelenmektedir. Bu bağıntılar kullanılarak plakalardaki ortalama transfer sıcaklığı hassas olarak bulunur. Maksimum soğutma veriminden gidilerek ortalama sıcaklık hesaplanır.

$$\bar{T}_{\text{ort}} = \frac{(T + T_o)}{2} + \frac{1}{6} \Delta T_{\max} \quad (2.14)$$

Sıfır soğutma veriminde ise;

$$\bar{T}_{\text{ort}} = \frac{(T + T_o)}{2} + \frac{1}{6} \Delta T \quad (2.15)$$

Burada $\theta = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}}$ (2.16)

meydana gelen sıcaklık düşüşünü ifade etmektedir.

Bu formülü kullanarak termoelementlerin plakalarında oluşan ortalama sıcaklık değişimi bulunur.

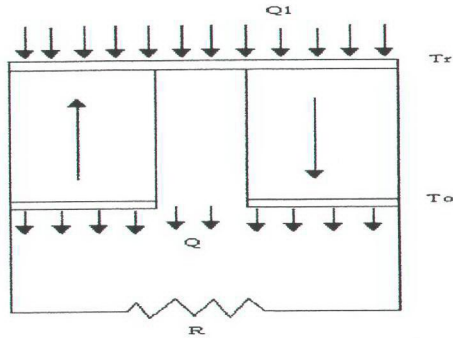
Unutmamak gerekir ki, $\Delta T_{\max}$ termoelementin soğuk iletken metal plakasının sıcaklığıdır. T_{ort} hesaplanmasında ise aşağıdaki bağıntı kullanılır.

$$\bar{T}_{\text{ort}} = \frac{(T + T_0)}{2} + \frac{I^2 R}{12K} \quad (2.17)$$

2.5 Termoelektrojeneratörlerin Üretiminde Kullanılan Termoelementler

Termoelektrojeneratörlerin oluşturulmasında ve geliştirilmesinde, termoelementlerin maksimum gücü veya maksimum iş verim rejimlerini bilmek gerekir. Bununla beraber ısı ileticilerinin özellikleri, ısı ve elektrik proseslerinin birbiri ile etkileri incelenmektedir.

Bu proste termoelementlerden geçen ısı akımı aynı anda termoelektrik akımı ile etkileşmektedir. İç dirence kapalı olan basit bir termoelektrojeneratör Şekil 2.2' de görülmektedir.



Şekil 2.2 Basit bir termojeneratörün termoelementlerinin şeması

Proses verimi;

$$M_{\max} = (R/T)_{\text{opt}} \quad (2.18)$$

$$M = \sqrt{1 + 1/2Z(T_{\text{sıcak}} - T_{\text{soğ}})} \quad (2.19)$$

Burada ($T_{\text{sıcak}}$, Z , $T_{\text{soğuk}}$ ve M) ölçülemeyen büyüklüklerdir.

$$\eta = ((T_{\text{sıcak}} - T_{\text{soğ}})/T_{\text{sıcak}}) * ((M - 1)/(M + T_{\text{soğ}}/T_{\text{sıcak}})) \quad (2.20)$$

Burada birinci çarpım oranı Carnot çevriminin verimini, ikincisi ise ısı iletiminin dönüşümsüz kaybı $\mathcal{H}$ ve joule ısını ifade etmektedir

$$Z = (\alpha^2 \sigma) / \mathcal{H} \quad (2.21)$$

Bu bağıntılardan gidilerek verim; soğuk ve sıcak plakaların sıcaklığına, yarı iletken plakaların Z sabitine ve termoelementlerin elektrik direncine bağlıdır.

$$\frac{R}{r} = M \quad (2.22)$$

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 (Drable, I. R; Goodmann, S. N.).

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

Farklı yarı iletken alaşımlar elde edilerek geniş sıcaklık aralıklarında çalışan TEJ 'ler üretilmiştir. Buna örnek olarak Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 alaşımları verilebilir (Buryak, A.A.).

97 termoelement birleştirilerek (p tipi) $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3]$ ve (n tipi) $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3]$ alaşımlardan oluşan termobataryalar üretilmiştir.

Termobataryanın konstruksiyon ve teknoloji özellikleri, çalışma sıcaklığı 600 K'i geçmeyecek şekilde yapılmalıdır. Termoelementin ısınan plakasının oksitlenmesini önlemek için yüzeyin özel bir emaye (koruyucu) ile kaplanması gerekir. Elektrik güç 5-6 watt, gerilim 3,5 volt verim ise %3,5-4 değerlerinde olmalıdır.

Son zamanlarda özel malzemeler kullanılarak elektrik gücü 12'den 100 watt'a verim ise %5'e ulaşmaktadır. Stratejik ve uzay çalışmalarında ise 500 watt gücü olan TEJ üretilmiştir.

2.6 Termoelektrik Malzemeler ve Termoelementler

Daha önce bahsedilen termoelektrik malzemelerin özelliklerini belirlemek için aşağıdaki parametreleri bilmek gerekir. Elektroiletkenlik yerine

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.23)$$

değerini koyarak,

ısı iletkenlik sabiti ve sonunda termoelektrik verim

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \mathcal{H} = \alpha^2 / \mathcal{H} \cdot \rho \quad (2.24)$$

bulunur.

Termoelektrik soğutuculardaki en önemli parametreler olarak ($X, \Delta T_{\max}$), termoelektrojeneratörlerde ise verim (η) olarak ortaya çıkmaktadır. Z 'nin özelliği ise termoelementin içinde bulunan her iki metal plakanın malzemesine bağlıdır.

Formüle görüldüğü gibi Z 'nin değeri yükseldikçe verim o kadar artar. Z 'yi oluşturan (α , σ ve $\mathcal{H}$) gibi büyüklükler, serbest elektrik akım taşıyıcıların (n) konsantrasyonlarına bağlıdır.

Son zamanlarda 600 K'den daha düşük sıcaklıklarda çalışan termoelektrik soğutucular ve TEJ'lerde $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3]$ ve $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3]$ katı çözeltiler kullanılmaktadır. Bunların

arasında Bi_2Te_3 diğerlerine göre daha çok çalışılmış ve araştırılmıştır. Bu bileşik oldukça etkin, kolayca mono kristallere dönüştürerek **n** ve **p** tipinin üretilmesi mümkündür. Bu malzemenin kristalografik özelliklerini bilmek çok önemlidir. Teknolojide bu verileri kullanarak yüksek kaliteli alaşımlar elde edilir.

2.7 Bi_2Te_3 'ün Yapısı

Bi_2Te_3 romboedrik sistemde kristallenen ve 3. boyuttaki grupların dağılımı

$$d_{3d}^s (R\bar{3}m) \quad (2.25)$$

$$a_R = 10.45 \text{ Å} \quad (2.26)$$

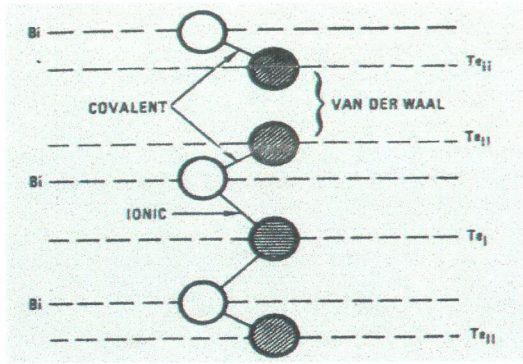
$$\alpha_R = 24^\circ 8' \quad (2.27)$$

Bazen Bi_2Te_3 romboedrik sisteminin yerine basit hekzagonal hücre kullanılmaktadır. Buradaki hücrenin a ve c parametreleri a_R ile α_R kullanılarak aşağıdaki formüller ortaya çıkmaktadır.

$$a = 2a_R \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2.28)$$

$$c = \sqrt{3} \cdot a_R (1 + 2 \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

Bi_2Te_3 yapısı 5'li tabakalar halinde olup, bu tabakalar birbirine paralel ve üçüncü eksene dik olarak (c ekseni hekzagonal kafeste) oluşmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Bi_2Te_3 kristal yapısı
(Sharples, George, Thompson, 1959)

Hekzagonal hücrede üç adet beşli tabaka bulunmaktadır. Her beşli tabaka, 3 basit tabakadan oluşmaktadır. Her tabakanın atomları düz hekzagonal hücre oluşturmaktadırlar. Tabakalar aşağıdaki sırayla dizilmektedir.



Her tabakadaki atom diğer tabakadaki atoma göre bir açı oluşturduğu için Bi merkezli üçgenler meydana gelmektedir. Bi_2Te_3 'ün tabaka yapısı incelendiğinde düzlem yapısı (0001) olduğu görülür. Bi_2Te_3 'ün yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir.

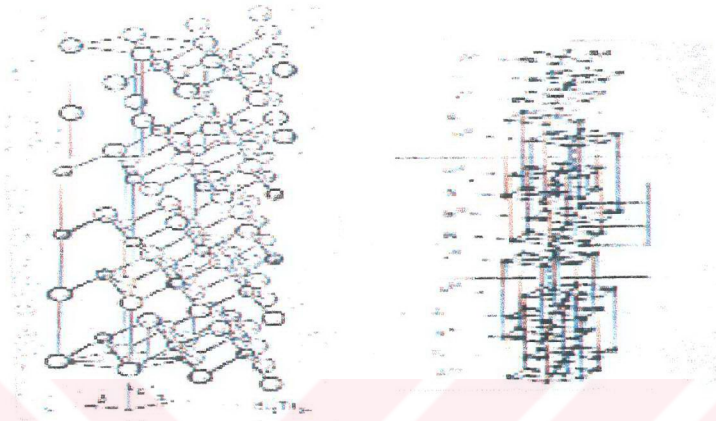
$\text{Te}^{(2)}$ atomunun yanında 6 komşu Bi atomu bulunmaktadır. Bunların 3'ü aynı düzlemde, $\text{Te}^{(1)}$ bir taraftan 3 Bi atomu ile, diğer taraftan 3 $\text{Te}^{(1)}$ atomu ile bağlanmaktadır. Böylece kristal hücrelerde Te atomlarının 2 farklı yerde bulunduğu görülmektedir.

Bi ise 3 komşu $\text{Te}^{(2)}$ ve 3 $\text{Te}^{(1)}$ atomu ile bağlanmıştır. Bi_2Te_3 alaşımının $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)} - 3.22 \text{ \AA}$, $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)} - 3.12 \text{ \AA}$, $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)} - 3.57 \text{ \AA}$ gibi açılar yapmaktadır. $\text{Te}^{(2)}$ atomu ise oktahedral şeklinde Bi atomları tarafından sarılmıştır.

2.7.1 Bi_2Te_3 'ün Kimyasal Bağlarının İncelenmesi

Her bir beşli tabaka arasındaki bağlar ile bu tabakalar içindeki bağlar farklıdır. $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$, $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$, $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ 'de Bi ve Te'un iyonik, kovalent ve Van der Waals bağları ile bağlandığı gözlenmiştir.

5'li tabakalar arasındaki mesafe çok fazladır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Bi_2Te_3 kristalinin tabakalı yapısı

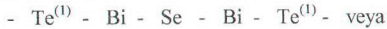
Bunun sonucunda $\text{Te}^{(1)}$ bağının oldukça zayıf olduğu, bunun da kristalin 0001 yüzeyinde kolayca ayrılmasına yol açtığı gözlenmiştir. Drable tarafından yapılan araştırmalarda, buradaki bağlara etkiyen Van der Waals kuvvetleri olduğunu ifade etmişlerdir. $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$ ve $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$ ise kovalent karakter taşıyan iyonik bağlardan oluşmuştur.

2.7.2 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ katı çözeltilerinin yapılarının incelenmesi

Bi_2Te_3 bileşiği, Bi_2Se_3 ve Sb_2Te_3 bileşikleriyle devamlı 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.



Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 katı çözeltilerinde Se atomu prensip olarak $\text{Te}^{(1)}$ yerine olduğu gibi $\text{Te}^{(2)}$ yerinde geçerek aşağıdaki yapılar oluşmaktadır.



$[Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3]$ ve $[Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3]$ gibi izomorf bileşiklerinden oluşan bu sistemler devamlı bir dizi katı çözeltiler oluşturmaktadır.

2.7.3 Bi_2Te_3 'de meydana gelen yapısal (düzensizlikler) hatalar ve ilave edilen karışımların etkisi

Elektrik akım taşıyıcılarının konstransyonu malzemenin içeriğine ve yapısal düzensizliklere bağlı olarak değişmektedir. Bu da ısı ve elektrik iletkenliğini etkilemektedir. Bi_2Te_3 bileşiklerinde meydana gelen yapısal düzensizlikler aşağıda sıralanmıştır:

2.7.3.1 Noktasal hatalar

Bi ve Te atomlarının bağları arasındaki kopmalar, anti yapısal hatalar (Bi atomlarının yerine Te atomlarının geçmesi ve tersi), Bi ve Te atomlarının yerine başka karışım atomlarının geçmesi, yapının başka atomlarla karışması ile daha karmaşık yapıların oluşması gibi noktasal hatalar (düzensizlikler) oluşabilir.

2.7.3.2 Düzlemler arası hatalar

Bi_2Te_3 bileşiklerinde, dislokasyonlar, tabakalar arasında konsantrasyon dağılım düzensizlikleri olarak ortaya çıkmaktadır. En önemlisi bu yapısal hatalar zaman ile alaşımların termoelektrik verim ve yapısal özelliklerini etkilemektedir. Stokiyometrik oranda Bi ve Te eritilerek **p** tipi termoelementi oluşturmaktadır. Bu bileşiğin elektrik akım taşıma kapasitesi yüksektir ($p \approx 10^{19} cm^{-3}$). Bi_2Te_3 içeriği aşağıda verilmiştir.

$$Bi_2Te_3 \begin{cases} Bi - 40,065 \pm 0,015 \\ Te - 59,939 \pm 0,015 \end{cases}$$

Bi_2Se_3 ve Sb_2Te_3 bileşiklerde de stokiyometrik sapmalar meydana gelmektedir. Stokiyometrik oranlarda yapılan eritmelerde bu bileşiklerin oranları aşağıda görülmektedir.

$$Bi_2Se_3 \begin{cases} Bi - 40,02 \pm 0,01 \\ Se - 59,98 \pm 0,01 \end{cases}$$

$$\text{Sb}_2\text{Te}_3 \begin{cases} \text{Sb} - 40,4 \pm 0,05 \\ \text{Te} - 59,96 \pm 0,05 \end{cases}$$

Genellikle bu bileşiklerde elektronegatif komponentlerin fazlalığı bulunmaktadır. Bu fazlalık yapının düzensizliğine yol açar ve oluşan hücrede yapısal hatalar oluşturur. Bu yapısal hatalar ısı iletim katsayısını etkilemektedir. Bundan dolayı Bi_2Te_3 'ün katı çözeltilerin üretiminde termoelektrik verimi (Z) büyötmek için stokiometrik orandan daha fazla Te ilave edilmelidir.

Sb_2Te_3 bileşiginde (Sb), Bi_2Te_3 bileşiginde ise (Bi) fazlalığı hücrede yapısal hatalar oluşturmaktadır. Sb_2Te_3 bileşikler her zaman p-tipi iletkenlik gösterirler.

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3]$ katı çözeltilerinde Sb_2Te_3 miktarı artırılırsa, daha önce Bi'un yerine, Sb'a bağı yapısal hatalar ortaya çıkmaktadır. Bi_2Se_3 bileşiginde ve bağlar arasında fazlalık olarak bulunan, Bi her atom için 3. elektron vermektedir. Bi_2Se_3 bileşigi her zaman n-tipi iletkenlik göstermektedir. $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ katı çözeltilerin oluşturulmasında Bi yerine Se fazlalığı ilave edildiğinde yapısal hatalar yer değıştireceğinden, alaşımların iletkenliği atom içinde p- tipinden , n-tipine dönüşecektir.

2.7.4 Bi_2Te_3 ve onun katı çözeltilerinden alaşım oluşturulması

Bu alaşımlardan üretilen termoelementlerin optimum elektrik iletkenlik konsantrasyonu 10^{19} cm^{-3} 'dür. Bu iletkenlik değere ulaşmak için alaşımlar içine Te veya Bi fazlalığı kullanılır, ayrıca n-tipi alaşım oluşturan ve (CdCl_2 veya SbCl_2) gibi halojenler ilave edilmektedir.

p – tipi ($\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$) termoelementlerin eldesi için alaşım içinde yaklaşık %3 Te fazlası ilave edilmektedir. Metalurjide elde edilen bu tip kristallerde ve tozlarda bazı kayıplar göz önünde tutulmalıdır.

1. Kristallenme esnasında, karışımların düzensiz dağılımı
2. Kristallenme esnasında, kristal hücre ve tabakalar sınırında oluşan tozların temizlenme sorunları. Temizlenme ancak elektromikroskopik yöntemle yapılabilir,buda oldukça zor bir yöntemdir.

2.8 Halojenlerin Kristal Yapı Üzerindeki Etkileri

Brom, iyod, klor ve onların halojenli bileşikleri [Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3] alaşımlarında kuvvetli etki gösterirler. Eritilerek alaşım içine ilave edilen halojen bileşikler yapının sertliğini ve termoelektrik aktivitesini artırır.

Halojen atomun orbitinde bulunan elektron sayısı, Te'un orbitine göre sayısal olarak daha fazla olduğundan elektronlarını akım alanında daha rahat verir. Bu elektron ile pozitif iyon arasındaki etkileşme, kuvvetli ortam polarizasyonunun sonucunda zayıftır. Bi_2Te_3 'ün içinde bulunan halojen atomları pratik olarak tamamen iyonlaşmıştır. Özellikle Bi ve Sb içeren alaşımların oluşmasında kullanılan nadir toprak elementler ilgi çekmektedir. Nadir toprak metalleri termoelektrik malzemelerin mukavemetini artırmaktadır.

[Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3] ve [Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3] katı çözeltilerinin termoelektrik ve mekanik özellikleri incelendiğinde, Samaryum, Neodyum, Sezyum ve Evropiyum gibi elementlerin etkileri ve çözünürlükleri hakkında önemli bilgiler verir.

3. Bi VE Sb KATI ÇÖZELTİLERİN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ, DERİŞİM DÜZENSİZLİKLER VE MİKRO DÜZENSİZLİKLER

3.1 Üretim Teknolojisi

Bi ve Sb katı çözeltilerinin üretimi iki farklı yöntemle yapılmaktadır:

1. Fiziksel araştırmalar için kullanılan monokristallerin laboratuvar ortamında üretimi (Bridjman, Çohralski yöntemi).
2. Polikristal plaka halinde termoelementlerin üretimi.

Termoelementlerin üretimi için elde edilen plakaların (Z) değeri büyük, homojen yapı ve üretim kapasitesi yüksek olması gerekir. Araştırmaların amacı, ürünlerin üretim kapasitesinin yükseltilmesidir. Ayrıca üretilen ve termoelement olarak kullanılacak alaşımlar yüksek kaliteli olmalıdır.

Bridjman yöntemi; eriyiklerin kristalisasyon sonucunda elde edilen monokristaller veya yönlendirilmiş polikristallerin, fiziksel özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır. Yönlendirilmiş kristallerin düzlemi, belirlenmiş eksene paralel olarak bulunmaktadır. Yönlendirilmiş polikristalin mono kristallerin elektrik (σ) ve ısı iletkenliği ($\mathcal{I}$) ile çakışmalıdır.

3.2 Malzeme Sentezi

Monokristal malzeme üretmek için, başlangıç komponentlerinden oluşan eriyik kuvars bir hücre içinde zamanla kristale dönüşmektedir (Bridgman yöntemi).

Çahrarski yönteminde ise malzeme ayrı bir hücrede sentez edilir. Hücreye $10^{-2} - 10^{-5}$ mm vakum uygulanır. Amaç üretilen malzeme üzerindeki etkisini engellemek için, ortamda bulunan oksijeni uzaklaştırmaktır. Elde edilen malzemenin elektrik yük konsantrasyonu 10^{18}cm^{-3} 'dir (Goltzman, B.M ve ark.).

Yetersiz vakum uygulandığında ve oksijen varlığında üretilen malzemede yapısal değişimler oluşur. Sentezden önce başlangıç komponentleri eritilerek adsorbladıkları gazların giderimi için eritiliyor. Sentezin tam olarak oluşması için hücre sıcaklığı 1000 K

olması gerekir. Sentezden yaklaşık 2 saat sonra üretilen malzeme yavaş yavaş fırından alınarak soğutulmaktadır. Elde edilen malzemeni serliğini artırmak için fırından çıkarılan ürün su içine daldırılarak tav edilir.

Bi_2Te_3 , içerikli termoelektrik malzeme, yönlendirilmiş kristallenme yöntemi veya toz halde üretilen malzemenin preslenmesiyle üretilmektedir. Yönlendirilmiş kristalizasyonda Z değeri, monokristallerin maksimum değerine ulaşmaktadır. Presleme sonucunda elde edilen ürünün Z değeri ise kristal tanecik değerinden daha az olduğu görülür. Kristallenme yatay ve dikey şeklinde bulunan eriyik hücrelerinde oluşmaktadır. Yatay kristalizasyon, dikey kristalizasyona göre daha çabuk oluşmaktadır ve üstünlükleri vardır. Kristal üretimi için yapılan kristalizasyon hücrenin çapı 8mm yüksekliği 250 mm olup, 1000 K sıcaklığındaki bir fırına yerleştirilir.

Isıtma hızı;

$$V = (1-4) \frac{\text{cm}}{\text{saat}} \quad (3.1)$$

6 – 8 mm çapında elde edilen külçenin Z değeri maksimuma ulaşmaktadır. Daha büyük çapta elde edilen külçelerde Z değeri azalmaktadır. Ayrıca kristalizasyon sınırında düzensiz yapı oluşmaktadır. Çapı 3 mm den küçük kristallerde ise yapısal hatalar ve gaz çıkışları meydana gelmektedir.

Toz yöntemi ile termoelementler olarak kullanılacak olan alaşım plakaları istenilen büyüklük ve şekilde üretmek mümkündür.

3.3 Yapısal İçerik Açısından Düzensizlik

Alaşımların kristallenmesi esnasında taban ve yüksekliklerine göre incelendiğinde bazı durumlarda mikrodüzensizlikler ortaya çıkmaktadır. Kristalin büyüme hızına ve alaşımların konveksiyonuna göre değişik bölgelerde yapı farklılığı ortaya çıkar. Bu da kristal merkezinden dış cıdarlarına doğru yapısal değişimi ile belirlenir. Mikrodüzensizlik enine ve boyuna göre kristalizasyon süresine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Kristallerde mikrodüzensizlik oluşmaması için yatay yarı çapının mümkün olduğu kadar yassı olması istenir. Bunu elde etmek için kristal kesiti ve kristal büyüme hızı azaltılır. Elde edilen

külçenin kimyasal yapısı, kristal yüzey ile temas halinde bulunan atmosfere geçen ve geri dönen uçucu komponentler ile denge halindedir.

Kristal hızının periyodik olarak değişimi kristalin düzensizliğini $100\ \mu\text{m}$ kadar çıkarmaktadır. Kristal büyüme hızının değişimi ($\approx V$), farklı kimyasal yapı içeren değişik tabakalar oluşturmaktadır. Büyüme hızının periyodik değişimi tabakalı yapı oluşturmaktadır. Difüzyonun uzaklaştırılması ile $1\ \mu\text{m}$ boyutunda mikrodüzensizlikler oluşmaktadır.

3.3.1 Mikrodüzensizlikler

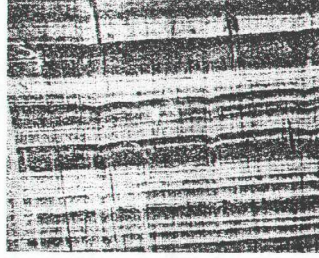
Farklı konsantrasyonlardaki eriyiklerin kristallenmesi esnasında mikrodüzensizlikler oluşmaktadır. Kristal külçe oluşmasında farklı Bi_2Te_3 eriyiklerinin soğutulması esnasında kristalizasyon sınırında mikrodüzensizlikler ortaya çıkmaktadır. Fazla Ti içeren Bi_2Te_3 eriyiklerin soğutulmasında kristal sınırında farklı stokiometrik oranlardan dolayı düzensizlikler görülmektedir.

$(\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3)$ gibi katı çözeltilerin kristallenmesi esnasında diğer ifadeyle $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ soğutulma ile beraber Bi_2Se_3 yapısında değişimler ortaya çıkmaktadır.

Mikroröntgen analizlere göre, $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ gibi çözeltilerin soğutulması esnasında birçok yapı düzensizlikler oluşur. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ yapısındaki katı çözeltilerin soğutma hızı $V = 5\ \text{mm/dak}$ ile yapılan soğutmalarda, % 10 mol Bi_2Se_3 içerik değişimi görülür (örneğin $V = 0,5\ \text{mm/dak}$ gibi daha düşük soğutma hızlarında). $V = 0,15\ \text{mm/dak}$ soğutma hızıyla yapılan kristalizasyonda Bi_2Se_3 miktarı $\pm 2\%$ mol geçmemektedir. Soğutma hızının değişimi ile oluşan mikrodüzensizlikler, karışımların mikrodüzensiz dağılımına ve elektrik akım taşıyıcıların konsantrasyon değişimine de neden olmaktadır. Alaşımların mikrodüzensizlik neticesinde, elektrik akım taşıyıcıların konsantrasyon değişimini belirlemek için kriter olarak α değerini alabiliriz. Örneğin $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ (%96 mol Bi_2Te_3 - % 4 mol Bi_2Se_3) alaşımında α değeri orta seviyelerde bulunur.

Gosgrove'un yaptığı çalışmalarda BiSbTe_3 'ün tabakalı yapısında düzensizlik olduğunu keşfetmiştir. Bu katı çözeltilerdeki mikrodüzensizlik, kristal yapının bazı bölgelerinde n tipi oluşumlara sebep olmaktadır. Stokiometrik oranların dışında fazla Te içeren katı çözeltilerin soğutulması esnasında yapıda farklılık (segregasyon) ortaya çıkmaktadır.

BiTeSb_3 katı çözeltilerinin düşük hızlardaki kristallenmesi esnasında kutupsal büyüme gibi mikrodüzensizlikler görülebilir. Buna örnek olarak Golzmann tarafından kristallendirilen ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$) katı çözeltilerin zıt kutuplarında düzensizlik görülmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 $\text{BiTe}_{2.7}\text{Se}_{0.6}$ alaşımının enine olan kesitteki düzensizlikler
(Venkatasubramanian ,1996)

Yarı iletkenlerin kristalizasyonu esnasında bir çok örnekte kutupsal düzensizlikler görülmektedir. Bu düzensizlikler kristalizasyon hız değişikliği ve alaşımların eldesinde uygulanan ısıtma hızı gücünün değişimi gibi durumlarda ortaya çıkmaktadır. $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ yapısında olan ve katı çözeltilerden elde edilen külçelerin kutupsal düzensizlikleri %15'e kadar çıkmaktadır. Bu düzensizlik yarı iletken metal plaka yüzeyindeki düzensizliğe göre oldukça düşüktür. Yapısal hatalar (düzensizlikler) içeren ortamlarda σ (elektroiletkenlik değeri) düzgün kristal yapıli ortamlara göre daha düşüktür. 1 mikrometreden küçük olan düzensizlikler erime sıcaklığına yakın ortadan kalkarken fakat, 10-100 μm arasında değişen düzensizliklerin giderimi için ise yüksek sıcaklıkta ısıli işlem uygulanmaktadır. Kristal büyüme hızı $V = 0,15 - 5 \text{ mm/dak}$ olduğunda oluşan yapısal düzensizlik Z değerini %20 azaltmaktadır. Bu da özellikle çok ince termoelement plakalarda ortaya çıkmaktadır.

4. Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Bi₂Se₃ BİLEŞİKLERİ VE OLUŞTURDUKLARI KATI ÇÖZELTİLERİNİN ISIL VE TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİ

4.1 Isıl Özellikler

Sözö edilen bileşikler ve bunların katı çözeltilerinin toplam ısı iletkenliğı $\mathcal{H}$ toplam kristal hücrenin ısı iletkenliğıne $\mathcal{H}_g$ ve serbest elektrik akım taşıyıcıları (elektronların) termoiletkenliğıne bağılıdır. Bu bileşikler, tabakalı yapılarından dolayı ısı iletkenlikleri kuvvetli anizotrop özellik gösterirler.

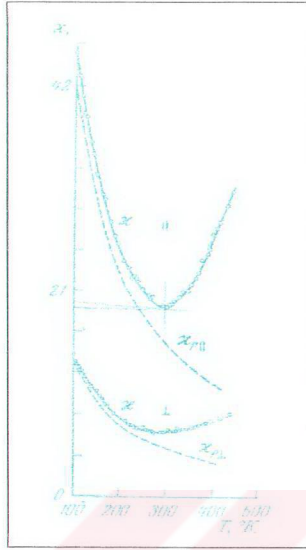
Monokristalin toplam ısı iletkenlik değeri;

$$\mathcal{H}_{top} = \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_{elektron} \quad (4.1)$$

Isı iletkenliğı ($\mathcal{H}_{top}$ ve $\mathcal{H}_p$) anizotropisi 100 – 400 K sıcaklık ile bağıntısı Şekil 4.1’de verilmiştir.

Bi₂Te₃ ‘ün $\mathcal{H}_p$ anizotropisi aşağıdaki oranla ifade edilir.

$\mathcal{H}_{p2}/\mathcal{H}_{p1}$ oranı 2 ile 3 arasında değişmektedir. Burada $\mathcal{H}_{p2}$ ve $\mathcal{H}_{p1}$ sırasıyla yatay ve dikey tabakalardaki ısı iletkenlik değeri (Salzer,O. Ve ark.). Yönlendirilmiş kristalizasyon ile elde edilen monokristal örneklerin oda sıcaklığındaki değeri $\mathcal{H}_{p2} = 14,5 \cdot 10^{-3}$ W/cm.K’dir (Goldsmid,N.J., Gurieva,E.A.).

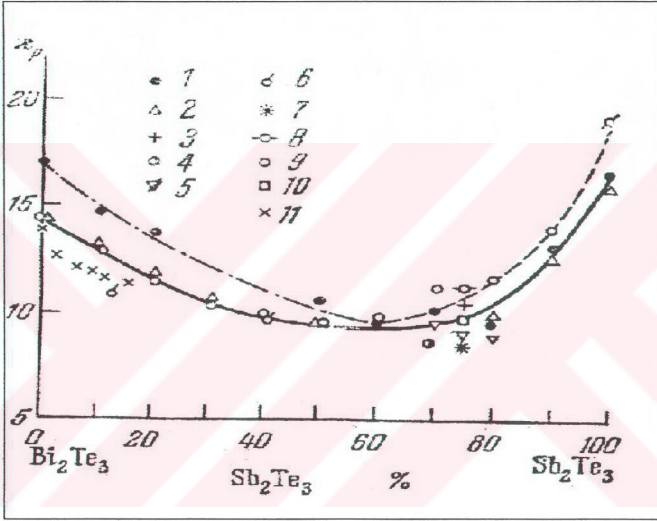


Şekil 4.1 Tellür-Bizmut bileşiklerinin yatay ve dikey düzlem kesitlerinin ısı iletkenliği ile değişimi (Salzer, O.1965).

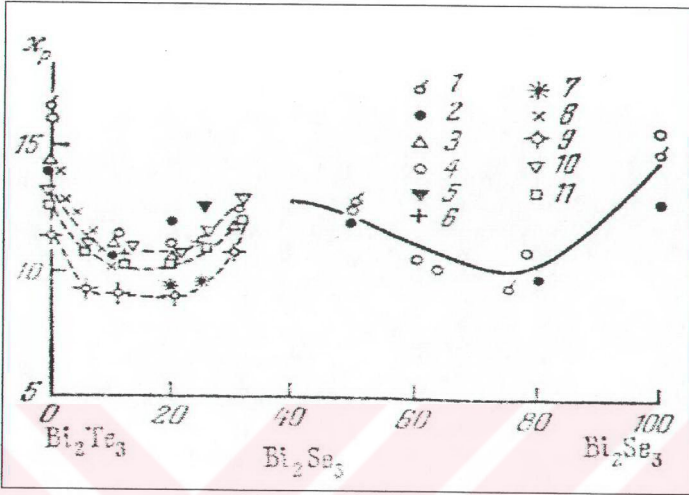
Şekil üzerinde görülen küçük noktalar χ_{toplam} deneysel sonuçları, kesik çizgili eğriler ise $\mathcal{H}_p$ ifade etmektedir. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi $\mathcal{H}_{\text{toplam}}$ ve $\mathcal{H}_{\text{toplam}}$ değerleri farklılık gösterirler. İlave edilen karışımlar $\mathcal{H}_e$ ve $\mathcal{H}_p$ değerlerini etkilemektedir. Bi_2Te_3 bileşiklerinde stokiometrik orandan farklı olarak Te ve Bi ilave edildiğinde $\mathcal{H}_{\text{toplam}}$ normal değerden sapma göstermektedir. Yapı içine ilave edilen halojenli bileşiklerde kristal yapıyı değiştirmektedir. Kükürt, Sb, Se ve Ga gibi bileşikler $\mathcal{H}_p$ değerini çok az etkilemektedir. Bi_2Te_3 bileşiklerinin statik dielektrik geçirgenlikleri yüksek olduğu bilinmektedir. $\epsilon_{ST} > 100$. Yüksek statikdielektrik geçirgenlik içeren malzemelerin χ_{te} değeri büyük değişim göstermektedir (Gorzmam, B.M. ve ark.). S, Sb, Se, Ga ve In gibi elementler içeren nötr karışımlar Te_2Bi_3 bileşiklerle etkisi incelenmiştir. Yapı içine giren karışımlar ve yer değiştiren farklı çaptaki atomların etkisiyle oluşan sert metallerde $\mathcal{H}_p$ değeri, yumuşak metallere göre daha fazla değişim göstermektedir.

4.2 Katı Çözeltilerin Isı İletkenliği

Yapılan bilimsel çalışmalar incelendiğinde, araştırmalar en fazla (Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3) ve (Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3) katı çözeltilerinin ısı iletkenliği üzerinde toplanmıştır. Termoelementlerin kimyasal içerik ile ısı iletkenliği arasındaki bağıntı şekil 4.1 ve 4.2 de verilmiştir (Golzman B.M. ve ark.).



Şekil 4.2 (Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3) kristal hücrenin 300 K ısı iletkenliği ile kimyasal içerik arasındaki değişim (Salzer, O. 1965)



Şekil 4.3 ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$) kristal hücrenin 300 K 'de ısı iletkenliği ile kimyasal içerik arasındaki değişim (Salzer, O. 1965)

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi %65-75 mol Sb_2Te_3 içeren kristal hücrenin ısı iletkenliği χ_g en düşük değeri vermektedir. Şekil 10'da ise ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$) katı çözeltilerinin Bi_2Se_3 mol sayısı %30-40 arasında olduğunda ısı iletkenlik değeri maksimuma ulaşmaktadır. Bu bölgedeki ısı iletkenliğinin artışı sistemde oluşan $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 'e bağlıdır. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) kristal hücrenin ısı iletkenliği ile ilgili deneysel olarak ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Bu bileşikler özelliklerinden dolayı yüksek kaliteli termoelektrik malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır. Bi_2Te_3 ve bunların katı çözeltileri olan $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$, her zaman aynı özellik taşıyıcılar. Kristal hücrenin ısı iletkenliği elektrik akım taşıyıcıların konsantrasyonuna bağlıdır. Bi_2Te_3 ve bunun katı çözeltilerinde anizotrop ısı iletkenliği ortaya çıkmaktadır. $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ ve $\text{Bi}_{2.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_3$ yapıdaki bileşiklerin;

$\mathcal{H}_{p2}/\mathcal{H}_{p1}$ oranı 2,2 - 2,3 arasında değişmektedir. Isı direncinin bağıntısı 80 ile 120 K sıcaklık aralığında katı çözeltilerin aşağıda verilmiştir.

$$W_p = AT + B = W_p^0 + \Delta W \quad (4.1)$$

burada;

$$W_p^O = I / \mathcal{H}_p = A \cdot T \quad (\text{saf numuneler için}) \quad (4.2)$$

W_p - ise karışım ve yapı düzensizliği içeren numuneler için

İlave edilen ΔW - sıcaklığa bağlı değildir. ΔW değeri ikinci komponentin içeriğine ve yapısına bağlıdır.

4.3 Termoelektrik Aktivite

Bi_2Se_3 bileşiği Bi_2Te_3 ve $(\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3)$ yapısına girerek ve yasak olan ΔE bölgede yayılarak ve kendi iletkenliğini baskı altında tutarak Z değeri artmaktadır. Bi_2Te_3 'ün kendi iletkenliği (σ sıcaklığa bağlı olarak artarken, $\mathcal{H}$ değeri de şiddetle büyümektedir.) 300 K'deki Z değeri %12-15 azalmaktadır. Bununla beraber Bi_2Te_3 'ün $n\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ geçişlerinde x değeri biraz küçüldüğünde $\mathcal{H}_p$ değeri şiddetle azalmaktadır.

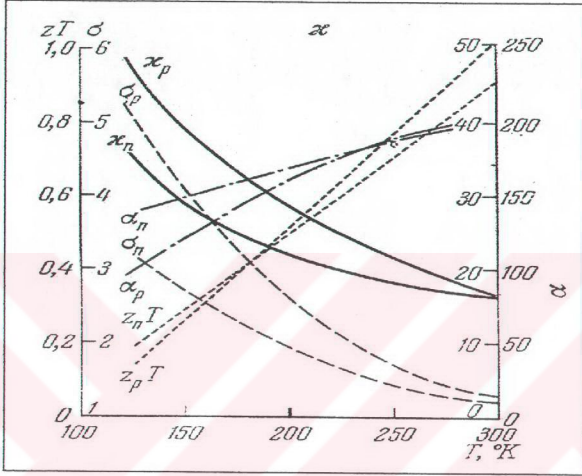
n tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ termoelementin normalde maksimum Z değeri $Z \approx (2,8-3) \times 10^{-3}$ 'le α değeri $185 \leq \alpha \leq 275 \text{ V/K}$, elektrik iletkenlik σ değeri ise $1400 \leq \sigma \leq 1500 \text{ (ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$ arasında değişmektedir. **n** ($\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$)'ün (Z) termoelektrik verimi **n**- $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ bileşiğinden daha düşüktür. 300 K sıcaklığında normal $\text{Bi}_{1.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Te}_3$ içine CuB_2 ilave edildiğinde $Z_{\max} \cdot T = 0,8$ gibi bir değer elde edilmiştir (Golzmann, B.M. ve ark.).

p tipi $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ bileşiğine ağırlıkça %2,5 Te fazlalığı ilavesiyle oluşan **p** tipi $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ termoelementin $Z_{\max} \cdot T \approx 0,9$ değerinde olduğu belirlenmiştir. Te fazlalığı alaşım içinde çözülme, ikinci bir gaz olarak ayrılmaktadır. Bu ikinci gaz kristalizasyon esnasında külçenin sonunda, tane içinde veya taneler arası sınırında oluşmaktadır. Bi ve Sb içeren alaşım monokristallerin fizikokimyasal etkileşimleri ile ilgili 1999 ve 2000 yıllarında iki çalışma dikkat çekmektedir.

Ivanov ve arkadaşları tarafından $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ katı çözeltilerinden elde edilen monokristallerin 100-700 K arasındaki termoelektrik özellikleri incelenmiştir.

Diğer araştırmada ise $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ bileşiğin Fe ile fizikokimyasal etkileşmesi incelenmiştir. Bu araştırmaya göre termobataryalarda kobalt yerine Fe kullanılmasında

daha yüksek sıcaklık ortamında çalışılabilir. Buda elektrik yükün iki katına, verimin de %40'a çıkmasına yol açar. Şekil 4.4'de Z , T , σ , $\mathcal{H}$ ve α değerlerinin sıcaklık değişimi ile bağıntıları verilmiştir.



Şekil 4.4 n ve p tipi numunelerin Z , T , σ , $\mathcal{H}$ değerlerinin sıcaklık ile değişimi. (Salzer, O. 1965)

Görüldüğü gibi p tipi alaşımlarda 300 K de Z maksimuma ulaşmaktadır, $T \leq 200$ K'de ise tam tersi olduğu görülmüştür. $\alpha_{optimum} > 220 \text{ V / K}$, $\sigma_{optimum} > 1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır.

Yapılan araştırmalarda, elde edilen numunelerin Z değeri $(3,8-4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ kadar çıkmaktadır (ABD patenti, no:3017693).

5. TERMoelektrİK MALZEMELERİN SERTLİK ARTTIRMA İŞLEMLERİ

Bu bölümde p tipi $[Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3]$ ve $[Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3]$ termoelementlerin mikroyapıları incelenerek, termoelektrik ve mekanik özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

Metal ve alaşımların sertliği atomlar arasındaki bağların özelliğine göre değişmektedir. Sertliğini artırmak için baskı bileşikler ilave edilerek atom arasındaki bağları kuvvetlendirmek gerekir. Bazı durumlarda kristal yapının sertliğini artırmak için yapısal düzensizlikler oluşturularak da elde edilir. Deneysel olarak bu alaşımların sertliğini artırmak için toz halindeki numunenin preslenmesi veya ortama başka bileşikler ilave edilerek kristal hücrenin yapısı değiştirilerek sertlik artırılır.

Daha önce yapılan araştırmalarda nadir toprak elementler 5. Gruptaki elementlere göre daha yüksek kimyasal aktiviteye sahip olduklarından bunlar, metalurjide ve yarı iletken alaşımlara ilave edildiğinde oluşan bileşiklerin sertlikleri artmaktadır. Yarı iletken malzeme üretimi esnasında numuneye nadir toprak elementlerin ilavesiyle oluşan bileşiklerin mekanik özellikleri incelenmiştir (Savitzkiy, E.M. ve Abdulsalamova, M.N.).

Nadir toprak elementlerin $\alpha_{0.2}Y_3$ tipinde ortaya çıkar. Bu bileşikler genellikle kübik sistemde kristallenir ve büyük miktarda yapısal boşluklar içermektedir. Metal hücresinde her 9.bağ serbest olduğu görünmektedir. Bunun sonucunda bu bileşiklerin kristal hücre ısı iletkenliği $\mathcal{H}_p$ düşük olduğu ve termoelektrik alaşımların $\mathcal{H}_p$ değerine yakındır.

n ve p tipi katı çözeltilerin içine değişik boyut ve özellik gösteren atomlardan oluşan bu bileşiklerin ilavesiyle elde edilen alaşımlarda kristal yapı ne kadar değişkenlik göstermekte ise $\mathcal{H}_p$ değeri, o kadar azalmaktadır.

Nadir toprak elementlerden en büyük atom çapı içeren La, Ce, Pr, ve Nd gibi elementler kullanılmaktadır. Bu elementler Bi ve Te bileşikleri içine ilave edilerek elde edilen alaşımların termoelektrik ve mekanik özelliklerinde artış olduğu görülmüştür.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmalarda $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ katı çözeltilerinden elde edilen alaşımlarının mikroyapıları, termoelektrik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu incelemeler esnasında $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ katı çözeltilerine % 4 Te karıştırılarak, daha sonra bu iki karışıma birde Nd ilave edilerek, üretilen alaşımların özellikleri incelenerek mukayese edilmiştir. Ayrıca bu alaşımlara 48 ve 96 saatlik sürelerde 10^{-3} mm vakum altında ve 600 K sıcaklıkta yapılan ısıtıl işlem sonucunda numunelerin termoelektrik ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bunu dışında Netzsch Marka STA 409, DTA VE TG analiz cihazında $10^\circ C/dakika$ ısıtma hızı ile differansiyel termal analiz ve termogravimetri eğrileri çizilerek, termo ısısal ve ağırlık değişimleri incelenmiştir.

Ayrıca numunelerin D/MAX –2000 Series Ridaku/X-Ray Difraksiyon Sistemi ile x-ışınları difraksiyonları çizilerek yapıların karakteristik pikleri elde edilmiştir.

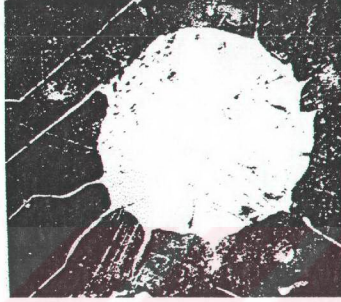
6.1. Termoelektrik Özelliklerin İncelenmesi

Çizelge 6.1 de görüldüğü gibi farklı yapısal oranlarda oluşan alaşımların termoelektrik özellikleri sıra halinde verilmiştir. Temel olarak inceleme ve araştırmalarda $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ alaşımı alınmıştır. İçine her devresinde farklı oranlarda Nd ilave edilerek oluşan alaşımın termoelektrik özellikleri teker teker incelenmiştir. Bazı numunelere ağırlıkça % 4 kadar Te fazlalığı ilave edilmiştir.

$Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ katı çözeltilere ilave edilen Nd elementi, oluşan alaşımın özelliklerini belirleyen önemli bir etkidir. Yapı içine % 4 Te fazlalığı ilave edildiğinde ise Nd etkisi azalmaktadır. Te fazlalığı içeren alaşımlarda Nd miktarını artırıldığında α ve σ değerlerinde düşmeler görülmektedir. $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ alaşımlarına Nd ilavesi ile ısı iletkenliği ($\mathcal{H}_0$) özellikle % 0,1 Nd içeren alaşımlarda azalmaktadır. Çizelge 6.1'e göre ($Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ + % 0,1 Nd + % 4 Te) alaşımının $Z = (3,4-3,5) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ dir. Alaşım içine % 0,1 den fazla Nd ilave edildiğinde $\alpha^2 \sigma / \mathcal{H}$ değerinin çarpım azalması, $\mathcal{H}$ değerine göre daha fazla olacağından Z değeri de azalacaktır. $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ (Te fazlalığı ve farklı oranlarda Nd içeren alaşımların ısıtıl işlem sonucu ölçülen termoelektrik özellikleri incelendiğinde α değeri büyüdüğü σ değeri ise küçüldüğü tesbit edilmiştir. α ve σ değerlerinin hızlı değişimi ısıtıl işleminin ilk saatlerinde meydana gelmektedir. ısıtıl işlem esnasında oluşan değişimler fazlalık Te'nin yapı içindeki çözülmesine bağlanabilir.

6.2 Numunelerin Mikroyapılarının İncelenmesi

% 4 Te fazlası içeren $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ yapıdaki alaşımlar seyreltik HNO_3 ile yapılan aşındırma sonucunda beyaz renkte ikinci bir faz ortaya çıkmaktadır. Yapı içinde oluşan ikinci beyaz faz, Nd içeren ve içermeyen alaşımlarda da görülmektedir (Şekil 6.1).



(a)



(b)

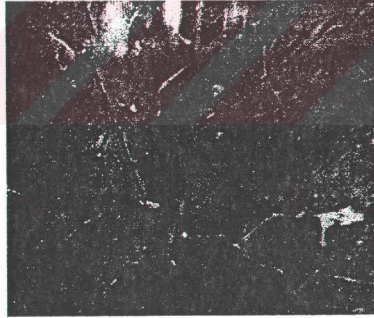
Şekil 6.1. a ve 6.1.b. $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ + % 4 Te alaşımlarının ısıtılma işleminden önce mikroyapısı (X500)

Neticede bu beyaz fazın ayrılması yapı içinde bulunan % 4 Te fazlalığına bağlı olduğu görülmektedir(Şekil 6.2).



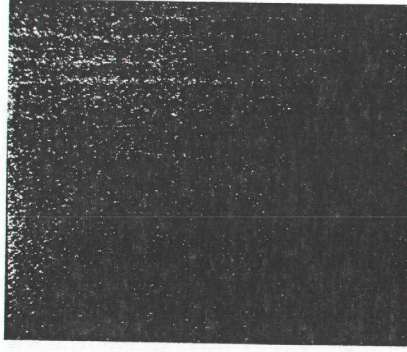
Şekil 6.2. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.2 \text{ Nd}$ alaşıımının ısıı işlemden önceki mikroyapısı (X500)

Zayıf HNO_3 ile aşındırma sonucu elde edilen numuneleri mikroskopta 500 kere büyütmede ince çubuk halinde oluşumlar görölmektedir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.2 \text{ Nd}$ alaşıımının ısıı işlemden önceki mikroyapısı (X500)

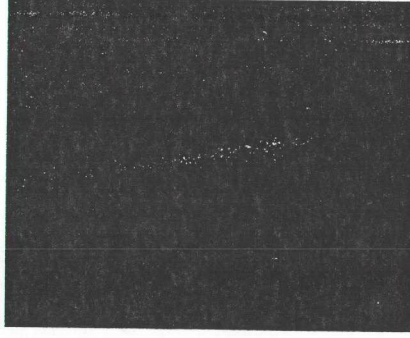
Bunların renkleri temel görüntüden daha koyu olduklarından tane arası sınırlar her zaman görölmeyebilir.



Şekil 6.4.a . $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \% 4 \text{ Te} + \% 0.1 \text{ Nd}$ alaşımlarının ısıtılma işleminden önceki mikroyapısı (X2000)

Şekil 6.4.a ise $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \% 0.1 \text{ mol Nd}$ içeren (Fe fazlalığı olmayan alaşımların mikrofotografisi incelendiğinde Nd'un ince ve dar şeritleri görülmektedir). $\% 0.1 \text{ Nd}$ içeren alaşımlarda bu ince ve dar şeritlerin uzunlukları $10 - 30 \mu\text{m}$ genişlikleri ise $1 - 2 \mu\text{m}$ 'dir. $\% 20 \text{ Nd}$ içeren alaşımlarda ise bu ölçümler $50 - 100 \mu\text{m}$ uzunluğunda ve $5 - 6 \mu\text{m}$ genişliğine kadar çıkmaktadır.

Neticede Nd içeren alaşımların α ve σ değerleri azalmakta, Nd miktarının $\% 0.1$ den ve daha fazla artması ile numunede çubuksu yapıda fazların oluşmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.4.b . $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$ + % 4 Te + %0.1 Nd alaşımlarının ısıtılma işleminden önceki mikroyapısı (X2000)

% 4 fazlı Te ve Nd içeren alaşım numunesinin 2000 kere büyütülmüş hali Şekil 6.4.b de görülmektedir.

6.3 Numunelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

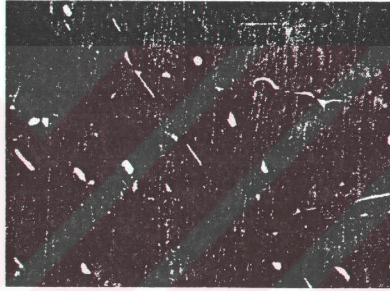
Çizelge 6.2' de $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$ alaşımlarının ısıtılma işlemi sonrası değişen mekanik dayanım değerleri verilmiştir. Kristallerin büyüme eksenine göre alaşım külçenin başlangıcı ortası ve sonundan 20 mm yükseklikte şerit şeklinde kesitler alınmıştır. bundan sonra bu şeritlerden $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ kesit alanı ve 5 mm yükseklikte numuneler hazırlanarak σ ve α değerleri ölçülmüştür (Çizelge 6.2).

İÇERİK	Isıl işlemsiz	Isıl işlem 48 saat ,600K	Isıl işlem 96 saat, 600K
	σ_{sistem} MPa	σ_{sistem} MPa	σ_{sistem} MPa
1. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$	20	24	
	24	30	
	30	35	
2. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.15\text{ Nd}$	43	42	
	46	47	
	48	48	
3. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.2\text{ Nd}$	40	41	
	42	44	
	46	48	
4. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%4\text{ Te}$	23	35	53
	30	46	68
	33	68	74
5. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.5\text{ Nd} + \%4\text{ Te}$	43	48	49
	53	58	60
	63	60	78
6. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.10\text{ Nd} + \%4\text{ Te}$	43	48	49
	53	58	60
	63	60	78
7. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.15\text{ Nd} + \%4\text{ Te}$	30	35	42
	48	43	54
	40	48	67
8. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.15\text{ Nd} + \%4\text{ Te}$ (tavlanmış)	50		
	54		
	64		
9. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.20\text{ Nd} + \%4\text{ Te}$	30	35	30
	46	43	45
	48	48	45
10. $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 + \%0.20\text{ Nd} + \%4\text{ Te}$ (tavlanmış)	30		
	48		
	47		

Çizelge 6.2 $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ alaşımlarının ısıtıl işlem öncesi ve sonrası mekanik sertlikleri

Tablo 6.2 de görüldüğü gibi bu örneklerin mekanik sertlikleri de ölçülmüştür. Her örnek için başlangıç, orta ve sonundan 3 ayrı sertlik ölçümü yapılmıştır. Başlangıçtan tepe noktasına gidilerek sertlik artmaktadır. Isıl işlem sonucunda bütün alaşımların σ_{sistem} değerleri artış göstermiştir. Alaşım içinde % 4 Te fazlalığı olsun yada olmasın % 0,15 Nd ilavesi ile σ değerleri artmaktadır. Nd oranını % 0,15 den % 2 'ye arttırdığımızda alaşım sertliklerinde bir azalma olduğu görülmektedir . Bunuda daha önce yapılan çalışmalar desteklemektedir(Strudel, Dis.L.).

Örneklerin su içinde yapılan tavlama sonucunda elde edilen veriler bunu kanıtlamaktadır. Tavlama sonucunda Te ve Nd içeren fazların ayrılmasıyla sertlik azalmaları görülmektedir.



Şekil 6.5 $Sb_{1,5}Bi_{0,5}Te_3$ + % 4 Te + %0.2 Nd alaışımının tavlama sonrası mikroyapısı (X500)

% 0,15 Nd içeren 7 nolu örnekte çubuk şeklinde oluşumlar (Şekil 6.5), % 0,2 Nd içeren 9 nolu numuneye göre daha az olduğu görülmektedir. 7 nolu alaşım numunesi ile aynı yapısal özellik taşıyan fakat farklı ısıl işleme tabi tutulan 8 nolu örneğin mekanik sertliğinin oldukça arttığı görülmektedir. 9 ve 10. numunelerde ise tavllanmış 10 nolu numune ile ısıl işlem görmüş 9 nolu numunenin σ_{sist} değerinde herhangi bir farklılık görülmemektedir.

% 4 Te fazlalığı ve % 0,15 Nd içeren tavllanmış 8 nolu numune ile % 0,05 - % 0,10 Nd içeren 5 ve 6 nolu örneklerde ısıl işlem sonrası σ_{sist} en yüksek değere ulaşmaktadır.

6.4 Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobunda İncelenmesi

Ayrım gücü olarak tanımlanan, iki noktayı birbirinden ayırt edebilme yeteneği, çeşitli optik sistemler için farklıdır. İnsan gözünün ayırım gücü, aralarında 2,5 cm mesafe olan iki noktayı 100 metreden ayrı ayrı görmeye yetecek kadardır. Dolayısıyla insan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarını merceklerle değiştirerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan cihazlar geliştirilmiştir. Elektron-optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış tarama elektron mikroskobu, (Scanning Electron Microscope-SEM) bu amaca hizmet eden cihazlardan biridir.

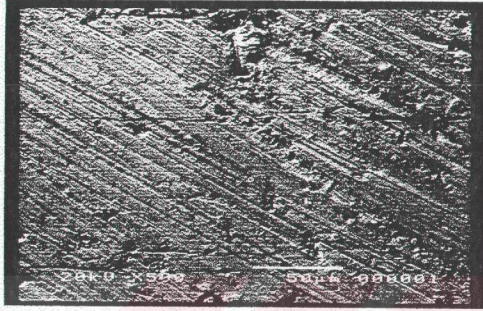
Taramalı elektron mikroskobu 4 bileşenden oluşur. Bunlar sırasıyla; kolon, numune odası, vakum pompa sistemi ve elektronik kontrol ve görüntü sistemidir.

Numune odasına numune yerleştirildikten sonra vakuma alınır. Daha sonra kolonun üst kısmında bulunan tungsten flamanı uygulanan voltaj farkının etkisi ile elektron üretimi başlar. Bu elektronlar kondansör objektif lenslerden geçerek bir demet halinde numune odasında bulunan numunenin yüzeyine çarparlar ve bu çarpma neticesinde numune ile etkileşime girerler. Bu elektronların şiddeti uygulanan voltaj farkının bir fonksiyonudur. Demet elektronları eğer enerjileri yeterli ise numune atomlarının yörüngesinde yer alan elektronlara çarparak bunları yerinden çıkarabilir. Çekirdeklere olan mesafesi nedeni ile en dış yörünge elektronlarını yerlerinden çıkarmak iç yörünge elektronlarına oranla daha kolaydır. Bu tür etkileşimler sonucu ortaya çıkan elektronlar çarpışmanın elastik olup olmamasına göre sınıflandırılmakta olup elastik çarpışmalar sonucunda serbest hale geçen elektronlara “ birincil elektronlar “ denirken elastik olmayan çarpışmalar sonucunda ortaya çıkan elektronlara ise “ ikincil elektronlar” denir.

Elektron mikroskobunun çalışma prensibi, beton numunelerini düşük vakum altında görüntülemek ve numunenin üzerine elektron püskürtme ile görüntü oluşturmaya açıktır. Vakuma alınmasının nedeni havadaki atomlarla etkileşiminin ve saçılmasının önlenmesidir.

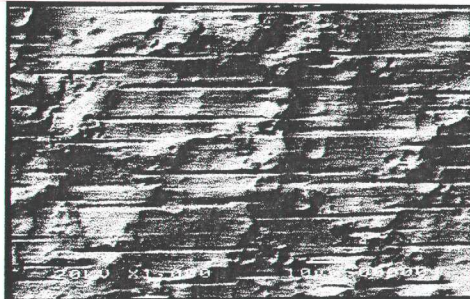
Numuneler alt girişe yerleştirildikten sonra filament kafaya yerleştirilerek mikroskop çalıştırılır. Göstergeden vakumun oluşması takip edilir. Ardından elektronlar püskürtülerek birinci monitörde ayarlamalarla numunelerin görüntüleri yansıtılır. Gerekli ayarlamalar ile istenilen görüntüler elde edildikten sonra ikinci monitöre görüntü aktarılır ve büyütme işlemleri burada gerçekleştirilir.

Bi_2Te_3 'ün Tarama Elektron Mikroskobunda (SEM) alınmış yüzeysel görüntüsü şekil 6.6 da görülmektedir. Yüzeyde şekillendirme sonucu oluşan izler görülmüyor.

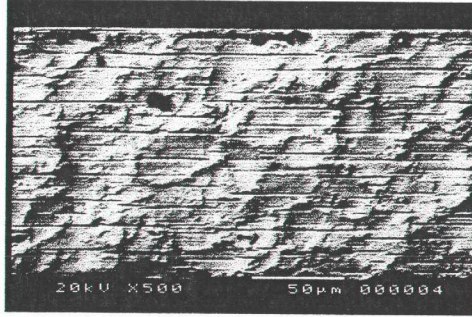


Şekil 6.6 Bi_2Te_3 $\sigma=1000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)

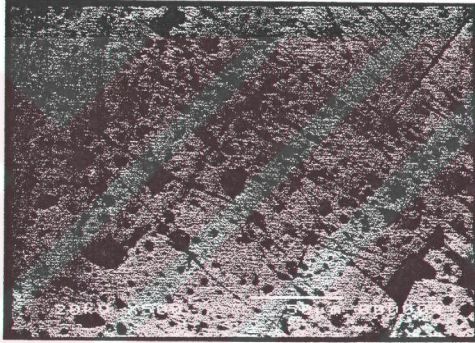
n tipi Bi_2Te_3 numunesinin şekil 6.7,6.8,6.9 ve 6.10 SEM'de alınmış mikrografi n tipinde yüzeydeki tanelerin irileştiği görülmektedir.



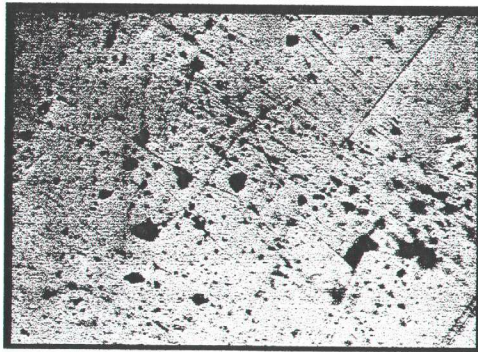
Şekil 6.7 Bi_2Te_3 $V/K \alpha = -205$ n-tipi numunenin kesit mikroyapısı (1000x)(düşük vakum)



Şekil 6.8 Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)

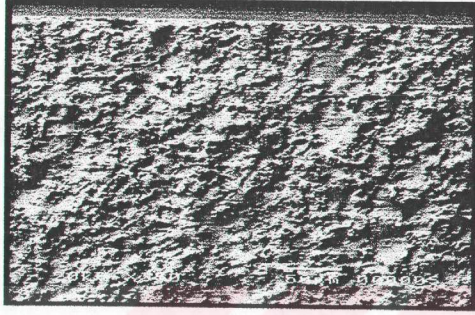


Şekil 6.9 Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)

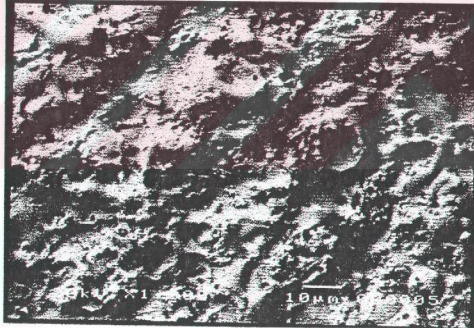


Şekil 6.10 Bi_2Te_3 V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunenin yüzey mikroyapısı (500x)(yüksek vakum)

%95 mol Bi_2Te_3 -%5 mol Bi_2Se_3 ' ün SEM ' de alınmış mikyografisi Şekil 6.11 ve 6.12 de görülmektedir. Bi_2Te_3 içine katılan Bi_2Se_3 taneleri k   ltt   m krografta görülmektedir.

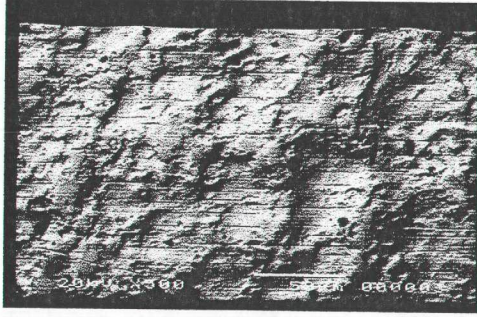


Şekil 6.11 %95 mol Bi_2Te_3 -%5 mol Bi_2Se_3 $\alpha = -175$ numunenin kesit mikroyapısı
(350x)(d Ő k vakum)

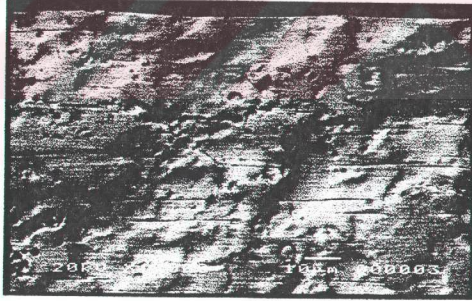


Şekil 6.12 %95 mol Bi_2Te_3 -%5 mol Bi_2Se_3 $\alpha = -175$ numunenin kesit mikroyapısı
(1000x)(düşük vakum)

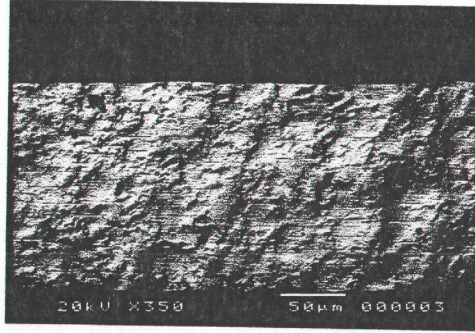
[%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] numunelerinin SEM görüntüleri şekil 6.13,6.14 ve 6.15'de görülmektedir.



Şekil 6.13 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] $\alpha=+200$ (monokristal), $\sigma=950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesit mikroyapısı (500x)(düşük vakum)

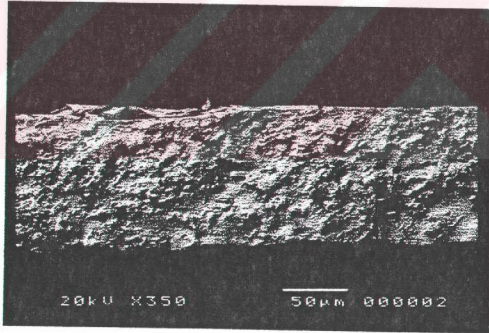


Şekil 6.14 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] $\alpha=+200$ (monokristal), $\sigma=950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesidi mikroyapısı (1000x)(düşük vakum)

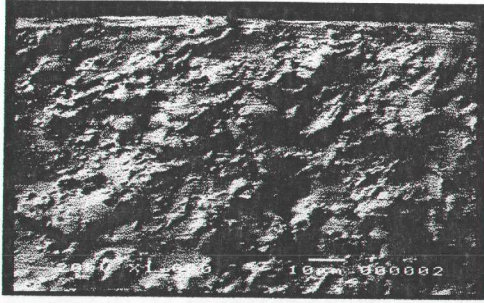


Şekil 6.15 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] $\alpha=+200$ (monokristal), $\sigma=950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunenin kesidi mikroyapısı (350x)(düşük vakum)

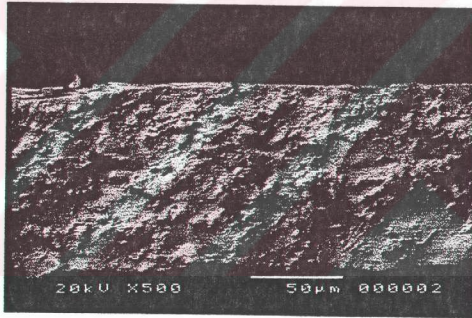
[%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] p-tipi numunenin SEM’de alınmış mikrografi şekil 6.16,6.17 ve 6.18’de görülmektedir. Mikrografta görüldüğü gibi monokristalden “p” tipine dönüşümde tanelerde küçülme gözükmemektedir.



Şekil 6.16 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] p-tipi numunenin kesit mikroyapısı (350x)
(düşük vakum)



Şekil 6.17 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] p-tipi numunenin kesit mikroyapısı (1000x)
(düşük vakum)

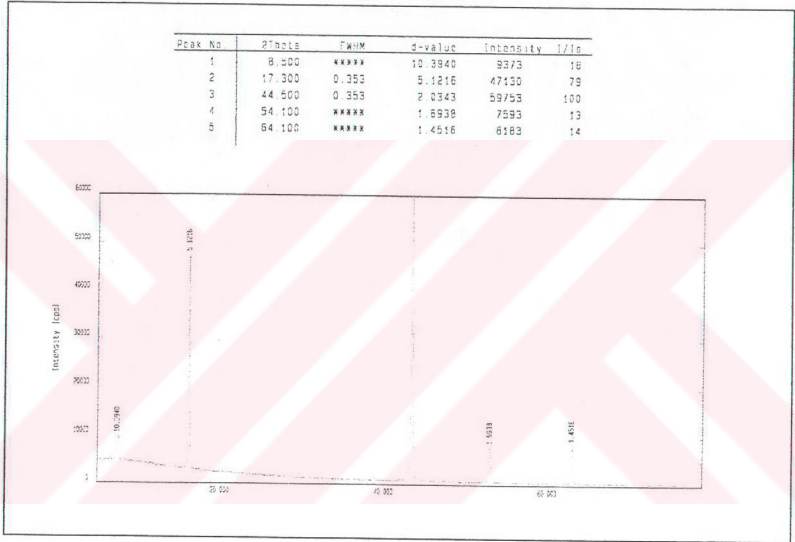


Şekil 6.18 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] p-tipi numunenin kesit mikroyapısı (500x)
(düşük vakum)

6.5 Numunelerin X-Işınları Difraksiyonu Yöntemi ile İncelenmesi

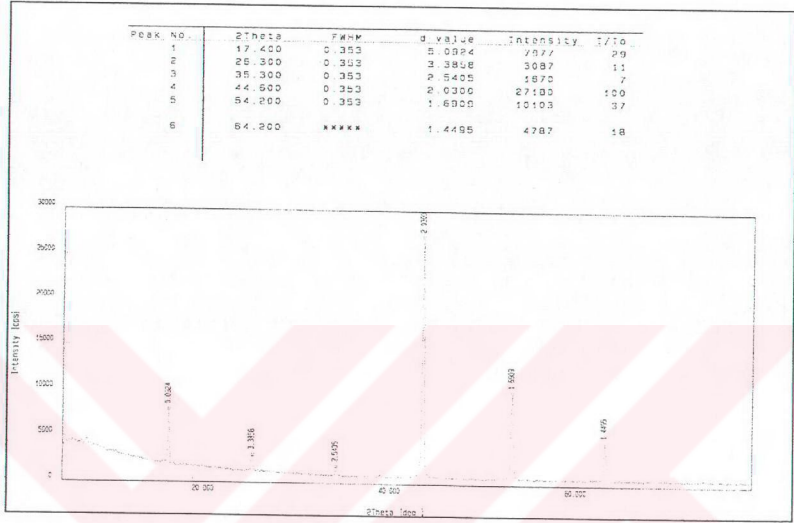
X-Işınları difraksiyon yöntemiyle incelenen numunelerinin difraksiyonları sırasıyla Şekil 6.19,6.20,6.21,6.22 ve 6.23'de verilmiştir.

Bi_2Te_3 ($\alpha = 1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) numunesinin X ışını difraksiyonunda beş pik ortaya çıkmıştır. 2.034 değerinde intensitesi en büyük 5.1016'da ise ikinci pik değerleri daha küçüktür.



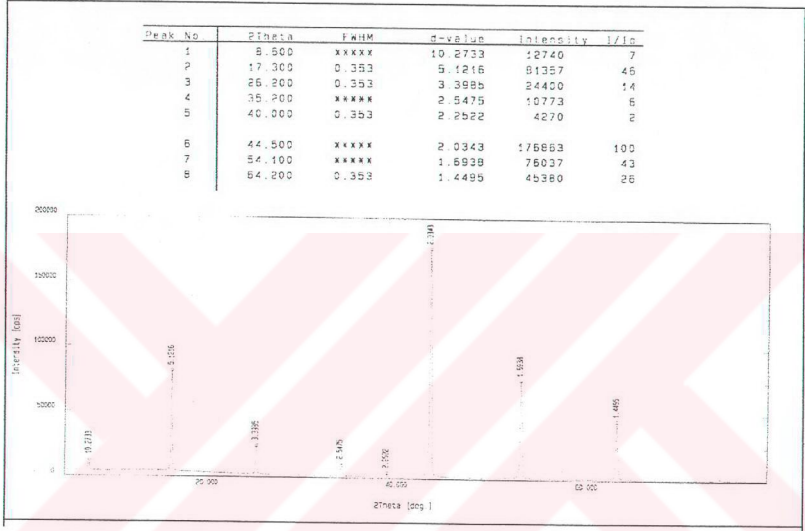
Şekil 6.19 Bi_2Te_3 ($\sigma=1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) numunesinin X-Ray Analizi

p-tipi [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] numunesinin X ışınları difraksiyonu incelendiğinde [%75 mol Sb₂Te₃+%25 mol Bi₂Te₃] ($\alpha = 200 \mu\text{V/K}$, $\sigma = 950 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) monokristal numunele benzerlik göstermektedir. Yalnızca 10.2733 değeriindeki pik yoktur.



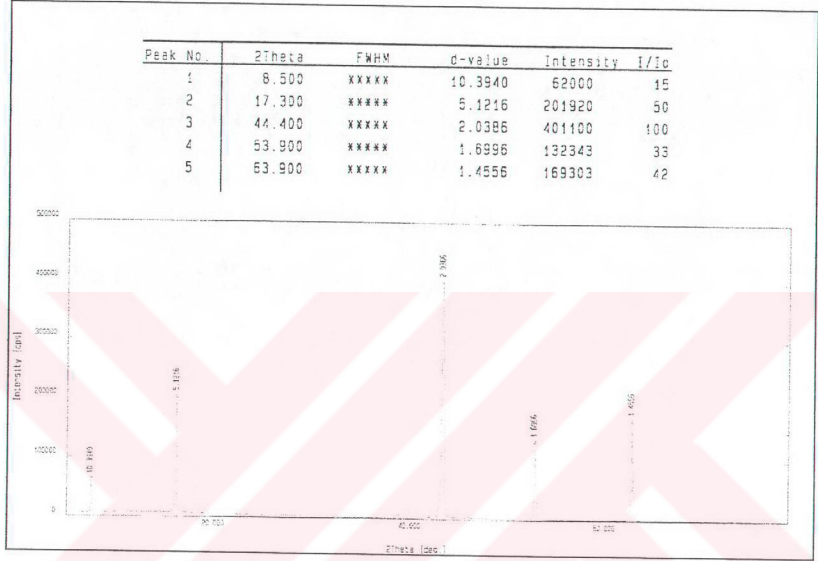
Şekil 6.20 p-tipi [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] numunesinin X-Ray Analizi

[%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3] ($\alpha=200 \mu\text{V/K}$, $\sigma=950 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) monokristal örneğin X ışınları difraksiyonunda daha önce incelediğimiz Bi_2Te_3 numunesinde de görülen 1.44, 1.69, 2.034, 5.12 ve 10.27'deki piklerin yanında iki küçük pik daha ortaya çıkmıştır (2.54 ve 3.39). Bu son iki pik Sb_2Te_3 bileşiğinin yapısından meydana geldiği düşünülmektedir.



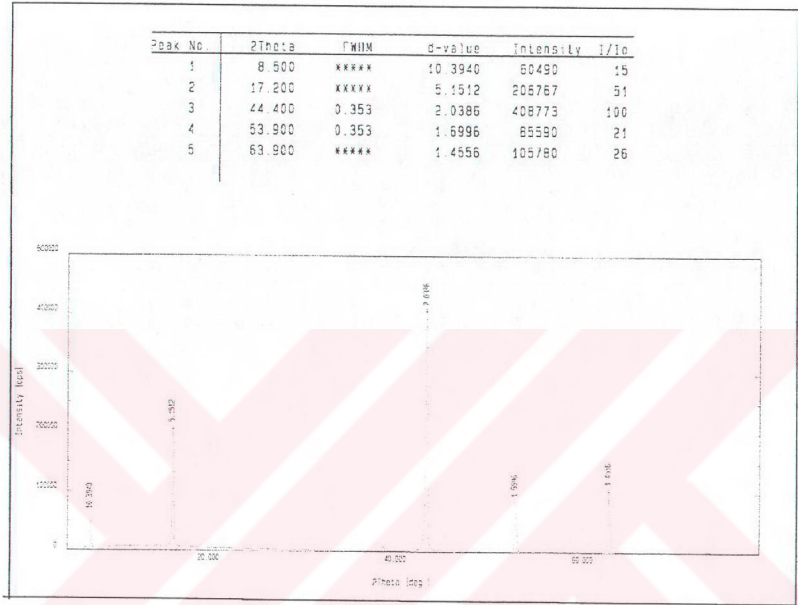
Şekil 6.21 [%75 Sb_2Te_3 +%25 Bi_2Te_3] ($\alpha=200(\text{monokristal})$, $\sigma=950 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) numunesinin X-Ray Analizi

n-tipi Bi_2Te_3 ($\alpha = -205 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'nin X ışınları difraksiyonu daha önce incelediğimiz Bi_2Te_3 ($\alpha = 1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) numunesi ile benzerlik taşımaktadır. Yalnız 1.546'lık pik daha büyük ve çift tepeli ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6.22 n-tipi Bi_2Te_3 V/K ($\alpha = -205$) numunesinin X-Ray Analizi

[%95 mol Bi_2Te_3 + %5 mol Bi_2Se_3] ($\alpha = -175$) bileşiğinde X ışınları difraksiyonu ise Bi_2Te_3 'nin difraksiyonu ile aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 6.23 [% 95 mol Bi_2Te_3 + %5 mol Bi_2Se_3] ($\alpha = -175$) numunesinin X-Ray Analizi

6.6 DTA-TG Analiz Deneyleri

DTA-TG analizleri, Netzsch marka termal analiz cihazı kullanılarak, hava atmosferinde ve 10°C/dak. ısıtma hızında yapılmıştır. Yaklaşık 20 mg. alınan alaşım numuneleri, 25°C sıcaklıktan 1360°C sıcaklığa çıkılarak hava ortamında oksidasyona uğrattılmış ve bu süreç içerisinde termal davranışları incelenmiştir.

Bi_2Te_3 ($\sigma = 1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) özelliği taşıyan alaşımının, DTA ve TG eğrisi incelendiğinde, dört ekzotermik ve bir endotermik pikin olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.24). Sıcaklığın değişimiyle oluşan bu pikler, numunenin yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin bir ifadesidir. Bi_2Te_3 numunenin DTA sonuçları çizelge 6.3'de verilmektedir.

Çizelge 6.3 Bi_2Te_3 'ün ($\sigma = 1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) DTA verileri

Pikler	Reaksiyon tipi	Pik aralığı	Maks. pik noktası
Pik 1	Ekzotermik	$40^{\circ}\text{C} - 360^{\circ}\text{C}$	220°C
Pik 2	Ekzotermik	$360^{\circ}\text{C} - 540^{\circ}\text{C}$	450°C
Pik 3	Endotermik	$540^{\circ}\text{C} - 605^{\circ}\text{C}$	565°C
Pik 4	Ekzotermik	$840^{\circ}\text{C} - 920^{\circ}\text{C}$	880°C
Pik 5	Ekzotermik	$920^{\circ}\text{C} - 1360^{\circ}\text{C}$	1220°C

Termogravimetri eğrisi incelendiğinde 880°C 'ye kadar numunenin ağırlığındaki artış %20 olarak gözlenmektedir. 880°C de ise numune, oksidasyona bağlı olarak %7.27'lik ani artış göstermiştir. Sonuç olarak bu sıcaklıkta numunenin kütlesindeki toplam artış % 27.27'dir. Bu sıcaklıktan sonra ise % 63.63 oranında bir ağırlık azalması gözlenmiştir ki bu durum alaşım içerisindeki alaşımın buharlaşmasından kaynaklanmaktadır ve son sıcaklık olan 1360°C 'ye kadar devam etmektedir.

[%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3] p-tipi alaşımının DTA-TG eğrisi incelendiğinde dört ekzotermik ve bir endotermik pikin ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.25). DTA eğrileri çizelge 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6.4 p-tipi [%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3] alaşıminın DTA verileri

Pikler	Reaksiyon tipi	Pik aralığı	Maks. pik noktası
Pik 1	Endotermik	40 ⁰ C - 340 ⁰ C	220 ⁰ C
Pik 2	Endotermik	340 ⁰ C - 540 ⁰ C	420 ⁰ C
Pik 3	Ekzotermik	540 ⁰ C - 620 ⁰ C	590 ⁰ C
Pik 4	Endotermik	860 ⁰ C - 920 ⁰ C	900 ⁰ C
Pik 5	Endotermik	920 ⁰ C -1360 ⁰ C	1200 ⁰ C

Termogravimetri analizinde 900⁰C'ye kadar %14.04 artış gözlenmekte max pik noktası olan 900⁰C'de ise oksidasyon sonucunda %7.89'luk ani bir artış gözlenmektedir. Toplam %21.93'lük artışın ardından şiddetli bir omuz vererek ağırlık azalması oluşmaktadır.1360⁰C'ye oluşan bu ağırlık azalması %68.02'dir ve alaşımın buharlaşması sonucu meydana gelmektedir.

[%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3] ($\alpha=200$) özellikteki numunenin DTA-TG eğrisi incelendiği dört tane ekzotermik pik ve ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.25). [%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3] p-tipi numuneye göre bu örnekte herhangi bir endotermik pik görülmemektedir. DTA eğrileri ile ilgili veriler çizelge 6.5 'de verilmiştir.

Çizelge 6.5 [%75 mol Sb_2Te_3 +%25 mol Bi_2Te_3]'nın ($\alpha=200$) DTA verileri

Pikler	Reaksiyon tipi	Pik aralığı	Maks. pik noktası
Pik 1	Endotermik	40 ⁰ C - 400 ⁰ C	220 ⁰ C
Pik 2	Endotermik	400 ⁰ C - 680 ⁰ C	580 ⁰ C
Pik 3	Endotermik	660 ⁰ C - 800 ⁰ C	770 ⁰ C
Pik 4	Endotermik	800 ⁰ C - 1360 ⁰ C	860 ⁰ C

Diğer örnekte ağırlık artışı 800⁰C civarında ortaya çıkarken bu örnekte ise ağırlık artışı 580⁰C ve 860⁰C olmak üzere iki sıcaklıkta gözlenmekte ve iki kademeli bir artış oluşmaktadır. 580⁰C'de ki artış %8.89 olurken 860⁰C'de %10'a ulaşmaktadır. 860⁰C sonunda meydana gelen toplam kütle artışı % 22.19'dur. Bundan sonraki aşamada sıcaklık artışıyla beraber ağırlık azalışı iki kademeli meydana gelmektedir. Birinci aşamada %55.6, ikinci aşamada %46.6 azalma saptanmıştır.

Bi_2Te_3 ($\alpha=-205$) n-tipi alaşımının DTA-TG eğrisi incelendiğinde 560°C 'de bir endotermik, 920°C ve 1220°C iki tane ekzotermik pik ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.27).

Çizelge 6.6 n-tipi Bi_2Te_3 ($\alpha=-205$)'nın DTA verileri

Pikler	Reaksiyon tipi	Pik aralığı	Maks. pik noktası
Pik 1	Endotermik	$520^\circ\text{C} - 660^\circ\text{C}$	560°C
Pik 2	Ekzotermik	$880^\circ\text{C} - 940^\circ\text{C}$	920°C
Pik 3	Endotermik	$940^\circ\text{C} - 1360^\circ\text{C}$	1220°C

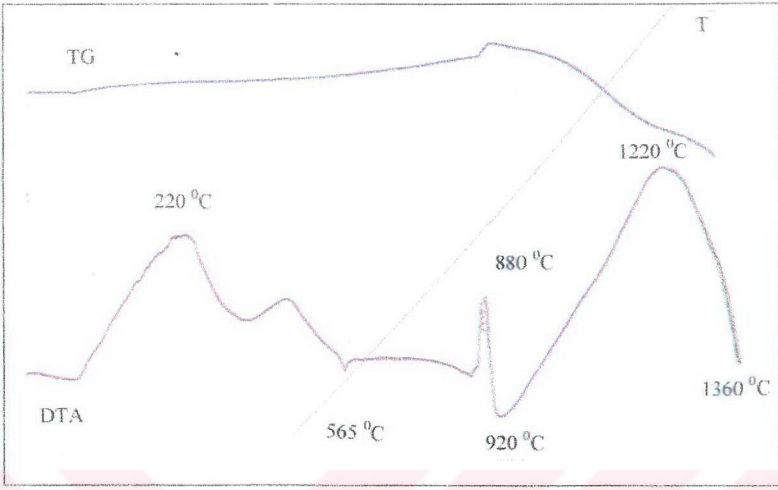
Termogravimetri eğrisinde 920°C 'ye kadar ağırlık artışı %11.6 olup 920°C 'de oksidasyona bağlı olarak oluşan ani ağırlık artışı %12.5'tur ve bu sıcaklıkta toplam artış % 24.11'dir. Sıcaklık artışıyla buharlaşmaya bağlı olarak oluşan azalma ise %65.17'dir.

[%95 mol Bi_2Te_3 +%5 mol Bi_2Se_3] ($\alpha=-175$) alaşımının DTA eğrisi incelendiğinde 220°C , 520°C , 590°C , 900°C , 1220°C 'lerde olmak üzere beş adet pik göze çarpmaktadır (Şekil 6.28). Bunlardan dörtü endotermik reaksiyon, 590°C 'de küçük bir ekzotermik pik ortaya çıkmaktadır. DTA verileri çizelge 6.7'de verilmektedir.

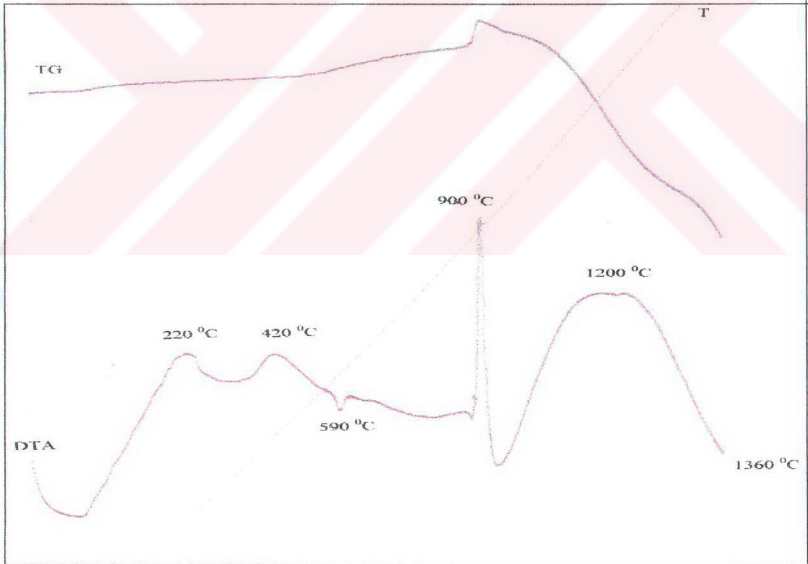
Çizelge 6.7 [%95 mol Bi_2Te_3 +%5 mol Bi_2Se_3] ($\alpha=-175$)'nın DTA verileri

Pikler	Reaksiyon tipi	Pik aralığı	Maks. pik noktası
Pik 1	Endotermik	$40^\circ\text{C} - 320^\circ\text{C}$	220°C
Pik 2	Endotermik	$320^\circ\text{C} - 590^\circ\text{C}$	520°C
Pik 3	Ekzotermik	$520^\circ\text{C} - 640^\circ\text{C}$	590°C
Pik 4	Endotermik	$860^\circ\text{C} - 940^\circ\text{C}$	900°C
Pik 5	Endotermik	$940^\circ\text{C} - 1360^\circ\text{C}$	1220°C

Termogravimetri eğrisinde diğer numunelerde olduğu gibi ağırlık artışı çok yavaş olmaktadır ve 900°C 'ye kadar devam etmektedir. Bu sıcaklığa kadar artış %14.4'dür. Bu sıcaklıkta aniden oksidasyona bağlı olarak %10'luk artış oluşmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra %55.56'lık buharlaşmadan kaynaklanan ağırlık azalması 1360°C 'ye kadar devam etmektedir.



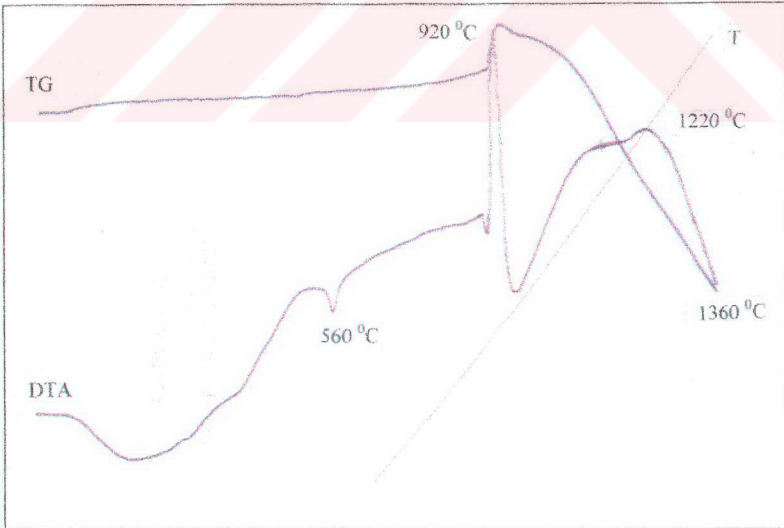
Şekil 6.24 Bi_2Te_3 $\sigma=1000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ özellikteki numunenin DTA-TG eğrileri



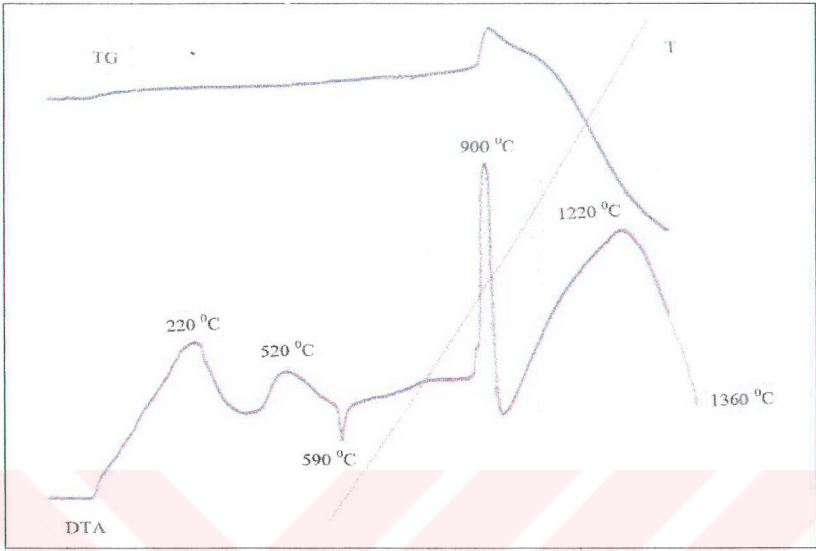
Şekil 6.25 [%75 Sb_2Te_3 +%25 Bi_2Te_3] p-tipi numunenin DTA-TG eğrisi



Şekil 6.26 [%75Sb₂Te₃+%25Bi₂Te₃] $\alpha=+200$ (monokristal), $\sigma=950 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ numunesinin DTA-TG eğrisi



Şekil 6.27 Bi₂Te₃ V/K $\alpha = -205$ n-tipi numunesinin DTA-TG eğrileri

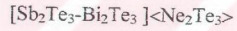
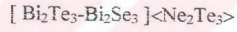


Şekil 6.28 %95 mol Bi_2Te_3 +%5 mol Bi_2Se_3 $\alpha=-175$ numunenin DTA-TG eğrileri

7. SONUÇLAR

- Deneyisel çalışmalara başlamadan önce termoelektrik olayları, termoelementlerin enerji ve ısıl prosesleri, ayrıca Bi ve Sb içeren termoelementlerin hakkında kapsamlı bir literatür taraması yapılmıştır.
- Sb, Bi ve Te içeren alaşımların X-Ray difraksiyonları çekilerek karakteristik pikleri belirlenmiştir. Berry'e göre yapıların piklerinin uyum içinde olduğu görülmüştür.
- DTA-TG analizleri yapılarak elde edilen numune eğrilerinin hava ortamında sıcaklık artışı ile yapılarında meydana gelen ekzotermik ve endotermik tepkimeler, ayrıca buna bağlı olarak ağırlık değişimleri görülmektedir. Çalışmada kullanılan numuneler sıcaklık artışı ile başlangıçta yüzeysel bir oksidasyona uğradıkları ve daha sonra 800° C dolaylarında erimeyle beraber yapısal oksidasyona dönüştüğü ortaya çıkmaktadır. 1200 °C'den sonra ise numune buharlaşmasıyla şiddetli ağırlık azalışlarına neden olmaktadır.
- Taramalı elektron mikroskop yöntemi ile yapılan incelemeler sonucunda Bi₂Te₃'ün içerisine Bi₂Se₃ katıldığında (%5) oranında Bi₂Se₃'ün tane küçültücü etki yaptığı alınan mikrograflardan ve analizlerden tespit edilmiştir. Sb₂Te₃'ün içine % 5 Te katıldığında ve p tipine dönüştürüldüğünde monokristaline nazaran tanelerde küçülme olduğu tespit edilmiştir.
- Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te₃ (Sb₂Te₃-Bi₂Te₃) katı çözeltilerinin Nd ilavesi ile elde edilen eriyiklerde taramalı elektron mikroskobu ile incelemeler yapılmıştır. Bunun sonucunda Nd elementinin sözü edilen katı çözeltilerdeki çözünürlüğünün % 0.1'den az olduğu görülmüştür.

- $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ örneklerinde Nd ilavesi ile kristallendirildiğinde $Z_{\text{max}} = (3.4 - 3.5) \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır ki bu da dünya standartları ile yarışmaktadır.
- Nd ilavesi ile elde edilen yüksek kalitede p tipindeki örneklerinin sertlik değerleride yüksektir. [$\sigma_{\text{gsl}} \approx (49,6078) \text{ MPa}$]
- Yüksek kaliteli sert alaşım sistemlerinin elde edilen sonuçları doğrultusunda daha sonraki çalışmalar için bir ışık tutacaktır. Bu çalışmalar içinde aşağıdaki oranlar önemli birer veridir.



KAYNAKLAR

- Abdulsalamova , M.N.(1981), "Sb,Bi ve nadir toprak elementlerin fizikokimyası", Mendelev K.D. T. XXVI, No 6, S. 73-78.
- Berry, L.G., (1974), Numerical Section, Dept. Of Geo. Science, Philadelphia
- Burschtein, A.İ. (1962), "Termoelektrik Cihazların Fiziksel Özellikleri", M.Fizmatguz, 284.
- Buryak, A.A. (1978) , " Termoelektrik araştırmaların gelişimi" , Kiev ,67.
- Drahe, I.R., Goodman, S.N (1958) , J. Physic Chem, Vol 5 .142
- Dubois, L. , Presented at the International on Thermoelectrics in Baltimore, Maryland USA, August 30, 1999.
- Dudkin; L.D. , Petrova, L.İ ve Sokolova, B.İ (1999) Jour, Neorganik malzemeler , T.35 , No 7 Moskova , 805-811
- Elsner, NB., Bass, Y.c., Ghamaty, S. , Morris, C.C, Baker, N, ve Bass , J.A. , (2001), Hi Z Teknoloji, Inc 7606 San Diego.
- Goldsmid, H.I.(1956) , Proc .Phys.Soc.69B .203.
- Goldsmid, H.J (1958) Proc. Phys. Soc 72, 17
- Golzman, B.N.; Kudinov; B.A ve Smirnov , I.A. (1972) , "Bi₂Te₃ yapısında yarı iletken termoelektrik malzemeler", İza, nouka, Moskova, 319.
- Golzman, B.M. ve Photosova , S.D (1965) "Katı hal fiziği" , 7, 1265.
- Gosgrove; G.J. ve Tiller , W A.(1961) Adv En Conv . 1.129 , Y Appl. Phys. 32, 621
- Gurieva. E.A., Kutasov B.A. ve Smirnov I.A. (1961) ., Katı Hal Fiziği , 3, 3002
- İoffe, A.F. (1960), " Yarı iletken Termo elementler", M.L. vo AN SSSR
- Ivanova, L.D ve Granatkina, Ü.B .(2000) , Nvorganik Malzemeler Dergisi, T.36, N7 Moskova, s 810-816
- Patent ABD, KL.29-427, 1 No=3017693
- Pokorniy, E.G. ve Scherbina A.G. (1969), " Yarı iletken Soğutucular" , Neuka, 208.
- Salzer, O. Ve Nieke , N.(1965) Ann. Phys .15.192.
- Savizkiy, E.M. (1964) , Nadir Toprak Metaller, Nouka, M.C. 271.

Strudel ;D.L.(1987) “Çok fazlı alaşımların Mekanik Özellikleri” ,Fizik Met.Ed .Kona,R.I T.3 C 255-318.

Termoelectric Cooling America Co.,Chicago
(<http://www.thermoelectric.com/2000/index.html?x=tt&p=/2000/tt>)

Tiller, B. (1962) ,”Sert metaller ve sertleştirme “, Metallurgistat, 409.

Vayner,A.L (1983), “Termoelektrik soğutucular”, Radyo i soyaz, Moskova, 7-120



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	24.11.1976	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Özel Kültür Lisesi
Lisans	1995-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya- Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2000-.....	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalı