



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**CoSb₃ BAZLI KATKILI SKUTTERUDİTELERİN TRANSPORT
ÖZELLİKLERİ**

Sedat BALLIKAYA

**Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Programı**

Danışmanlar

Prof.Dr. Emine RIZAOĞLU

Prof.Dr. Ctirad UHER

Temmuz, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**CoSb₃ BAZLI KATKILI SKUTTERUDİTELERİN TRANSPORT
ÖZELLİKLERİ**

Sedat BALLIKAYA

**Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Programı**

Danışmanlar

Prof.Dr. Emine RIZAOĞLU

Prof.Dr. Ctirad UHER

Temmuz, 2010

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr.Emine RIZAOĞLUNA'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca ikinci danışmanım olan ve Termoelektrik konusu ile ilgili öğrendiğim herşeyi kendisine borçlu olduğum çok değerli hocam Prof. Ctirad UHER' e Michigan Üniversitesi'nde kaldığım süre içerisinde tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı en içten dileklerle teşekkür ederim.

Termoelektrik konusu ile tanışmamı sağlayan ve Yüksek Lisans tezimin oluşmasında büyük emekleri olan sayın hocam Yard.Doç.Dr. Saffetin YILDIRIM' a da teşekkürü bir borç bilirim.

Michigan Üniversitesi'nde bulduğum süre içerisinde Dr. Changpeng LI ve Dr. Guoyu WANG` a deneysel çalışmalarım için gösterdikleri destekten dolayı, Dr. Kai SUN örneklerimizin TEM analizleri için, Dr Karl ANDERSON'a EMPA analizleri konusunda, Dr. Anja SCHLEICHER` e ise XRD analizleri konusunda verdikleri kurs ve destekten dolayı içten teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamın oluşmasında katkısı bulunan basta İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne olmak üzere Yüksek Öğretim Kurumu ve Türk Petrol Vakfı' na da teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, her zaman yanımda olan ve benden desteklerini hiç esirgemeyen sevgili ailem ve tüm arkadaşlarıma en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Temmuz, 2010

Sedat BALLIKAYA

ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

***BU TEZ ÇALIŐMASI İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA
PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ NİN 7402 NOLU PROJESİ İLE
DESTEKLENMİŐTİR.***

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. Termoelektrik Olay	4
2.1.1. Seebeck Olayı.....	4
2.1.2 Peltier Olayı	5
2.1.3 Thomson Olayı	6
2.2 Termoelektrik Figure of Merit.....	8
2.3 Bir TE Malzemenin Niteliği, Optimizasyonu ve bir TE Cihazın Verimliliği..	9
2.4 Katılarda Tranport Olayı.....	16
2.4.1 Boltzman Denklemi	16
2.4.2 Transport Parametreleri.....	20
2.5 TE Malzeme Seçiminde PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) Yaklaşımı	26
2.6 Skutterudite Bileşikler.....	27
2.6.1 Katkılı Skutterudite Bileşiklerin Elektriksel ve Termal İletkenlik Özellikleri	31
2.6.2 CoSb ₃ Bazlı Skutterudite Bileşikler	33
2.6.3 Skutterudite Bileşiklerin Geliştirilmesi.....	33

3. MALZEME VE YÖNTEM	35
3.1 Bileşiklerin Sentezlenmesi	35
3.2 Düşük Sıcaklık Transport Ölçümleri-Steady State Tekniği	37
3.3 Yüksek Sıcaklık Elektriksel İletkenlik ve Seebeck Katsayısı Ölçüm Sistemi	39
3.4 Yüksek Sıcaklık Termal İletkenlik Ölçüm Sistemi	41
3.5 Magnetik Özellik Ölçüm Sistemi	43
3.6 Örneklerin Yapısal Analizi	47
3.6.1 XRD (Powder X-Ray Diffraction) Analizi	48
3.6.2 Electron Micro Probe Analizi (EMPA) Analizi	48
3.6.3 TEM (Transmission Electron Microscope) Analizi	49
4. BULGULAR	51
4.1 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	51
4.1.1 Ba_xYb_yIn_zCo₄Sb₁₂ Bileşiğinin Transport Özellikleri	52
4.1.2 Yb_xIn_yCe_zCo₄Sb₁₂ Bileşiğinin Transport Özellikleri	64
4.1.3 Ba_xYb_yFe_zCo_{4-z}Sb₁₂ Bileşiğinin Transport Özellikleri	73
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	80
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Kapalı bir devrede Seebeck olayı.....	4
Şekil 2.2	: Açık bir devrede Seebeck potansiyelinin tasviri.....	5
Şekil 2.3	: Peltier olayı.....	6
Şekil 2.4	: a) Pozitif Thomson olayı b) Negatif Thomson olayı.....	7
Şekil 2.5	: S , σ ve κ 'nın n taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	10
Şekil 2.6	: Bir TE üretici.....	13
Şekil 2.7	: ZT parametresinin verimliliğe bağlı değişimi.....	15
Şekil 2.8	: Cisim merkezinden $\frac{1}{4}$ oranında kaydırılmış tipik bir Skutterudite bileşik olan CoSb_3 'in birim hücresi.....	28
Şekil 2.9	: CoSb_3 Skutterudite bileşiğinin gerçek birim hücresi.....	29
Şekil 3.1	: Fırın, glove box, mühürleme sistemi ve SPS sonrası farklı boyutlarda kesilen örnekleri göstermektedir.....	36
Şekil 3.2	: Düşük sıcaklık elektriksel İletkenlik Termal İletkenlik Ölçüm Sistemi.....	37
Şekil 3.3	: Seebeck katsayısı & Elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi diyagramı.....	39
Şekil 3.4	: Yüksek Sıcaklık Seebeck & Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sistemi.....	40
Şekil 3.5	: Termal diffusivity ölçüm sistemi (Anter Flashline 5000).....	42
Şekil 3.6	: Spesifik ısı kapasitesi ölçüm sistemi (Netzsch DSC 404).....	43
Şekil 3.7	: Düşük Sıcaklık, Hall etkisi ve elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.....	44
Şekil 3.8	: Yüksek Sıcaklık Hall etkisi ve elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.....	44
Şekil 3.9	: Hall etkisi ölçüm diyagramı.....	46
Şekil 3.10	: Powder X-Ray (XRD) analiz cihazı.....	48
Şekil 3.11	: EMPA analizör Cameca SX 100 cihazı.....	49
Şekil 3.12	: JEOL 2010 F Transmission Electron Microscope (TEM) cihazı.....	50
Şekil 4.1	: $\text{Ba}_{0.090}\text{Yb}_{0.070}\text{In}_{0.060}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.97}$ bileşiğinin X-Ray saçılma spektrumu.....	53
Şekil 4.2	: $\text{Ba}_{0.090}\text{Yb}_{0.070}\text{In}_{0.060}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.97}$ bileşiğinin TEM sonuçları.....	54
Şekil 4.3	: Örneklerin Spesifik ısı kapasitesi-sıcaklık değişimi.....	55
Şekil 4.4	: $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{In}_z\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa.....	58
Şekil 4.5	: Elektriksel İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.....	59
Şekil 4.6	: Mobilite-taşıyıcı konsantrasyonu.....	59

Şekil 4.7	: Örneklerin Seebeck katsayısı-sıcaklık değişimini göstermektedir.....	60
Şekil 4.8	: Seebeck katsayısı taşıyıcı konsantrasyonu Pserenko grafiği.....	61
Şekil 4.9	: Güç faktörü sıcaklık değişimi.....	61
Şekil 4.10	: Toplam termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafiği.....	62
Şekil 4.11	: Termal iletkenlik fonon katkısının sıcaklığa bağlı değişimi.....	63
Şekil 4.12	: ZT parametresinin sıcaklık değişimi.....	63
Şekil 4.13	: a) $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ b) $\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ örneklerinin XRD spektrumu.....	65
Şekil 4.14	: $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ ve $\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin ısı kapasitesi-sıcaklık değişim grafiği.....	66
Şekil 4.14	: a) $\text{Yb}_{0.003}\text{In}_{0.082}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.96}$ EMPA analizi için electron mikroskopundan seçilen yüzeyin görüntüsü ve b) bu yüzey üzerinde analiz için seçilen noktalar.....	68
Şekil 4.15	: $\text{Yb}_x\text{In}_y\text{Ce}_z\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafiği.....	70
Şekil 4.16	: Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişim grafiği.....	70
Şekil 4.17	: Güç faktörü sıcaklık değişim grafiği.....	71
Şekil 4.18	: Toplam termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.....	72
Şekil 4.19	: Örgü termal iletkenlik-sıcaklık değişimi.....	73
Şekil 4.20	: ZT parametresinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	73
Şekil 4.21	: $\text{Ba}_{0.15}\text{Yb}_{0.25}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{12}$ bileşiğinin XRD spektrumu.....	74
Şekil 4.22	: Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.....	75
Şekil 4.23	: Elektriksel İletkenlik-sıcaklık değişimi.....	76
Şekil 4.24	: Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	77
Şekil 4.25	: Toplam Termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.....	77
Şekil 4.26	: Termoelektrik figure of merit (ZT) sıcaklık değişimi.....	79

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1	: $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ bileşiklerinin EMPA sonucu ve oda sıcaklığında transport parametre değerleri	57
Tablo 4.2	: Bileşiklerin EMPA analiz sonuçları ve oda sıcaklığı transport özellikleri	69
Tablo 4.3	: Örneklerin oda sıcaklığı transport parametreleri ve EMPA analiz Sonuçları	75

SEMBOL LİSTESİ

TE	: Termoelektrik
TEM	: Transmission Electron Microscopy
SEM	: Scanning Electron Microscopy
EMPA	: Electron Micro Probe Analysis
SPS	: Spark Plasma Sintering
MASPS	: Melting Annealing Spark Plasma Sintering
PGEC	: Phonon Glass Electron Crystal
E	: Elektrik Alan
B	: Manyetik Alan
F	: Lorenz Kuvveti
ρ	: Özdirenç
m	: Parçacık kütlesi
v	: Taşıyıcıların sürüklenme hızı
j	: Akım yoğunluğu
n	: Birim hacimdeki elektron sayısı
e	: Elektrik yükü
τ	: Gevşeme (rölaksasyon zamanı)
σ	: Öziletkenlik
S_{ab}	: a ve b gibi farklı iki iletkenin oluşan termoelementlerin Seebeck katsayısı
Π_{ab}	: a ve b gibi farklı iki iletkenin oluşan termoelementlerin Peltier katsayısı
V	: Potansiyel farkı
ΔT	: Sıcaklık farkı
μ	: Mobilite
κ	: Toplam Termal İletkenlik
κ_e	: Termal iletkenlik elektron katkısı
κ_L	: Termal iletkenlik fonon katkısı
R_H	: Hall Katsayısı
ZT	: Termoelektrik Figure of Merit
P	: Güç Faktörü

ÖZET

CoSb₃ BAZLI KATKILI SKUTTERUDİTELERİN TRANSPORT ÖZELLİKLERİ

Bugün, dünya üzerinde kullanılan enerjinin büyük bir bölümü (%80) petrol bazlı yakıt ürünlerinden karşılanmakta ve bu enerjinin önemli bir kısmı da endüstriyel atık ısı olarak atmosfere karışmaktadır. Termoelektrik (TE) enerji dönüştürücüler (Termoelektrik Jeneratörler) kullanılarak bu atık ısının önemli bir kısmını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek mümkündür. TE malzemeler ısı enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen malzemelerdir. Günümüzde enerji dönüşüm verimliliği henüz istenen seviyede (~%10) olmamasına karşın, yeni geliştirilecek yüksek verimliliğe sahip TE malzemelerle enerji dönüşüm verimliliğinin önemli ölçüde artırılması mümkündür. TE enerji dönüştürücüler (jeneratör ya da soğutucular) klasik enerji dönüştürücülerle kıyaslandığında güvenli olması, geniş bir sıcaklık aralığında enerji dönüşümü sağlayabilmesi, sessiz çalışma basit konfigürasyonlara sahip olma gibi pek çok önemli avantajları vardır.

Bir TE cihazın (jeneratör ya da soğutucu) performansı termoelektrik figure of merit olarak adlandırılan Z parametresine önemli ölçüde bağlıdır. Bu parametrenin boyutsuz hali olan, $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, mutlak sıcaklık (T) ile transport parametreleri olan, Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve toplam termal iletkenlik κ ($\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ burada κ_e elektronik katkı, κ_L ise örgü titreşimleri katkısını göstermektedir) gibi parametrelere bağlıdır. İyi (ZT değeri yüksek olan) bir TE malzeme, yüksek güç faktörü ($S^2\sigma$) ve düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Transport parametreleri doğrudan birbirlerine bağlı olduğu için yüksek ZT değeri elde etmek kolay değil. Bu amaçla izlenen genel yöntem malzemenin elektronik özelliği korunurken termal iletkenliğin maksimum oranda düşürülmesinin sağlanmasıdır. Termal iletkenliğin elektronik katkısının Wiedman-Franz yasasından dolayı elektriksel iletkenlikle doğrudan ilişkili olması, termal iletkenliğin düşürülmesi ile ilgili düşüncelerin örgü titreşimleri katkısının düşürülmesi üzerine yoğunlaşmasını sağlamıştır

Bu amaçla kullanılan malzemelerin başında Skutterudite (Norveç'te küçük bir maden kasabası olan Skutterud adından gelmekte) bileşikler gelmektedir. Bu bileşikler yeni nesil TE malzemeler olup, değiştirilebilen elektronik yapıları yüksek ZT değeri elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Binary (ikili) Skutterudite bileşiğinin kristal yapısı cisim merkezli kübik yapı olup uzay grubunda ($Im\bar{3}$) yer alır ve birim hücreleri MX_3 (burada M: Co, Rh ya da Ir gibi metal atomları, X: P, As, Sb pnicojen atomları göstermektedir) yapısına sahip 8 küpten oluşur. Skutterudite bileşiklerin birim hücresi yabancı atomların yerleşebileceği iki tane büyük boşluk bulundurur. Bu boşlukların doldurulması ile oluşturulan yapıya Katkılı Skutterudite bileşikler denir. Katkılı Skutterudite bileşiklerin kimyasal formülü $\square_2M_8X_{24}$ ya da $\square M_4X_{12}$ (burada \square , katkı atomlarının yerleştiği boşlukları göstermektedir) ile gösterilir. Bu bileşiklere katılan katkı iyonları birim hücre içinde Sb atomlarının oluşturduğu icosahedral yapı ile oldukça zayıf bağ yaparlar. G. S. Slack ve arkadaşları bu katkı atomlarının Einstein osilatörü gibi bağımsız davranabileceğini ve ısı taşıyan fononların güçlü saçılmalarına neden olarak termal iletkenliğin önemli ölçüde düşmesine neden olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Slack ve arkadaşlarının bu teorisi birçok deneysel sonuçla da doğrulanmıştır.

Skutterudite bileşikler içerisinde $CoSb_3$, katkı atomlarının yerleşebileceği en geniş boşluklara sahip olan bileşik gurubudur. Bunun nedeni Sb atomlarının P ve As atomlarına göre daha büyük yarıçapa sahip olmalarıdır. Boşlukların geniş olması katkı limitini artırmakta, böylece yapının elektronik özelliği bozulmadan, termal iletkenliği önemli ölçüde düşürülmektedir.

Bu çalışmada, $CoSb_3$ Skutterudite bileşiği Ba, Yb, In, ve Ce katkı atomları ile katkılılandırılarak elde edilen bileşiklerin elektriksel iletkenlik, termoelektrik özellikleri incelenmiş ve yapısal analizi yapılmıştır. Böylece yüksek verimli yeni TE malzemeler sentezleyerek yeni nesil enerji dönüşüm teknolojisine katkı sağlamayı hedeflemiş bulunuyoruz.

SUMMARY

TRANSPORT PROPERTIES OF CoSb_3 BASED FILLED SKUTTERUDITIES

Today, the dominant part of world's overall energy (80%) is derived from fossil fuels and the major portion of this energy is eventually rejected to atmosphere in the form of a waste industrial heat. Using thermoelectric power conversion, it is possible to convert a part of this vast amount of waste heat directly into electricity. For this purpose TE materials are used. Although the efficiency of the conversion process is currently not very high (~10%), with the development of new and more efficient thermoelectric materials it should be possible to make dramatic improvements in the conversion efficiency. Moreover, thermoelectric power generation offers several highly desirable features, namely an exceptionally reliable operation, simple configuration, scalability, and no noise signal.

The performance of a thermoelectric device (generator or cooler) depends on a material parameter called thermoelectric figure of merit, Z . In its dimensionless form, $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, it depends, apart from the absolute temperature T , on three transport parameters: Seebeck coefficient S , electrical conductivity σ , and the total thermal conductivity κ ($\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ where κ_e is the electronic contribution and κ_L is the lattice contribution). A good thermoelectric material should have high ZT , *i.e.*, high power factor ($S^2\sigma$) and low thermal conductivity. Since the transport parameters are mutually interdependent, it is not easy to achieve the desired maximum value of ZT . The usual strategy is trying to preserve good electronic properties (high $S^2\sigma$ term) while making the thermal conductivity as low as possible. Since the electronic part of the thermal conductivity is intimately connected with the electrical conductivity via the Wiedemann-Franz law, it is the lattice thermal conductivity that one should focus on to minimize. Skutterudites (the name originating from a small mining town, Skutterud, in Norway) are one of the novel thermoelectric materials that offer possibilities to modify the atomic structure which, in turn, may have a desirable effect on enhancing the figure of merit.

Binary skutterudites crystallize in the body-centered-cubic structure with the space group $\text{Im}\bar{3}$ and their unit cell contains 8 blocks of MX_3 where M is a metal atom such as

Co, Rh, or Ir and X is a pnictogen atom P, As, or Sb. The Skutterudite structure contains two large voids that can be filled by foreign species resulting in the so-called filled Skutterudites. Designating the void by \square , the filled Skutterudite can be represented as $\square_2\text{M}_8\text{X}_{24}$ or, equivalently, as $\square\text{M}_4\text{X}_{12}$. Bonding of the filler ion in the large icosahedral cage of Sb atoms is rather weak and Slack *et al.* suggested that such filler ions may behave as independent, Einstein-like oscillators and their resonant interaction with the normal phonon modes may lead to a dramatic reduction in the otherwise rather large lattice thermal conductivity. This theory has been confirmed by many experimental works.

The CoSb_3 compounds have the largest voids among Skutterudite compounds since the atomic radius of Sb larger than As, P atom that exist in same periodic group. This increases filling fraction limit of filler atom. Therefore thermal conductivity dramatically decreases while electronic properties don't change.

In this thesis, we will investigate the transport properties of CoSb_3 based filled Skutterudite by filling with different filler (Ba, Yb, In, Ce) atoms. We aim to synthesize new desirable (high efficient) thermoelectric materials and thus to contribute technology of new energy conversion systems.

1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli problemlerinden biri hiç şüphesiz enerji problemidir. Teknolojinin gelişimi ve bununla birlikte dünya nüfusunun hızla artması, enerji ihtiyacının da hızla artmasına neden olmaktadır. Dünya Enerji Birliği'nin (IEA) son verilerine göre, bugün dünya üzerinde kullanılan gündelik enerji miktarı yaklaşık 15 TW olup, 2050 yılına kadar bu miktarın iki katına çıkacağı öngörülmektedir. Bugün tüm dünyada kullanılan enerjinin yaklaşık %80'ni fosil bazlı yakıt ürünlerinden (petrol, kömür doğal gaz...) karşılanmakta bunun da %35 gibi önemli bir bölümünü petrol bazlı yakıt ürünleri oluşturmaktadır. Ancak yakın gelecekte birçok petrol kaynağının tükenmesi, bu yakıt türünün bulunabileceği yerlerin saptanmasının zorluğu, çıkarılışı ve işlenmesinin oldukça pahalı olması ve fosil bazlı yakıt türlerinin önemli bir kısmının doğaya verdiği zararlar gözönüne alındığında yeni, sürekli, verimli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması kaçınılmazdır. Bu amaçla son yıllarda yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir kısmınının bu düşünce üzerine odaklandığını söylemek mümkündür. Fosil bazlı yakıt ürünlerine alternatif olabilecek enerji kaynakları arasında hidrotermal, nükleer, rüzgâr, güneş, hidrojen ve termoelektrik gibi enerji kaynaklarını saymak mümkündür. Ancak malesef bu saydığımız enerji türlerinden hiçbiri tek başına petrol bazlı yakıt ürünlerinin sağladığı %35'lik enerji gereksinimini karşılayamamaktadır. Bu sorunun çözümü ancak yukarıda saydığımız alternatif enerji kaynaklarının birlikte kullanılabilmesiyle mümkündür. Termoelektrik malzemelerin böyle bir teknolojiye önemli bir rol oynayabileceği son yıllarda bu alanda yapılan çok sayıda önemli çalışma ile ortaya çıkmıştır.

Termoelektrik (TE) olay kısaca, ısı enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşmesi, ya da tersi olarak, elektrik enerjisinin sıcaklık farkına neden olması olarak ifade edilebilir. Diğer bir deyişle, termoelektrik malzemeler bir sıcaklık gradyentine (sıcaklık farkına) maruz bırakıldıklarında önemli sayılabilecek bir elektrikselsel potansiyel üretirler (termoelektrik jeneratör). Tersine, içlerinden bir elektrik akımı geçirildiğinde malzemenin bir ucu soğurken diğer ucu ısınacak şekilde malzeme üzerinde bir sıcaklık gradyenti (termoelektrik soğutucu) oluşur [1]. TE malzemeler, özellikle atık ısı dediğimiz kullanım sonunda ya da kullanılmadan doğrudan atmosfere karışan ısı enerjisini,

kullanılabilir verimli elektrik enerjisine dönüştürmekte kullanılırlar [2]. Bugün dünya üzerinde kullanılan toplam enerjinin yaklaşık %60'nın atık ısı olarak atmosfere karıştığı gözönüne alındığında, TE malzemelerin yakın geleceğin enerji teknolojisinde ne derece önemli rol oynayabileceği rahatlıkla görülebilmektedir.

Termoelektrik malzemeler sadece elektrik üretici olarak kullanılmazlar. Aynı zamanda soğutucu olarak da kullanılabilirler. TE üreteç ya da soğutucular başta elektronik sanayisinde olmak üzere, askeri ve uzay endüstrisi gibi birçok alanda kullanılabilir. Bu cihazların klasik jeneratör ya da soğutuculara göre pek çok avantajları bulunmaktadır. Uzun ömürlü olma (yani binlerce saat aralıksız çalışabilme), mekanik bir taşınım söz konusu olmadığı için (gaz sıkıştırıp pompalama) sessiz çalışabilme, rüzgâr panelleri ya da güneş pilleri gibi herhangi bir coğrafik veya mevsimsel kısıla bağlı olmama, çok geniş bir sıcaklık aralığında elektrik enerjisi üretebilme özelliklerinin olması önemli avantajlarından bazıları olarak görülebilir [3].

Termoelektrik teknolojisinin bu kadar önemli avantajlarının bulunmasına karşın, bir TE jeneratör ya da soğutucunun verimliliği maalesef henüz istenen seviyeye ulaşamamıştır. Bir TE cihazın verimliliği, “*figure of merit*” olarak bilinen boyutsuz parametre ZT 'ye önemli ölçüde bağlıdır. Bu parametrenin değerinin büyük olması cihazın verimliliğini de önemli ölçüde artırmaktadır. Ancak bu parametrenin de kendi içinde bir takım transport parametrelerine (elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı gibi) bağlı olması ve bu transport parametrelerinin de kendi aralarında birbirleriyle ilişkili olması, ZT parametresinin değerinin artırılmasında bir takım zorlukların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu parametre ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2.2' de verilecektir.

Bugün ticari olarak kullanılan TE cihazların büyük bir kısmı Bi_2Te_3 ya da Sb_2Te_3 gibi TE malzeme bazlıdır. Bu malzemelerin ZT değeri oda sıcaklığında yaklaşık 1 değerinde olup buna karşılık gelen TE cihazın verimliliği %5-%8 arasında değişmektedir. Verimliliğin düşük olması, bu alandaki çalışmaların yüksek ZT değerine sahip yeni TE malzeme gruplarının bulunması üzerine odaklanmasına neden olmuştur. Bu anlamda son 20 yılda başta Skutterudite bileşikler olmak üzere, Clathrates, Half Heusler ve Oxide bileşikler gibi birçok TE malzeme grubu bulunmuştur [4]. Bunlar içerisinde

Skutterudite bileşikler sahip oldukları iyi elektronik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra hem p-tipi hem de n-tipi olarak sentezlenebilme özelliklerinden dolayı, en çok ilgi gören TE malzeme grubudur. Bunun dışında sentezlemede kullanılan kimyasal elementlerin çevre dostu ve düşük maliyetli olması ve bir çok bileşik için $ZT > 1$ özelliğinin başarılabilmiş olması bu bileşikleri diğer TE malzeme gruplarından ayıran önemli özelliklerden bazılarıdır. Nitekim bu durum, bu alanda çok sayıda çalışma yapılmasına neden olmuştur. Skutterudite bileşikler ile ilgili bilgi Bölüm 2.6' da ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Bu çalışmada, CoSb_3 Skutterudite bileşiklere farklı elementlerin (Ba, Yb, In, Ce) farklı oranlarda katılanması ile oluşturulan bileşikler sentezlenip transport özellikleri incelenerek yüksek ZT değerine sahip yeni TE malzemelerin bulunması amaçlanmıştır.

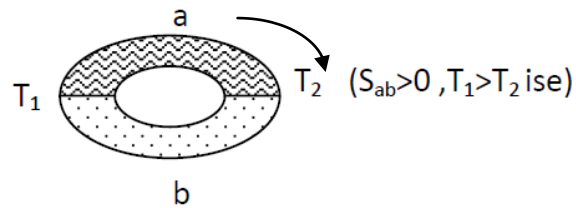
2. GENEL KISIMLAR

2.1. TERMOELEKTRİK OLAY

Termoelektrik olayın keşfedilmesi 1820' li (Seebeck olayı) yıllara dayanmaktadır. Fakat uygulama alanları ve teorik alt yapısı ile ilgili geniş çaplı çalışmalar ilk kez A. Ioffe ve J. Goldsmid tarafından 1960' larda yapılmıştır. Termoelektrik olay denince Seebeck, Peltier ve Thomson olayları anlaşılır. Bu bölümde bu olaylar ayrı ayrı ele alınarak teorik alt yapıları ile ilgili genel bilgiler verilecektir.

2.1.1 Seebeck Olayı

İlk defa 1820 de Alman Fizikçi Thomas John Seebeck tarafından tesadüfen keşfedilen olay, bir metal çubuk üzerinde bir sıcaklık gradiyenti oluşturulması ile çubuğun iki ucu arasında bir potansiyel farkının gözlenmesine dayanır. Seebeck bu gözleminden kısa süre sonra bu sefer iki farklı metalden oluşan bir alaşım kullanarak aynı deneyi tekrarlamıştır. İki metalin birleşim noktaları arasında bir sıcaklık farkı oluşturulduğunda, metallerin uçları arasında bir elektriksel potansiyelin oluştuğunu gözlemlemiştir (Şekil 2.1).

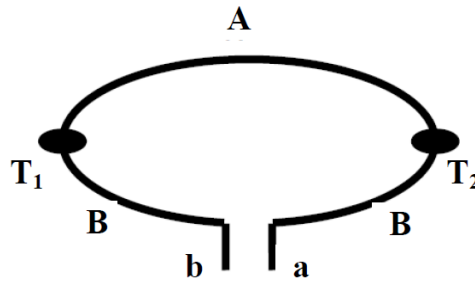


Şekil 2.1: Kapalı bir devrede Seebeck olayı. T_1 ve T_2 , iletkenlerin birleşim noktalarındaki sıcaklıkları göstermektedir.

Seebeck bu olayı, kutuplar ve ekvator arasındaki sıcaklık farkı ile yerin manyetik alanını ilişkilendirerek açıklamaya çalışmıştır [5]. Seebeck'in bu büyük hatasında, o dönemde Elektromanyetik Teorinin henüz çıkmış olması, art arda birçok deneysel çalışma ile doğrulanmış olması ve dolayısıyla da bu teorinin çok popüler olması önemli rol oynamıştır. Seebeck yaptığı gözlem sonucuna dayanarak bugün yarıiletkenler olarak

ifade ettiğimiz birçok bileşiği ayrıntılı incelemiş, böylece yarıiletkenler alanına da çok önemli katkılar sağlamıştır.

Seebeck olayında temel fiziksel olay şu şekilde gerçekleşmektedir: Sıcaklık farkına maruz bırakılan iletken yapıda sıcak bölgedeki serbest yüklü taşıyıcılar sahip oldukları kinetik enerji nedeniyle soğuk bölgeye geçerler ve geride net pozitif yüke sahip çekirdekleri bırakırlar. Bunun sonucunda bir elektriksel potansiyel artışı meydana gelir. Oluşan bu potansiyel artışı yük ayrışmasından doğan elektriksel alan ile dengelenir. Diğer bir deyişle, başlangıçta sıcak bölgeden soğuk bölgeye geçen taşıyıcılar yük ayrışması sonucu oluşan elektrik alanın katkısıyla soğuk bölgeden sıcak bölgeye de bir geçiş meydana getirirler. Belli bir süre sonra o sıcaklık aralığı için elektriksel potansiyeldeki artış dengelenir. Soğuk bölgeye geçen taşıyıcı yoğunluğu sıcaklıkla orantılıdır.



Şekil 2.2: Açık bir devrede Seebeck potansiyelinin tasviri.

S_A ve S_B sırasıyla A ve B iletkenlerinin mutlak Seebeck katsayılarını, T_1 ve T_2 ise iletkenlerin birleşim noktalarının sıcaklıklarını ($T_1 > T_2$) göstermek üzere, açık uçlu bir devrede a ve b uçları arasında sıcaklık farkı nedeniyle oluşan potansiyel farkı

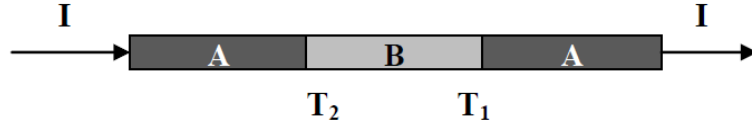
$$\Delta V = V_a - V_b = \int_{T_2}^{T_1} S_{AB} dT = \int_{T_2}^{T_1} (S_A - S_B) dT \quad 2.1.1$$

ile gösterilir. Burada S Seebeck katsayısı ya da termal güç (thermo-power) olarak da adlandırılır. Birimi $\mu\text{V}/\text{K}$ dir.

2.1.2 Peltier Olayı

İlk kez 1834 yılında Jean Peltier tarafından keşfedilen bu olay Seebeck olayının tersi olarak da ifade edilebilir. Diğer bir deyişle, içinden bir akım geçirilen yine iki farklı

iletkenlerden oluşan bir yapıda akımın yönüne bağlı olarak iletkenlerin birleşim noktalarından birinde ısı soğurularken diğerinde ısı yayılımı meydana gelir (iki değme noktası arasında bir sıcaklık farkı oluşur) [6].



Şekil 2.3: Peltier olayı. Şekil'deki gibi bir devreden bir akım geçirilmesi durumunda iletkenlerin birleşim noktası T_2 'de ısı soğurularken T_1 noktasında ısı yayılımı söz konusu olur.

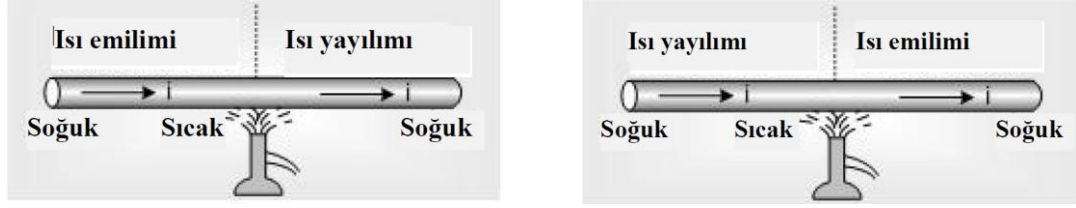
Sıcaklığın T_2 olduğu yerde birim zamanda soğurulan, ya da sıcaklığın T_1 olduğu yerde birim zamanda yayımlanan ısı miktarı

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_{AB} I = (\Pi_A - \Pi_B) I \quad 2.1.2$$

ile ifade edilir. Burada Π_A ve Π_B sırasıyla A ve B iletkenlerinin Peltier katsayısını göstermektedir.

2.1.3 Thomson Olayı

İlk kez William Thomson (Lord Kelvin) tarafından keşfedilen bu olayda sıcaklık gradiyentine sahip tek bir iletken bir akım geçirildiğinde, iletken üzerinde hem ısı salınımı hem de ısı soğurulması meydana gelir [7]. Pozitif ve negatif olmak üzere iki çeşit Thomson olayı vardır. Çinko (Zn) ve Bakır (Cu) gibi metallerde sıcak uç yüksek potansiyel soğuk uç ise düşük potansiyelde bulunur. Sıcak uçtan soğuk uca doğru bir akım geçirildiğinde, ısı yayılımı meydana gelir. Bu olaya *Pozitif Thomson Olayı* denir. Öte yandan Demir, Nikel gibi metallerde soğuk uç yüksek potansiyelde sıcak uç ise düşük potansiyelde bulunur. İletken içinden sıcak uçtan soğuk uca doğru bir akım geçirildiğinde, akım düşük potansiyelden yüksek potansiyele doğru gerçekleşir. Bu olaya da *Negatif Thomson Olayı* denir.



Şekil 2.4: a) Pozitif Thomson olayı

b) Negatif Thomson olayı

Homojen bir iletkenden bir J akım yoğunluğu geçirildiğinde, birim hacim başına soğurulan ya da yayınlanan ısı miktarı,

$$q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \quad 2.1.3$$

ile gösterilir. Burada ρ iletkenin öz direncini, $\frac{dT}{dx}$ iletken boyunca oluşan sıcaklık gradiyentini, μ ise Thomson katsayısını göstermektedir. (2.1.3) eşitliğinde ifadenin sağındaki ilk terim $\rho J^2 (= \frac{I^2 R}{V})$ birim hacim başına üretilen Joule ısıdır. Aynı eşitliğin sağındaki ikinci terim $\mu J \frac{dT}{dx}$ ise üretilen Thomson ısıdır; J 'nin yönüne bağlı olarak işareti değişmektedir. Thomson olayı tersinir bir olaydır.

Yukarıda ifade edilen üç termoelektrik olay birbirleriyle doğrudan ilişkili olup, bu ilişki Thomson tarafından (Kelvin Bağıntısı) ortaya konulmuştur. Bu ilişki,

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad 2.1.4$$

$$\frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{\mu_A - \mu_B}{T} \quad 2.1.5$$

şeklinde ifade edilir.

2.2 TERMoeLEKTRİK “FIGURE OF MERIT”

Termoelektrik malzemelerin elektrik enerjisi üretilmesinde kullanılabileceği fikri ilk olarak 1885 yılında Rayleigh tarafından ortaya atılmıştır. Buna karşın böyle bir elektrik üreticinin performansı ile ilgili ilk çalışmalar 1900’lerin başında E. Altenkirsch tarafından yapılmıştır [8]. Altenkirsch’in yaptığı çalışmaya göre, maksimum termoelektrik güç (maksimum oranda ısının elektrik enerjisine dönüşümü) elde etmek için, iyi bir termoelektrik malzeme gerekir. İyi bir TE malzemede Joule ısısının minimum olması için elektriksel iletkenliğin yüksek; termal gradiyent ve buna bağlı olarak Seebeck katsayısının yüksek olması için de termal iletkenliğin düşük olması gerekir. Altenkirsch’ in deneysel verilerle elde ettiği bu sonuç daha sonra matematiksel olarak

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad 2.2.1$$

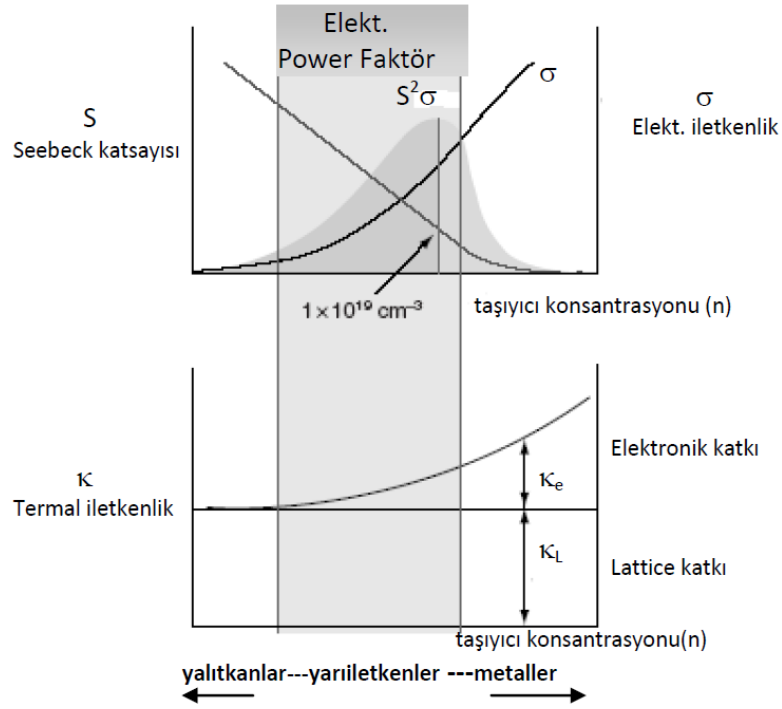
şeklinde formüle edilmiştir [6]. Burada, $S(\mu V / K)$ Seebeck katsayısını, κ (W/m.K) termal iletkenliği ve $Z(K^{-1})$ termoelektrik “figure of merit”i göstermektedir. Termoelektrik “figure of merit” parametresi çoğu zaman boyutsuz şekli olan ZT (burada T mutlak sıcaklığı göstermektedir) ile de ifade edilir. ZT tek bir malzemenin termoelektrik niteliğini göstermekte olup bir TE cihazın verimliliğini ifade eden η ’yı belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Aynı eşitlikte gösterilen κ termal iletkenlik parametresi, kendi içinde elektronik katkı (κ_e) ve örgü katkısı (κ_L) olmak üzere iki kısma ayrılır.

2.3 BİR TE MALZEMENİN NİTELİĞİ, OPTİMİZASYONU VE BİR TE CİHAZIN VERİMLİLİĞİ

Termoelektrik olayın popülerliğini kazandığı 1950'li yıllardan günümüze bu malzemelerin optimizasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili olarak geniş çaplı deneysel ve teorik araştırmalar yapılmıştır. Bir önceki bölümde ifade edildiği üzere, iyi bir TE

malzeme $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ den dolayı, yüksek güç faktörü ($S^2 \sigma$) ve düşük termal iletkenliğe

(κ) sahip olmalıdır. İlk etapta, güç faktörü ifadesi ve dolayısıyla da bu ifadenin bağlı olduğu diğer parametreler (Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik) göz önüne alındığında, metallerin yüksek iletkenlik özelliklerinden dolayı iyi birer TE malzeme olabileceği düşünülebilir. Ancak metallerin bu özelliklerine karşın düşük Seebeck katsayısına ve yüksek termal iletkenliğe sahip olmaları onları iyi birer TE malzeme olma durumundan uzaklaştırmaktadır. Öte yandan, yarıiletkenler metallerle kıyaslandığında düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmalarına karşın yüksek Seebeck katsayısına sahiptir. Ayrıca yarıiletkenlerin katkılanmasıyla iletkenliklerinin belli oranda artırılması mümkündür. Bu özellikleri yarıiletkenlerin termoelektrik malzemeler olarak kullanılmasını metallere oranla daha çekici kılmaktadır. TE malzemelerin optimizasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili ilk çalışmalar 1960'lara, A.F. Ioffe ve J. Goldsmid tarafından yüksek oranda katkılanmış (taşıyıcı konsantrasyonu 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} olan) yarıiletkenler ile yapılan çalışmalara dayanır[1,9]. Bir TE malzemenin optimizasyonu ile ilgili parametrelerin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5: S , σ ve κ 'nın n taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Son yıllarda alternatif enerji kaynakları ile ilgili dünya çapında yapılan çalışmalar TE alanında da yapılan çalışmaların ivmelenmesine neden olmuştur. Bunun sonucu olarak özellikle TE malzemelerin optimizasyonu ile ilgili yeni teoriler ortaya çıkmış böylece yeni TE sistemler keşfedilmiştir.

Bu teorilerden biri G. D. Mahan tarafından 1989 da ortaya atılan $10k_B T$ (burada k_B Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır) kuralıdır [10]. Buna göre iyi bir TE malzemenin enerji bant-aralığı $10k_B T$ kadar olmalıdır. Dar bant-aralıklı yarıiletkenler, taşıyıcı mobilitesi yüksek olduğu için, genellikle iyi TE özellik gösterirler. Ancak bant-aralığının aşırı dar olması ZT değerini olumsuz yönde etkileyecek bir etkiye de neden olur. Zira bant-aralığının aşırı dar olması ikincil taşıyıcıların (minor carriers) termal olarak kolaylıkla uyarılmasına ve esas taşıyıcılara zıt yönde ısı taşınmasına katkıda bulunmalarına yol açar. Bu durum termal iletkenliğin artmasına sebep olarak ZT değerinin de düşmesine neden olur. G. D. Mahan'ın bu konuda yaptığı çalışmalar, gerek fonon-kusur saçılmaları ve gerekse ikincil taşıyıcıların termal iletkenliğe katkılarının minimum değerde tutulabilmesi açısından, $10k_B T$ 'nin ideal bir bant-aralığı

olduğunu göstermiştir. Mahan'nın elde ettiği bu sonuç deneysel olarak da oldukça iyi bir uyumla doğrulanmıştır.

Optimizasyonla ilgili diğer bir önemli teorik çalışma da 1986'da J. Goldsmid tarafından gerçekleştirilmiştir. Goldsmid yaptığı bu çalışmada "figure of merit" parametresinin taşıyıcıların etkin kütlesi ve mobiliteleri ($Z \propto \mu m^*$) ile orantılı olduğunu göstermiştir [11]. Bu orantı göz önüne alındığında, iki önemli düşünce öne çıkmaktadır. Bu düşüncelerden Goldsmid ve Mahan tarafından ortaya atılmış olan taşıyıcı etkin kütesinin mobiliteden bağımsız olarak artırılmasıdır. Etkin kütlelerin mobiliteden bağımsız olarak artırılması ancak birden fazla eş bant yapısına sahip yarıiletkenlerde mümkün olabilmektedir. Bu tür bant yapısı genelde yüksek simetrik kristal yapıya sahip yarıiletkenlerde vardır. İkinci düşünce ise G. A. Slack tarafından ileri sürülmüştür. Bu düşünceye göre mobilitenin artırılması söz konusudur. Slack, mobilitenin, TE bileşimini oluşturan elementlerin elektronegativite özellikleri (iki element arasında kovalent bağ yapabilme ölçüsünü veren bir kavramdır) ile yakından ilişkili olduğunu öne sürmüştür [12]. Buna göre, TE malzemeyi oluşturan elementler arasındaki elektronegativite farkı düşük olunca o bileşiğin taşıyıcı mobilitesi de yüksek olmaktadır. Elektronegativite farkının büyük olması elementler arasında iyonik bağ oluşması; dolayısıyla, yüksek oranda yük transferi anlamına gelir. Bu da taşıyıcılarla optik fononların güçlü bir şekilde etkileşmesine, dolayısıyla elektron mobilitelerinin düşmesine neden olur. Slack'ın bu düşüncesi özellikle bazı okside bileşiklerin neden zayıf TE özellik gösterdiğini açıklaması açısından önemlidir.

Z değerini artırmanın bir diğer yolu da güç faktörü ($S^2\sigma$) parametresini artırmaktır. Bu parametrenin artırılmasında izlenen yol, yapının elektriksel iletkenliğini değiştirmeden, Seebeck katsayısının artırılmasıdır. Bunun için kullanılan metod, bileşiğin kristal yapısı içerisinde düşük boyutlu kuantum yapıları geliştirilerek (quantum dots, quantum wire), yapının enerji durum yoğunluğu ile oynamaktır. Ancak son birkaç yılda yapılan deneysel çalışmalar (ki bu tez çalışmasında da bu vardır), kristal içerisinde oluşturulan nano yapıların, güçlü fonon saçılmalarına neden olarak, termal iletkenliğin de önemli ölçüde düşürülmesine katkı sağladığını göstermiştir [13].

Bunun dışında, ZT parametresini artırabilecek diğer önemli bir faktör termal iletkenliği düşürmektir. Termal iletkenliğin, elektronik ve örgü katkısı olmak üzere, iki bileşene sahip olduğunu söylemiştik. Termal iletkenliğin elektronik katkısı $\kappa_e = L\sigma T$ şeklinde Wiedman-Franz yasası ile tasvir edilir. Burada $L = 2.45 \times 10^{-8} W\Omega / K^2$ Lorenz katsayısını, σ elektriksel iletkenliği ve T mutlak sıcaklığı göstermektedir. Termal iletkenliğin örgü (fononlardan gelen) katkısı ise $\kappa_L = \frac{1}{3} C_v \nu_s l$ ile verilir. Burada C_v , birim hacim başına ısı kapasitesi, ν_s ses hızı ve l de ısı taşıyan fononların ortalama serbest yolunu (OSY) göstermektedir. Termal iletkenliğin elektronik katkısı (κ_e) ile güç faktörü ($S^2\sigma$) arasında elektriksel iletkenlikten dolayı doğrudan bir ilişki vardır. Dolayısıyla ZT parametresini artırmak adına yapının termal iletkenliğinin elektronik katkısına müdahale etmek oldukça zordur. Ancak buna karşın termal iletkenliğin örgü katkısı elektronik yapıdan bağımsız olduğu için, bu yapıya müdahale etmek daha gerçekçi sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Termal iletkenlikte fononlardan gelen katkıyı azaltmak ile ilgili düşüncenin temelini formülde yer alan ses hızını (ν_s) ve fononların ortalama serbest yolunu (l) düşürmek oluşturmaktadır.

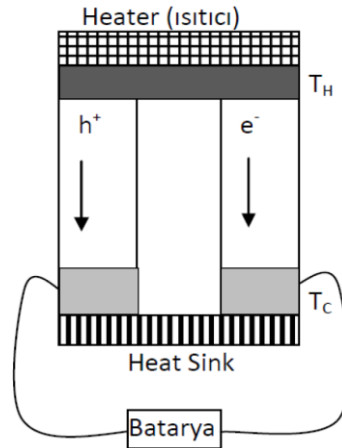
Bu düşüncelerden biri, Aschroft ve Mermin' in (1979) Katıhal Fiziği (Solid State Physics) kitabında bahsettiği gibi, ağır atomların kristal yapı içerisinde ses hızını düşürecek bir rol oynamasıdır [14]. Bu açıdan bakıldığında, ağır atomlardan oluşan bir bileşik (elektronik özellikleri iyi olmak koşuluyla) iyi bir TE malzeme olarak kullanılabilir.

Diğer bir düşünce ise, *kütle dalgalanmaları (mass fluctuation) saçılmalarının* termal iletkenliği düşürücü bir rol oynaması üzerinedir. Bu düşüncenin arkasındaki temel fiziksel olay ise şudur: Eş-valans atomlardan oluşan bir bileşikte, ısı taşıyan fononların dalga boylarının saçılma merkezleri arasındaki uzaklıklar kadar olması, bu fononların güçlü saçılmalar yapmasına neden olur. Öte yandan elektronlar, dalga boyları fononlara oranla daha büyük olduğu için, daha az saçılmaya uğrarlar. Böylece bileşiğin elektronik yapısının daha fazla bozulmamasına karşın, fononların ortalama serbest yolu düştüğü için termal iletkenlik azalmış olur [11].

Fononların ortalama serbest yolu düşürülerek termal iletkenliğin düşürülebileceği ile ilgili bir başka düşünce de G. A. Slack tarafından öne sürülmüş olan ve C. Uher tarafından geliştirilen, birim hücre içerisinde bulunabilecek zayıf bağ oluşturan atomların (*rattler atomlar*) güçlü fonon saçılmalarına sebep olabileceği düşüncesidir. Diğer bir deyişle, açık kristal örgü yapısına sahip bileşiklere ağır fakat atomik yarıçapı küçük olan atomlar katıldığında bu atomlar kristal yapıyı oluşturan esas atomlara oranla zayıf bağ yaptıkları için, bağımsızmış gibi davranıp bağımsız bir titreşim davranışı sergilerler [15]. Bu da ısı taşıyan fononların bu atomlar üzerinden rezonans-saçılmalarına sebep olup termal iletkenliğin önemli ölçüde düşmesine neden olur. Slack'ın öne sürmüştüğü bu düşünce, birçok teorik ve deneysel sonuçlarla doğrulanmıştır. Ayrıca bu düşünce Katkılı Skutterudite (Filled Skutterudite) ve Clathrates gibi bileşik gruplarının TE malzeme olarak kullanılabilmesi fikrini ortaya çıkarmıştır.

Performans

Termoelektrik cihazlar (jeneratör ya da soğutucular) tıpkı ısı pompaları ve ısı motorları gibi termodinamik yasalarına uyarlar. Bir TE cihazın verimlilik ifadesi çıkartılırken bu yasalar göz önüne alınarak ideal bir durum, yani herhangi bir ısı kaybının olmadığı durum için çalışılır.



Şekil 2.6: Bir TE üretici. Burada T_H ve T_C , termo-elementlerin sıcak ve soğuk tarafındaki sıcaklıkları gösteriyor.

Bir TE cihaz birçok TE modülden oluşur. Her bir modülde, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, çok sayıda n- ve p-tipi ısısal olarak paralel elektriksel olarak seri bağlanmış termo-

element çiftlerinden oluşur. Bir TE jeneratörün verimliliğini hesaplamak için, Şekil 2-6 da gösterildiği gibi, bir çift termo-elementten oluşan devreyi kullanmak yeterlidir. Verimlilik hesabı yapılırken her iki termo-elementin sıcak uç kısmına aktarılan ısıtıcı tarafından ısı enerjisinin eşit olduğu varsayılır. Aynı şekilde soğuk uçtaki T_C sıcaklıklarının eşit olduğu kabul edilir. TE malzemeler ile ısıtıcının kontak yaptığı noktadaki kontak direnci ihmal edilir. Ayrıca, her iki termo-element için de S_{AB} (A ve B malzemelerinin toplam Seebeck katsayısı), σ (elektriksel iletkenlik) ve κ (termal iletkenlik)'nın sıcaklıkla değişmediği varsayılır. Bu varsayımları göz önüne aldığımızda, bir TE jeneratör için verimlilik

$$\eta = \frac{\text{bataryaya aktarılan enerji}}{\text{soğurulan ısı enerjisi}} = \frac{w}{q} \quad 2.3.1$$

olur. Termo-elementin sıcak ve soğuk uçları arasındaki sıcaklık farkını $T_H - T_C$ olarak gösterirsek, bu sıcaklık farkından kaynaklanan termo-elementlerin uçları arasındaki potansiyel farkını $\Delta V = S_{AB}(T_H - T_C)$ ile ve bu potansiyel farkının meydana getirdiği akımı da $I = S_{AB}(T_H - T_C)/(R + R_B)$ ile gösterebiliriz. Burada R termo-elementlerin direncini, R_B ise bataryanın direncini göstermektedir. Bu şekilde kurulan devrede sıcaklık farkından dolayı oluşan elektrik enerjisi, diğer bir deyişle bataryaya aktarılan kullanışlı enerji $w = I^2 R_B$ ile gösterilir. Heater tarafından termo-elementlere aktarılan ısı enerjisi q 'nun bir kısmı, termal iletkenlikten dolayı, yok olur ve geri kalan da termo-elementlerin sıcak bölgesinde devrede oluşan akımın meydana getirdiği Peltier soğumasını dengelemekte harcanır. Böylece termo-elementler tarafından soğurulan net enerji $q = \kappa(T_H - T_C) + S_{AB}IT_H$ ile ifade edilir. Buradan, yukarıdaki verimlilik ifadesi

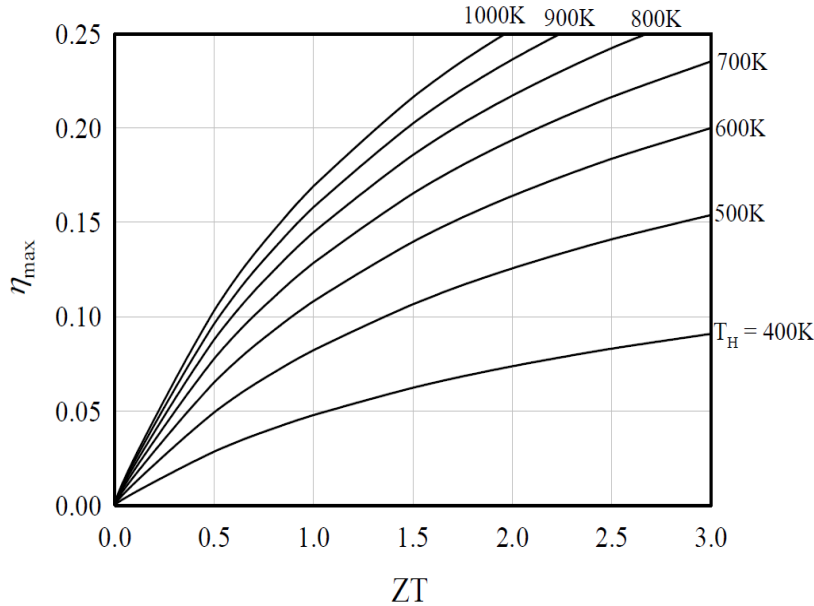
$$\eta = \frac{I^2 R_B}{\kappa(T_H - T_C) - S_{AB}IT_H} \quad 2.3.2$$

şekline dönüşür. (2.3.2) de akım ifadesinde $I = S_{AB}(T_H - T_C)/(R + R_B)$ kullanılıp, ideal bir termodinamik makine için kullanılan *Carnot verimlik ifadesi* bu denklem içine

katılıp ve R_B değeri de verimliliği maksimum yapacak şekilde seçilip yeniden düzenlendiğinde, maksimum verimlilik

$$\eta_{\max} = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \frac{(1 + ZT)^{\frac{1}{2}}}{T_C / T_H (1 + ZT)^{\frac{1}{2}}} \quad 2.3.3$$

şekline dönüşür. Bu denklemde $\frac{(T_H - T_C)}{T_H}$ ifadesi ideal bir termodinamik makine (ısı motoru gibi) için Carnot verimlilik ifadesini, $T = \frac{(T_H + T_C)}{2}$ termoelektrik cihazın çalıştığı ortalama sıcaklığı, $Z = \frac{S_{AB}^2}{\kappa R}$ parametresi (Burada S_{AB} , κ ve R sırasıyla termo-elementlerin Seebeck katsayısı, termal iletkenliği ve direncini göstermektedir.) ise termoelektrik “figure of merit” parametresini göstermektedir. (2.3.3) ilk defa Ioffe tarafından yazılmış olup bir TE jeneratörün verimliliğinin boyutsuz ZT (termoelektrik “figure of merit”) parametresine, diğer bir deyişle termo-element olarak kullanılan malzemenin özelliğine önemli ölçüde bağlı olduğunu gösteren bir bağıntıdır [9].



Sekil 2.7: Bir TE jeneratörün maksimum verimliliğinin boyutsuz ZT parametresine ve T_H sıcaklığına bağlılığını göstermektedir. Burada T_C sıcaklığı 300K olarak alınmıştır.

(2.3.3) göz önüne alınarak bir TE jeneratörün verimliliği ve ZT parametresi arasındaki ilişki ($T_C = 300$ K) Şekil 2.7 de gösterilmektedir [16].

2.4 KATILARDA TRANSPORT OLAYI

Bir TE malzemenin termoelektrik özellikleri açısından optimizasyonu, malzemenin transport parametrelerini (S , σ , κ) iyi anlamaktan geçer. Bu bölümde, bir TE malzemenin transport özelliklerinin temelini oluşturan elektron ve fonon davranışını inceleyeceğiz. Katılarda elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı parametrelerinin çıkarılışında Boltzmann transport denkleminde yararlanılır.

2.4.1 Boltzman Transport Denklemi

Elektrik ya da ısı gradiyentine maruz kalmış ve bu yüzden dengede olmayan bir sistemdeki parçacık dağılım fonksiyonunu bulmak için Boltzman transport denkleminde yararlanılır. Bu dağılım fonksiyonu çıkarılırken ısı gradiyenti ve elektrik alanına maruz kalmış taşıyıcıların kararlı-durumda (steady-state) olduğu varsayılır. Diğer bir deyişle, sistem bir dış etki ile dengeden ayrılmaya zorlanırken taşıyıcıların çarpışmaları ve saçılmaları gibi iç etkilerden dolayı sistemin tekrar denge durumuna zorlandığı varsayılır. Bu anlamda Boltzmann denklemi, dışarıdan uygulanan kuvvetler ile bu kuvvetlerin meydana getirdiği çarpışmalar arasındaki ilişkiyi ve zaman içinde değişen taşıyıcı popülasyonunu vermesi açısından önemlidir. Bu nedenle bir metal yapı için transport parametrelerini bulmaya çalışalım.

Metaller kristal yapıları katılardır. Bu özelliklerinden dolayı bir elektronun bir metaldeki hareketini düşünürken artık serbest elektron modeli yerine elektronun bir periyodik potansiyelde hareket ettiği göz önüne alınır. Elektronun periyodik potansiyelde hareket ettiği kabulü, bir momentumunun ($\hbar\mathbf{k}$, burada \mathbf{k} elektronun Bloch dalga vektörünü göstermektedir) ve bir grup hızının ($1/\hbar dE(\mathbf{k})/d\mathbf{k}$) olmasını gerektirir. Aynı şekilde serbest elektron modelinde, elektronu temsil eden dalga fonksiyonu $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ yerine kristal içerisinde ilerleyen bir elektron için kristalin periyodikliğini de yansıtan $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ dalga fonksiyonu kullanılır. Burada $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ periyodikliği gösteren bir fonksiyondur.

Dengede olan bir sistemdeki elektron dağılımı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile ifade edilir. Sistem dengede (sıcaklık her yerde aynı) ve parçacık dağılımı her yerde aynı

olduğu için bu fonksiyon konumdan (\mathbf{r}) bağımsızdır. Sistem dengeden uzaklaştığında, dağılım fonksiyonu artık \mathbf{r} ve t 'ye bağlı olmaya başlar. Bununla beraber elektronlar için enerjinin, dalga vektörünün bir fonksiyonu olması dağılım fonksiyonun da benzer şekilde \mathbf{k} 'ya, yani dalga vektörüne bağlı olmasını sağlar. Sistemi denge durumundan uzaklaştıran etkinin çok küçük olduğunu, sonuçta elektron topluluğunun dağılımının denge durumundaki dağılımdan çok az fark edeceğini varsayarak dağılım fonksiyonunu $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ ile ifade edelim. Bu dağılım fonksiyonundaki değişim üç temel olaydan kaynaklanabilir.

- Elektronlar \mathbf{r} civarında buldukları bölgenin içine ya da dışına difüzyon yoluyla geçebilir (elektron elektron etkileşimi).
- Elektronlar sıcaklık gradiyenti veya elektriksel alana maruz kalarak bu bölgenin dışına çıkabilir.
- Elektronlar örgü ve kusurlar üzerinden saçılmaya uğrayabilir ve bu da elektronların \mathbf{r} civarından uzaklaşmasına ve yine elektron popülasyonunda bir değişime yol açar.

Yukarıda söz etmiş olduğumuz ilk iki etki Liouville teoreminin kapsamı içindedir. Bu teoreme göre yalıtılmış bir sistemdeki parçacık dağılım fonksiyonu faz eğrisi üzerindeki hareket boyunca sabit kalır. Diğer bir deyişle, elektronların t anında \mathbf{r} noktasındaki sayısı ile $t - dt$ anında $\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt$ noktasındaki sayısı birbirine eşittir. Elektronların aynı zamanda bir dış \mathbf{E} elektrik alanına maruz kalmaları onların dt süresi içinde ivmelenmelerine ve $\hbar\mathbf{k}$ olan momentumlarında $(d\mathbf{k}/dt)dt = e\mathbf{E}dt/\hbar$ kadar bir değişime neden olur. Liouville teoremi yaklaşımını \mathbf{k} - uzayında ele alalım. \mathbf{r} civarında t anında \mathbf{k} dalga vektörüne sahip elektronların dağılımı $t - dt$ anında $\mathbf{k} - (-e)\mathbf{E}dt/\hbar$ dalga vektörüne sahip elektronların dağılımı ile aynı olmalıdır. Herhangi bir çarpışmanın olmadığı durum göz önüne alınırsa,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f[\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} + e\mathbf{E}\frac{dt}{\hbar}, t - dt] \quad 2.4.1$$

olur. Ancak gerçekte elektronlar kristal içerisinde ilerlerken birçok çarpışma (elektron-fonon, elektron-kusur ve elektron-elektron gibi) meydana gelir ve elektronlar

saçılmalara uğrar. Bu da elektronların popülasyonunda değişime neden olur. Bu nedenle yukarıda yazdığımız ifadeye dt süresi içinde elektronların dağılımında meydana gelen değişimi veren bir terimi de, yani $\partial f / dt$ terimini de eklememiz gerekir. Böylece yeni durumda dağılım fonksiyonu

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f[\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} + e\mathbf{E} \frac{dt}{\hbar}, t - dt] + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{çarp}} dt \quad 2.4.2$$

olur. Bu denklemin lineer formda yazılışı

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{çarp}} \quad 2.4.3$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklem *Boltzman transport denklemi* olup sistemin kararlı-durumunu göstermektedir. Denklemin sol tarafı parçacıkların hareketini sağ tarafı ise çarpışmaları göstermektedir. $\psi_{\mathbf{k}}$ ve $\psi_{\mathbf{k}'}$ Bloch durumları arasındaki geçiş olasılığı, H' pertürbe Hamiltoniyen olmak üzere, $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \propto |\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle|^2$ ile gösterilir. Bu kullanılarak çarpışma terimini

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{çarp}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \{ [1 - f(\mathbf{k})] W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}') - [1 - f(\mathbf{k}')] W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \}$$

2.4.3 a

şeklinde ifade edebiliriz. Parantez içindeki iki terimden birincisi \mathbf{k}' dolu seviyesinden $[1 - f(\mathbf{k})]$ boş seviyesine geçişi ikincisi ise \mathbf{k} dolu seviyeden $[1 - f(\mathbf{k}')]$ boş seviyeye geçişi göstermektedir. (2.4.3 a) ' yı 2.4.3' de yerine koyduğumuzda,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \{ [1 - f(\mathbf{k})] W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}') - [1 - f(\mathbf{k}')] W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \}$$

2.4.3 b

şeklinde bir tarafı diferansiyel bir tarafı integral olan *integrodiferansiyel* bir denklem elde ederiz. Bu denklemi çözmek oldukça zordur. Bu nedenle *rölaksasyon zaman yaklaşıklığı* kullanılır. Rölaksasyon zaman yaklaşıklığı, saçılma sürecinin $\tau(\mathbf{k})$ rölaksasyon zamanı zarfında olduğu ve dağılım fonksiyonunda oluşan değişimin bu süre boyunca dağılım fonksiyonunun ortalama değeri ile ifade edilebileceği varsayımına dayanır. Bu yüzden çarpışma terimi, $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ dağılım fonksiyonun $f^0(\mathbf{k})$ denge durumu dağılım fonksiyonu cinsinden

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{carp}} = -\frac{f(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \equiv -\frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad 2.4.4$$

şeklinde yazılır. Uygulanan elektrik alanın çok küçük olduğunu varsayalım diğer bir deyişle kararlı-durumun denge durumundan çok uzaklaşmadığını varsayalım. Bu durumda kararlı-durum dağılım fonksiyonuna denge durumu dağılım fonksiyonu ile yaklaşabiliriz. Böylece Boltzmann transport denklemini lineerleştirerek daha basit bir forma dönüştürmek mümkün olur. Diğer bir deyişle $\nabla_r f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \nabla_r f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ile $\nabla_k f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \nabla_k f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ şeklinde kararlı-durumları denge durumları ile değiştirebiliriz. Böylece Fermi enerjisinin zamana bağlı ifadesinin de eklenmesi ile (2.4.3) yeniden

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right)\mathbf{v}(\mathbf{k}) \left\{ \frac{E - E_F}{T} \nabla_r T - e \left[\boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla_r E_F \right] \right\} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{carp}} \quad 2.4.5$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem lineerleştirilmiş Boltzmann denklemi olarak bilinir. (2.4.4)'ü (2.4.5)'de yerine koyarsak, pertürbe dağılım fonksiyonu $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ 'yi

$$f(\mathbf{k}) = f^0(\mathbf{k}) + \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right)\mathbf{v}(\mathbf{k})\tau(\mathbf{k}) \left\{ e \left(\boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla_r E_F \right) + \frac{E - E_F}{T} (-\nabla_r T) \right\} \quad 2.4.6$$

şeklinde yazabiliriz. Bu, zayıf elektrik alanına ya da sıcaklık gradiyentine maruz kalmış elektronların pertürbe dağılım fonksiyonunu veren genel bir ifadedir.

2.4.2 Transport Parametreleri

Zayıf elektrik alan yada sıcaklık gradyenti varlığında elektron dağılımının nasıl pertürbe olduğunu yukarıda ifade etmiştik. Bu kısımda sistemin kararlı-durumuna ulaştığı anda ne tip akımların meydana gelebileceği ifade edilecektir. Bu yapılırken öncelikle akım yoğunluğu ifadesinden yararlanılır. Kristal içerisinde taşıyıcıların hareket ettiği durumu göz önüne alalım. Ters örgü uzayında \mathbf{k} civarında d^3k hacim elemanında akıma katkıda bulunacak taşıyıcıların sayısı $(1/8\pi^3)v(\mathbf{k})d^3k$ (Burada $v(\mathbf{k})$ parçacıkların hızını, ise d^3k hacim elemanını göstermektedir.) olduğunu biliyoruz. Burada taşıyıcı olarak adlandırdığımız varlıklar elektron olduğu için spinlerinden dolayı her bir \mathbf{k} seviyesinde iki elektron bulunacaktır. Ayrıca yapı içerisindeki elektronların Fermi-Dirac dağılımına uyduğunu da hesaba katarak, tüm seviyeler üzerinden integral alındığında akım yoğunluğunu, elektrik için

$$\mathbf{J}_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(\mathbf{k})f(\mathbf{k})d^3k \quad 2.4.7$$

ısı için ise

$$\mathbf{J}_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int v(\mathbf{k})[E - \zeta]f(\mathbf{k})d^3k \quad 2.4.8$$

şeklinde bulunur. Denklem (2.4.8)' de ifade edilen ζ parametresi kimyasal potansiyeli ya da diğer bir adıyla serbest enerjiyi ifade etmektedir. Ancak metaller için Fermi enerjisi olarak da adlandırılır. Buradaki $[E - \zeta]$ ifadesi termodinamik yasalarından gelmektedir. Termodinamik yasalardan ısı enerjisinin iç enerji ile serbest enerji arasındaki farka eşit olduğunu biliyoruz. Sistem denge durumundayken herhangi bir akım oluşmayacağından, akım ifadesini elde etmek için (2.4.7)ve (2.4.8)'de belirtilen $f(\mathbf{k})$ dağılım fonksiyonu yerine (2.4.6) da gösterilen pertürbe dağılım fonksiyonunu kullanmamız gerekir. (2.4.6)'yi (2.4.7)'de yerine koyup denge durumu dağılım fonksiyonunu ifade eden $f^0(\mathbf{k})$ ihmal edilirse, elektrik akım yoğunluğu

$$\mathbf{J}_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(\mathbf{k})v(\mathbf{k})\tau\left(-\frac{df^0}{dE}\right)\left[e\mathcal{E} \frac{n!}{r!(n-r)!} - \nabla\zeta + \frac{E - \zeta}{T}(-\nabla T)\right]d^3k$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \left(-\frac{df^0}{dE}\right) \left[\boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla \zeta\right] \frac{dS}{|\mathbf{v}|} dE \\
&+ \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \left(-\frac{df^0}{dE}\right) \left[\frac{E-\zeta}{T}\right] (-\nabla T) \frac{dS}{|\mathbf{v}|} dE
\end{aligned} \tag{2.4.9}$$

ifadesini elde ederiz. Benzer işlemi ısısal akım yoğunluğu için yapacak olursak, yani (2.4.6)'yı (2.4.8)'de yerine koyup $f^0(\mathbf{k})$ 'yı ihmal edersek,

$$\begin{aligned}
J_Q &= \frac{2}{8\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \tau \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \left[e\boldsymbol{\varepsilon} - \nabla \zeta + \frac{E-\zeta}{T} (-\nabla T) \right] (E-\zeta) dk \\
&= \frac{e\tau}{4\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \left[\boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{e} \nabla \zeta\right] \left[(E-\zeta) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \right] \frac{dS}{|\mathbf{v}|} dE \\
&+ \frac{\tau}{4\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) \frac{(E-\zeta)}{T} (-\nabla T) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \frac{dS}{|\mathbf{v}|} dE
\end{aligned} \tag{2.4.10}$$

buluruz. Burada $d^3k = dS d\vec{k}_\perp = dS dE / |\nabla_k E|$ dönüşümünü kullanarak k-uzayı hacim elemanı üzerinden olan integrali sabit enerji yüzeyi üzerinden alınan integrale dönüştürebiliriz. Yukarıdaki ifadeleri basitleştirmek için

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \frac{\tau}{\hbar} \iint \mathbf{v}(\mathbf{k}) v(\mathbf{k}) (E-\zeta)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \frac{dS}{|\mathbf{v}|} dE \tag{2.4.11}$$

şeklinde bir integral tanımlanır. Böylece (2.4.9)ve (2.4.10) ifadeleri

$$\mathbf{J}_e = e^2 K_0 \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{eK_1}{T} (-\nabla T) \tag{2.4.12}$$

$$\mathbf{J}_Q = eK_1 \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{K_2}{T} (-\nabla T) \tag{2.4.13}$$

haline dönüşür. Bu iki eşitlik, elektrik akımının sadece elektrik alandan değil aynı zamanda sıcaklık gradiyentinden de üretilebileceğini; benzer şekilde, ısı akımının da

sadece sıcaklık gradiyentinden değil aynı zamanda elektrik alana da bağlı olduğunu göstermesi açısından önemlidir. (2.4.11)'de gösterilen integrali çözmek için Fermi fonksiyonunun enerji üzerinden alınan aşağıdaki genel integrali kullanılabilir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(E) f(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(E) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dE \quad 2.4.14$$

burada $\psi(E) = d\Phi(E)/dE$ olarak ifade edilir. $-\partial f^0/\partial E$ ancak ζ nin bir kaç $k_B T$ değeri içinde geçerli olduğu için, enerjiyle düzgün değişen $\Phi(E)$ fonksiyonu $E = \zeta$ 'e kadar genişletilebilir. Bu seriye açılımda doğruluğu göstermesi açısından sadece ilk birkaç terimi almak yeterlidir. Bu durumda $\Phi(E)$ fonksiyonunu,

$$\Phi(E) = \Phi(\zeta) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(E-\zeta)^n}{n!} \right] \left[\frac{d^n \Phi(E)}{dE^n} \right]_{E=\zeta} \quad 2.4.15$$

şeklinde yazabiliriz. Bu ifadeyi (2.4.14)'de yerine koyarsak,

$$\int \Phi(E) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dE = \Phi(\zeta) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \left[\frac{\partial^2 \Phi(E)}{\partial E^2} \right]_{E=\zeta} + \dots, \quad 2.4.16$$

elde ederiz. Buradaki $-\partial f^0/\partial E$ ifadesi $(E-\zeta)$ nin bir çift fonksiyonu olduğu için (2.4.15)'de n 'nin sadece çift değerleri yerine konuldu.

İzotermal durumda, yani ısı gradyentinin sıfır olduğu durumda elektrik akımı

$$\mathbf{J}_e = e^2 K_0 \boldsymbol{\varepsilon} \quad 2.4.17$$

olur. K_0 'ın açık formu (2.4.17)'de yerine konursa, elektrik akımı

$$\mathbf{J}_e = \frac{e^2}{4\pi^3} \frac{\tau(E_F)}{\hbar} \int_{E=E_F} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{dS_F}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\varepsilon} \quad 2.4.18$$

şeklinde bulunur. Burada $\boldsymbol{\sigma}$ elektriksel iletkenlik tensörünü göstermektedir. Kristal yapılarda akım yoğunluğu her zaman elektrik alana paralel olmayabilir. Bu durumda elektriksel iletkenliği tensör olarak göstermek faydalıdır. Bu ifadeden $\boldsymbol{\sigma}$ elektriksel iletkenlik tensörünün bileşenleri

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2 \tau(E_F)}{4\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} \frac{v_i(\mathbf{k}) v_j(\mathbf{k}) dS_E}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \quad 2.4.19$$

şeklinde ifade edilebilir. Kübik metaller ve izotropik poli-kristal metaller için tensör, skaler olarak alınır. $\boldsymbol{\varepsilon}$ elektrik alanını sadece bir eksen, x-ekseni boyunca uygulayalım.

$v_x^2 = (1/3)v^2$ alındığında elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \frac{e^2 \tau(E_F)}{12\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} v_x dS_E = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} \ell_e dS_E \quad 2.4.20 \text{ a}$$

şeklinde bulunur. Bu ifadedeki $\ell_e = v_x \tau(E_F)$ elektronların ortalama serbest yolunu göstermektedir. (2.4.20) elektriksel iletkenliğin temel bağıntısını göstermektedir. Bu ifadede integral $E(\mathbf{k}) = E_F$ Fermi yüzeyi üzerinden alındığı için sadece Fermi seviyesi civarındaki elektronların iletkenliğe katkıda bulunduğunu göstermesi açısından önemlidir. Elektriksel iletkenliğin genel formülünü bulmak için integrali çözmek gerekir. Bunun için de elektronların parabolik bir bantta hareket ettiği (neredeyse serbestmiş gibi) bir model göz önüne alınır. Bu durumda Fermi yüzeyi civarında elektronların hızı $\mathbf{v}(E_F) = \hbar \mathbf{k}_F / m^*$ (burada m^* etkin kütle göstermektedir) ve Fermi yüzeyi üzerinden alınan integralin sonucu da $4\pi k_F^2$ dir. Bu iki bağıntıyı (2.4.20 a)' da yerleştirdiğimizde, elektriksel iletkenlik ile ilgili genel ifadeyi

$$\sigma = \frac{e^2 \tau(E_F)}{4\pi^3 \hbar} \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar k_F}{m^*} \right) (4\pi k_F^2) = \frac{e^2 \tau(E_F)}{3\pi^2 m^*} k_F^3 = \frac{e^2 \tau(E_F)}{3\pi^2 m^*} 3\pi^2 n = \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m^*}$$

2.4.20 b

olarak buluruz.

Benzer şekilde, termal iletkenlik ancak elektrik akımının sıfır olduğu durumda ölçülebilir. Buna göre denklem (2.4.12) 'da $J_e = 0$ yazılıp elektrik alan bu ifadeden çekilerek (2.4.13)'de yerine konursa ısı akımı

$$J_Q = \frac{1}{T} [K_2 - K_1 K_0^{-1} K_1] (-\nabla T) = \kappa (-\nabla T) \quad 2.4.21$$

şeklinde bulunur. Burada κ elektronik termal iletkenliği göstermektedir. Metaller ve dejenere yarıiletkenler için $K_1 K_0^{-1} K_1$ çarpımı çok küçük olup ihmal edilebilir. Bu durumda elektronik termal iletkenlik,

$$\kappa = \frac{1}{T} [K_2 - K_1 K_0^{-1} K_1] \cong \frac{K_2}{T} \quad 2.4.22$$

olarak bulunur. Eğer $\Phi(E) = (E - E_F)^2 K_0(E_F)$ şeklinde bir fonksiyon tanımlarsak (2.4.16)'nu kullanarak ve $[\Phi(E)]_{E=E_F} = 0$ olduğunu dikkate alarak, K_2 ve K_0 arasındaki ilişkiyi

$$K_2 = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} 2K_0(E_F) = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} K_0(E_F) \quad 2.4.23$$

şeklinde ortaya koymak mümkündür. Şimdi (2.4.23)'yi (2.4.22)'de yerine koyduğumuzda, termal iletkenlik ifadesini,

$$\kappa = \frac{K_2}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} K_0(E_F) = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \sigma \quad 2.4.24$$

olarak buluruz. Bu, daha önceki bölümde de anlatmış olduğumuz Wiedman-Franz yasasıdır.

Bir diğer transport parametresi olan Seebeck katsayısını bulmak için malzemenin üzerinde bir sıcaklık gradiyenti yarattığımızı ve ucu açık bir devreye bağladığımızı varsayalım. Diğer bir deyişle, malzeme üzerinde bir sıcaklık gradiyenti dışında akım oluşturacak herhangi bir dış etki bulunmasın. Elektrik akımının sıfır olduğunu varsayarak sıcaklık gradiyentinin sebep olduğu elektriksel potansiyeldeki artışı (2.4.12)'yi sıfıra eşitleyerek,

$$\varepsilon = \frac{K_0^{-1} K_1}{eT} \nabla T = S \nabla T \quad 2.4.25$$

elde ederiz. Burada S , Seebeck katsayısı ya da termo-güç olarak bilinir ve yukarıdaki ifadeden

$$S = \frac{K_0^{-1} K_1}{eT} \quad 2.4.26$$

olarak bulunur. (2.4.11) kullanılarak K_0 ve K_1 arasındaki ilişkinin

$$K_1 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left[\frac{\partial K_0(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad 2.4.27$$

olduğu görülür. Bu ifade (1.5.26)'de yerine konulduğunda Seebeck katsayısı

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{e k_B^2 T}{\sigma} \left[\frac{\partial K_0(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{\sigma} \left[\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right) k_B T \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

2.4.28

olarak bulunur [17].

2.5 TE MALZEME SEÇİMİNDE PGEC (PHONON GLASS ELECTRON CRYSTAL) YAKLAŞIMI

Daha önceki bölümde termoelektrik figure of merit (ZT) parametresinin değerinin artırılmasında izlenen en önemli yollardan birinin termal iletkenliğin düşürülmesi olduğundan söz etmiştik. Bunun için de özellikle fononlardan gelen katkıyı azaltmak olduğunu belirtmiştik. Fononlardan gelen termal iletkenlik katkısını (örgü termal iletkenlik katkısı),

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_v v \ell \quad 2.5.1$$

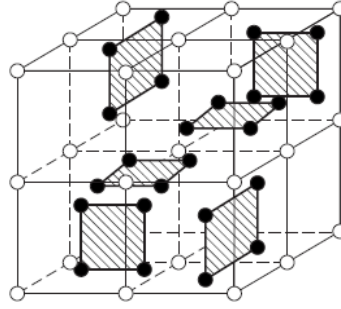
ile gösterebiliriz. Burada C_v birim hacim başına ısı kapasitesini, v ses hızını ve ℓ ise fononların ortalama serbest yolunu (OSY) göstermektedir. Termal iletkenlik de, tıpkı elektriksel iletkenlik veya özdirenç gibi, malzemenin cinsine bağlı olan bir parametredir. G. A. Slack, 1979 da yapmış olduğu çalışmada, bu düşüncüyü biraz daha ileri taşıyarak her bir malzemenin bir minimum örgü (lattice) termal iletkenlik (κ_{Lmin}) değerinin olabileceğini ileri sürmüştür [18]. Slack, minimum lattice termal iletkenlik değerine ulaşılabilmesi için, fononların ortalama serbest yolunun (ℓ) fononların dalga boyuna eşit olması gerektiğini ifade etmiştir. Slack bu düşüncesini ortaya koyarken C. Kittel' in cam gibi amorf yapıların termal iletkenliği üzerine yaptığı çalışmadan esinlenmiştir. C. Kittel' 1949 da yapmış olduğu çalışmada amorf yapıların termal iletkenliğini incelerken, fononların ortalama serbest yolunun atomik boyutta olduğunu gözlemlemiştir. Slack bu çalışmadan esinlenerek metal olmayan (tek kristaller) bileşiklerin termal iletkenlikleri üzerine yaptığı çalışmalarda, bu bileşiklerin bazılarının tıpkı amorf yapılarda olduğu gibi örgü termal iletkenlik değerinin çok düşük; buna karşın elektriksel iletkenliklerinin amorfplarinkine oranla çok daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir.

Slack bu gözleminden yola çıkarak, TE malzemeler için önemli bir buluş olan PGEC (Phonon Glass and Electron Single Crystal) modelini geliştirmiştir [12]. Bu model, termal iletkenlikleri amorf yapılar gibi düşük, elektriksel iletkenlikleri tek kristaller gibi yüksek olan bileşiklerin iyi TE özellik gösterebileceğini ileri sürmektedir. Diğer bir

deyişle fononların ortalama serbest yolu mümkün olduğu kadar kısa olurken, elektronların ortalama serbest yolu mümkün olduğu kadar uzun olan malzemeler bulunmalıdır. Doğada kendiliğinden var olmayan bu bileşiklerin sentezlenebileceğini ilk kez David Cahill 1992’de yaptığı çalışma ile ortaya koymuştur. Açık kristal örgü yapısına sahip tek kristallerin katkılanması ile bunun mümkün olabileceğini ifade etmiştir. Buradaki açık örgü yapısından kasıt, örgü yapısı, katkı atomlarının yerleşebileceği kadar geniş olan tek kristallerdir. Bu geniş boşluklu örgü yapısına sahip tek kristaller farklı atomik yarıçapa ve kütleyle sahip atomlarla katkılanırsa, bu katkı atomları yapıyı oluşturan atomlarla zayıf bağ yapacak ve böylece boşlukta bağımsız bir titreşici (rattler) gibi davranacak Cahill [19]; bu da güçlü fonon saçılmalarına neden olarak fononların ortalama serbest yolunu azaltacaktır. Slack ve Tosulaka’nın 1994-1995 yıllarında ileri sürdüğü PGEC yaklaşımı sayesinde Clathrates ve Skutterudite gibi bileşiklerin TE malzemeler olarak kullanılabilceği fikri ortaya çıkmıştır. Bu tez çalışmasının temel konusu olan Skutterudite bileşikler ile ilgili geniş bilgi bir sonraki bölümde verilecektir.

2.6 SKUTTERUDİTE BİLEŞİKLER

Skutterudite bileşikler sahip oldukları yüksek TE özelliklerinden dolayı günümüzün TE enerji dönüştürücüleri arasında önemli bir yere sahip ve üzerinde en çok çalışma yapılan bileşik gruplarından biridir [20]. İlkez 1845’de Norveç’in küçük bir maden kasabası olan Skutterud’da keşfedilmesinden dolayı bu adı almıştır. Skutterudite bileşiklerin kristal yapısı ilk kez 1928’de Oftedal tarafından ortaya konmuştur. Bu bileşiklerin kristal yapısı cisim merkezli kübik yapıda (bcc) olup uzay grubunda ($Im\bar{3}$) bulunur. MX_3 kimyasal formülü ile karakterize edilirler. Burada M; Co, Rh, Ir gibi metal atomlarını, X; P, As, Sb pnicojen atomlarını göstermektedir. Tipik bir skuterudite bileşiğin birim hücresi iki şekilde tasvir edilir. Birinci şekil, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, birim hücrenin, koordinat merkezinden $\frac{1}{4}$ oranında kaydırılması ile elde edilmiş yapıdır. Bu gösterim şekli özellikle skutterudite bileşiklerinin açık örgü yapısını (kristal içerisinde bulunan geniş boşlukları) göstermesi açısından önemlidir. Bir diğerk gösterim şekli ise Şekil 2.9’daki gibi, skutterudite bileşiğin gerçek birim hücresini yansıtan “octehedral” örgü yapısıdır.



Şekil 2.8 Cisim merkezinden $\frac{1}{4}$ oranında kaydırılmış tipik bir Skutterudite bileşik olan CoSb_3 'in birim hücresi.

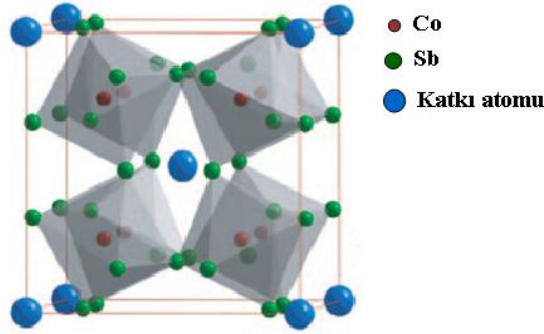
Şekilde 2.8 gözönüne alındığında, skutterudite bileşiğin birim hücresi sekiz küçük küpten oluşmaktadır. Bu sekiz kübün altı tanesinde diktörtgen bir halka oluşturacak şekilde Sb atomları (siyah dolu küreler) yerleşmişken Co atomları (beyaz boş küreler) küplerin köşelerinde bulunacak şekilde yerleşmiştir. Birim hücrede katkı atomlarının yerleşebileceği iki geniş boşluk bulunmaktadır. Bu boşluklar katkı atomları ile doldurularak yapının elektronik ve termal iletkenlik özelliğinin değiştirilebilmesi mümkündür.

Bir skutterudite bileşiğin birim hücresinde 32 atom bulunmaktadır. Birim hücrede boşlukların bulunmasını vurgulamak açısından MX_3 yerine bundan böyle daha açık olan $\square_2 M_8 X_{24}$, ya da en yaygın olarak $\square M_4 X_{12}$ yazılışını kullanacağız. Burada, \square sembolü yapı içerisindeki boşluğu, M harfi Co, Rh, Ir gibi metal atomlarını, X harfi de P, As, Sb pnicojen atomlarını göstermektedir.

İkili Skutterudite bileşiklerin elektriksel iletkenlik ve mobilite değerlerinin oldukça yüksek olmasının yanı sıra termal iletkenliklerinin de oldukça yüksek olması, bu bileşiklerin TE malzemeler olarak kullanılabilirlikleri konusunda soru işaretleri yaratmıştır. Bu nedenle bu Skutterudite bileşiklerinin TE malzemeler olarak kullanılabilirlik durumuna getirilmesi bu bileşiklerin boşluklarının uygun atomlarla doldurulması ile olur. İşte Slack ve Tosulaka'nın IrSb_3 skutterudite bileşiğinin termoelektrik özellikleri üzerine yaptığı yukarıda sözünü ettiğimiz çalışmada dayandığı temel fikir budur. Cahill, bileşiğin elektronik yapısındaki değişimi katkı atomlarının metal olmaları dolayısıyla yapıya elektron vermesine bağlamıştı. Slack'ten sadece bir

yıl sonra Morelli ve arkadaşları Slack'ın önerisini doğrulayan önemli deneysel sonuçlar elde ettiler [21].

Katkılı Skutterudite bileşiklerde, katkı atomlarının konumlarını belirgin şekilde göstermesi açısından Şekil 2.9'da Skutterudite bileşiğin gerçek birim hücre tasviri gösterilmektedir. Burada katkı atomları koordinat düzleminin merkezinde (0, 0, 0) bulunacak şekilde konumlanmıştır.



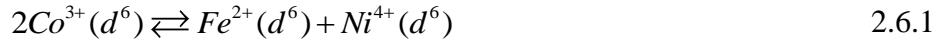
Şekil 2.9 : CoSb₃ Skutterudite bileşiğin gerçek birim hücresi.

Skutterudite bileşikler ile ilgili olarak geniş çaplı teorik ve deneysel çalışmalardan biri Ctirad Uher tarafından 2001 yılında yapılmıştır. Bu çalışma bugün Skutterudite bileşikleri üzerine yapılan birçok çalışmaya da ışık tutmuştur [20].

Uher'in, bu çalışmada ifade ettiği önemli noktalardan bir tanesi valans elektron dengesinin Skutterudite yapının oluşmasında önemli bir rol oynadığıdır. Biraz açmak gerekirse, Şekil 2.9'dan görüleceği üzere, her bir Co atomu (bordo renkli küreler) altı Sb atomu (yeşil renkli küreler) tarafından kuşatılarak CoSb₆ şeklinde Octohedral (Sekizgen) bir yapı oluşturmaktadır. Burada altı Sb atomundan gelen valans elektron katkısı 9 ve Co atomunun da sahip olduğu valans elektron sayısı 9 dur. Bundan dolayıda Co-Sb atomları arasında kovalent bağ yapısı vardır. Her bir CoSb₆ octehedral yapıda toplam 18 valans elektronu bulunur. Birim hücre içerisinde 8 adet octehedral yapı olduğundan 32 atomlu Skutterudite bileşiğin birim hücresinde toplam valans elektron sayısı 144 olacaktır. Bu valans elektronuna sahip Skutterudite bileşik *Diamagnetik Yarıiletken* özellik gösterir. Ancak valans elektron sayısının bu değer altında ya da üstünde olması durumunda yapı *Paramagnetik Yarıiletken* ya da *Paramagnetik Metalik* özellik gösterir. Örneğin, yapı içerisinde tüm Co atomları periyodik tabloda sol

komşusu olan Fe atomları ile değiştirildiğinde oluşan yapı, tam bir birim hücre için Fe_8Sb_{24} ya da yarım bir birim hücre için Fe_4Sb_{12} yapı olacaktır. İlk etapta bakıldığında yapı MX_3 formuna uygun diamagnetik yarıiletken gibi görünmesine karşın, gerçek anlamda paramagnetik yarıiletken bir bileşiktir. Fe atomlarının son yörüngesinde valans elektron sayısı Co atomunkinden bir eksiktir, bunun anlamı Fe-Sb arasında bir bağın eksik olmasıdır. Bu eksik bağdan dolayı yapı elektronik olarak, Paramagnetik yarıiletken özellik gösterecektir. Benzer durum Co atomlarının periyodik tabloda sağ komşusu olan Ni atomları ile değiştirilmesi durumunda da geçerlidir. Burada Ni atomunun valans elektron sayısının Co'dan bir fazla olması, Ni-Sb arasında fazladan bir bağ oluşmasına neden olur. Böylece bu fazla valans elektronundan dolayı, yapı bu sefer Paramagnetik Metalik özellik gösterir.

Paramagnetik metalik özellik gösteren bileşikler oldukça düşük Seebeck katsayısına sahip ve yüksek termal iletkenlik özelliklerine sahip olmalarından dolayı TE enerji dönüştürücüler olarak kullanılamazlar. Ancak C. Uher, yapının Paramagnetik Metalik özellikten Diamagnetik Yarıiletken özelliğe geçişinin yük dengesinin sağlanması ile mümkün olabileceğini ileri sürmüştür. Bu yük dengesi



şeklinde ifade edilebilir. Benzer durum Pnicogen (P, As, Sb) ile koşu atomları arasında da kurulabilir. Diğer bir deyişle, $Co_4Ge_6Se_6 \equiv CoGe_{1.5}Se_{1.5}$ ya da $Fe_4Sb_8Te_4 \equiv FeSb_2Te$ şeklinde yük dengesi sağlanarak yarıiletken Skutterudite yapı korunabilir. $FeSb_2Te$ ve $CoGe_{1.5}Se_{1.5}$ gibi Skutterudite bileşiklere *Üçlü Skutterudite Bileşikler* denir. Üçlü Skutterudite Bileşikler, benzer formu oluşturan ikili bileşiklere oranla çok daha düşük termal iletkenliğe sahiptir. Termal iletkenliğin düşmesi olayı katılan atomların çeşitliliğinden kaynaklanan örgü düzensizliğinin bir sonucudur. Ancak bu örgü düzensizliği fononların saçılmalarına sebep olduğu gibi taşıyıcıların da güçlü saçılmalarına neden olmaktadır. Bu yüzden taşıyıcı mobilitesi düşmektedir. Bu da malzemenin iyi TE özellik göstermesini engellemektedir.

2.6.1 Katkılı Skutterudite Bileşiklerin Elektriksel ve Termal İletkenlik Özellikleri

Önceki bölümde Skutterudite bileşiklerin birim hücresinde bulunan iki geniş boşluğun katkılanması ile *Katkılı Skutterudite Bileşikler*'in elde edilebileceğinden bahsetmiştik. Genellikle katkı atomu olarak kullanılan elementler, Alkalın, Alkalın Toprak ve Nadir Toprak grubu elementleridir. Ancak son yıllarda bu gruplar dışında In, Tl, Ga gibi elementler de katkı atomu olarak kullanılmaya başlanmıştır [22-28].

İlk Katkılı Skutterudite Bileşik ($\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$) olup 1977 yılında Jeitschko tarafından sentezlenmiştir [29]. Katkılı Skutterudite Bileşikler genelde $R^{4+}[\text{T}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ ile formüle edilir. Burada R ; elektropozitif katkı atomunu, T ; Co atomuna komşu sağ ve sol sütundaki geçiş elementlerini, X ; pnicojen atomlarını ve üstel rakam yük dengesini göstermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli nokta T_4X_{12} 'ün daha önce ikili yapıyı tarif eden nötr M_4X_{12} 'den farklı bir anlam ifade etmesidir. Zira burada T, periyodik tabloda Co atomuna komşu olan Fe gibi, valans elektronları Co atomundan 1 eksik olan, atomları yansıtmaktadır. Burada R atomu bu eksik valans elektronunu karşılayan katkı atomunu yansıtmaktadır. Böylece yarıiletken diamagnetik Skutterudite yapı oluşması için gerekli olan 72 valans elektron koşulu (yarım birim hücre için) sağlanmış olur. Bu valans koşulunun sağlanamadığı skutterudite bileşikler yukarıda bahsettiğimiz gibi, paramagnetik metalik ya da paramagnetik yarıiletken davranış gösterirler. Buda yüksek TE özellik için istenen bir durum değildir. Buna göre $R^{4+}[\text{T}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ şeklindeki yapının yük dengesinin korunması, diğer bir deyişle yarıiletken diamagnetik yapının elde edilmesi için Skutterudite yapı içerisindeki geniş boşlukları dolduracak katkı atomunun 4 valans elektrona sahip olması gerekir. Ancak, mevcut elementler içerisinde U, Th ve Ce gibi birkaç element dışında bu koşulu sağlayan elementler bulunmamaktadır. Bu durum ilk etapta yapı çeşitliliği açısından sınırlama getirmiş gibi görünse de, aslında, tersi bir durum söz konusudur. Zira, gerek Pnicojen atomlarının komşu atomlarla yerdeğiştirmesi gerekse Co, Rh, Ir gibi atomların komşu atomlarla (Fe, Ni,...) yerdeğiştirmesiyle, katkı atomuna rağmen denge için eksik kalan valans elektron sayısını tamamlamak mümkündür. Böylece yük dengesi korunduğu gibi Skutterudite yapı çeşitliliği de artırılmış olur.

Mobilite, Seebeck katsayısı gibi özellikler incelendiğinde ikili skutterudite bileşikler (katkısız) katkılı Skutterudite bileşiklere oranla daha öne çıkmaktadır. Ancak ikili bileşiklerin termal iletkenlik değerlerinin çok yüksek olması (10-18 W/m-K), ZT parametresinin değerini önemli ölçüde düşürmekte; bu nedenle de bu bileşiklerin TE enerji dönüştürücüleri olarak kullanılabilirliğini ortadan kaldırmaktadır.

Katkılı Skutterudite bileşiklerde katkı atomlarının elektron-verici (donor) gibi davranması, bu bileşiklerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin ikili Skutterudite Bileşikler'e oranla 2-3 kat yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine karşın, Seebeck katsayısı da göz ardı edilemeyecek kadar yüksektir (oda sıcaklığında 100-150 $\mu\text{V}/\text{K}$ arasında). Dolayısıyla Katkılı Skutterudite Bileşikler'in güç faktörü ($S^2\sigma$) değeri ikili bileşiklerle karşılaştırılabilir derecede yüksek olmaktadır. Ancak katkılı Skutterudite bileşikleri, TE özellik açısından, asıl değerli kılan husus sahip oldukları düşük termal iletkenlik ve buna bağlı olarak ZT parametresindeki artıştır. Katkılı Skutterudite Bileşiklerde termal iletkenliğin düşük olmasının nedeni de yukarıda söylendiği gibi, katkı atomlarının pnikogen atomlarla zayıf bağ yapması ve dolayısıyla Einstein Osilatörü gibi davranmasıdır. Yapı içerisinde izole bir osilatör gibi davranan bu atomlar ısı taşınımına katkı sağlamadıkları gibi ısı taşıyan fononlarla etkileşerek onların güçlü saçılmalarına sebep olmaktadır. Bu saçılmalara bağlı olarak fononların OSY' u düşmekte böylece fononlardan gelen termal iletkenlik katkısı önemli ölçüde azalmaktadır. Katkı atomlarının birer Einstein Osilatörü gibi davrandığını gösteren en önemli kanıtlardan biri yapı içerisindeki atomların *ADP* (*Atomic Displacement Parameter*) parametresinin değeridir. Bu parametre Elastic Nötron Saçılması ya da X-Ray saçılma spektrumundan hesaplanabilen, atomların yerdeğiştirmesini temsil eden bir parametredir. Bu parametre incelendiğinde, katkı atomlarının ADP değerinin yerleşik (yapıyı oluşturan esas atomlar) atomlarına oranla 2-3 kat daha büyük olduğu görülmüştür. Katkı atomları ve yerleşik atomların ADP değerleri arasındaki büyük fark, katkı atomlarının yapı içerisinde zayıf bağ yaptığı (loseley bonding); bundan dolayı da bağımsız osilatörler gibi davrandığı şeklinde yorumlanabilir. *Fonon Dispersiyon Spektrumu* da osilatör varsayımını destekleyen diğer önemli bir deneysel sonuçtur.

Skutterudite yapılarda fononların saçılmalarına neden olan ve termal iletkenliğin düşmesinde rol oynayan başka faktörler de vardır. Bunlar arasında (a) fononların metal ya da pnictogen atomları bölgesinde oluşan noktasal kusur saçılmaları; (b) metal ve pnictogen atom bölgelerine farklı atomik kütle ve yarıçapa sahip atomların yerleşmesi ile oluşan kütle dalgalanma ve fononların bunlar üzerinden saçılması ve (c) fononların kristalin yapı taşlarının (grain boundary) sınırlarına yerleşen nano yapılar üzerinden saçılmaları bulunmaktadır.

2.6.2 CoSb₃ Bazlı Skutterudite Bileşikler

Skutterudite bileşikler içerisinde üzerinde en çok çalışılan bileşik CoSb₃ dur. Bunun birkaç önemli nedeni bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi, bu bileşiklerin CoAs₃ ya da CoP₃ gibi diğer skutterudite bileşiklere göre daha dar bir yasak enerji bant aralığına sahip olması ve bundan dolayı da taşıyıcı mobilitesinin yüksek olmasıdır. Diğer bir önemli neden Sb atomunun P ve As'ye oranla daha büyük atomik yarıçapa sahip olması buna bağlı olarak birim hücrede bulunan boşlukların yarıçapının da büyümesidir. Boşlukların çapının artması bazı büyük yarıçaplı katkı atomlarının da kolayca yerleşmesini ve katkılama oranının artmasını sağlamaktadır. Diğer önemli bir tercih nedeni ise bu elementlerin diğer elementlere oranla daha ucuz olması ve sentezleme maliyetinin düşük olmasıdır.

2.6.3 Skutterudite Bileşiklerin Geliştirilmesi

Katkılı Skutterudite Bileşikler bazı TE malzemelere göre daha düşük termal iletkenlik değerine sahiptir. Ancak teorik değer olan 0.31 W/m-K ile karşılaştırıldığında termal iletkenlik değeri halen çok yüksektir. Bundan dolayı da bugün katkılı Skutterudite bileşikler ile ilgili yapılan çalışmaların temel hedefi termal iletkenlik değerinin daha da düşürülmesi ve teorik değere yaklaştırılmasıdır. Bu da ancak fononlardan gelen katkının minimum düzeye düşürülmesi ile mümkün olabilir.

Fononlardan gelen termal iletkenlik katkısının düşürülmesi ile ilgili teorilerden bir tanesi J. Yang ve arkadaşlarının geliştirdiği Çoklu Katkı Atomu ile Katkılama yaklaşımıdır [30]. Bu yaklaşıma göre, yapıya katılan her katkı atomunun farklı kütle ve yarıçapa sahip olması nedeniyle yapı içerisinde birer Einstein Oszilatörü gibi davranan bu katkı atomlarının her birinin kendine özgü bir titreşim frekansının, genliğinin ve

gerilme sabitinin olmasını gerektirir. Yapının farklı atomik yarıçap veya gerilme sabitine sahip birden çok katkı atomu ile katkılanması, fononların farklı titreşim genliğine sahip olması ve gerilme katsayısı farklı olan daha çok katkı atomuyla etkileşmesi anlamına gelir. Bu da fononların rezonans saçılmalarına neden olarak ilerlemelerine engel olur. Böylece fononlardan gelen termal iletkenlik katkısı önemli ölçüde düşürülmüş olur. J. Yang ve arkadaşlarının bu teorisi bazı deneysel verilerle doğrulanmıştır.

Diğer önemli bir düşünce Uher ve arkadaşlarının ileri sürmüş oldukları Yük Dengesi ve Katı Çözelti Yaklaşımıdır [31]. Uher'e göre, Co atomları Fe atomları ile kısmen yer değiştirilirse, bu değişimler fononların katkı + boşluk saçılmalarına neden olabilir ve böylece termal iletkenlik buna bağlı olarak düşer. Örneğin $CeF_{4-x}Co_xSb_{12}$ bileşiği tam dolu Skutterudite bileşik ($CeFe_4Sb_{12}$) ile tam boş Skutterudite bileşik ($\square Co_4Sb_{12}$ burada \square örgüdeki boşluğu temsil etmektedir) 'bir katı çözeltisi gibi düşünülebilir. Böylece fononlar yapı içerisinde ilerlerken hem Ce yani katkı atomu üzerinden hem de yapı içerisindeki boşluklar (\square) üzerinden saçılmalara uğrayacaktır (Mass Fluctuation Scattering). Böylece termal iletkenliğin fononlardan gelen katkısı önemli ölçüde düşürülebilecektir.

Diğer önemli bir çalışma H. Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Li ve arkadaşları *Melt Spinning-Quenching+Spark Plasma Sintering* metodu kullanarak Skutterudite bileşik içerisinde nano yapı oluşturdular ve bu nano yapıların, fononların saçılmalarında önemli rol oynadığını gösterdiler. Öyle ki bu nano yapılar kristalin yapı taşlarının sınır bölgelerinde (grain boundary) oluşup, fononların güçlü saçılmalarına neden olmaktadır. Böylece katkı atomları üzerinden saçılmalara ek olarak bu sınır yüzeylerindeki nano yapılar üzerinden de fonon saçılmaları meydana gelmektedir [32-34].

Yukarıda bahsetmiş olduğumuz önemli çalışmalar arasında Uher ve Li'nin sonuçları bu tezde kullanmış olduğumuz örneklerden elde ettiğimiz sonuçlar ile de doğrulanmıştır.

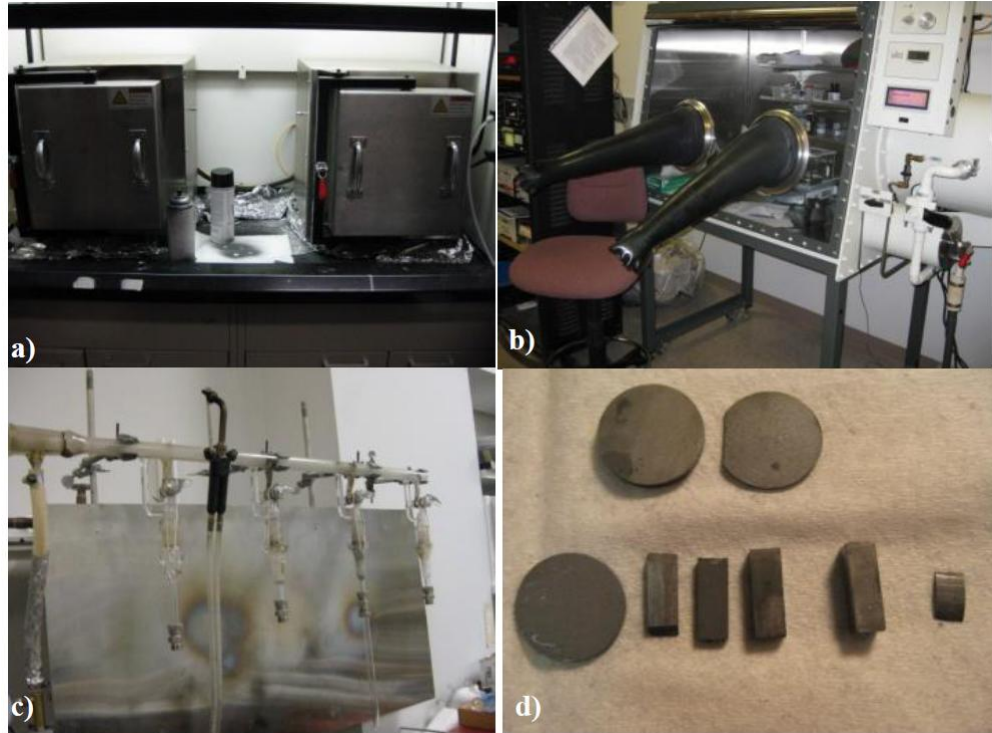
3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde örneklerin sentezlenme süreci, transport özelliklerinin incelenmesinde kullanılan ölçüm setleri, ölçüm yöntemleri ve yapı analizinde kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilecektir. Tezde kullanılmış tüm örneklerin sentezlenmesi ve transport ölçümleri Michigan Üniversitesi, Fizik Bölümü'nde Prof. C. Uher'in laboratuvarında yapılmış olup, örneklerin yapı analizi ile ilgili çalışmalar için Michigan Üniversitesi Elektron Mikroskop Analiz Laboratuvarları kullanılmıştır.

3.1 BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİ

Skutterudite yapı yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonu (solid state reaction) sonucu oluşur. Saflık oranları %99.98 ile %99.9999 arasında değişen elementler stoichiometric oranlarda tartılarak daha önceden iç yüzeyi grafitle kaplanmış quartz tüplere yerleştirilir. Skutterudite bileşiklerde kullanılan elementlerin büyük çoğunluğu reaktif elementler olduğu için bu işlem oksijen ve nemden arındırılmış özel bir küvez olan *Glove-Box* içinde gerçekleştirilir. İçinde saf element karışımı bulunan ve ağızları özel bir plastik tıpa ile kapatılmış olan quartz tüpler *glove box* içinden çıkartılarak ağızlarının mühürlenmesi (sealing) için, vakum sistemine bağlanır. Mühürleme işlemi Propan+Oksijen gaz karışımının yakılması sonucu oluşan yüksek sıcaklıktaki keskin alev ile 10^{-3} torr vakum altında tüplerin ağızlarının eritilmesi şeklinde gerçekleştirilir. Ağızları mühürlenmiş tüpler daha sonra Yüksek Sıcaklık Fırınına dik bir konumda yerleştirilir. Fırın sıcaklığı $1\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ hızla artacak şekilde $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ısıtılır. Fırın bu sıcaklıkta 10 saat tutularak kimyasal reaksiyonla Skutterudite yapı oluşması sağlanır. Kararlı Saf Skutterudite yapı oluşumunun sağlanması için fırın sıcaklığı $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye, yine $1\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ hızla düşürülerek (tavlama süreci) bu sıcaklıkta 240 saat bekletilir. Bu süre sonunda fırın sıcaklığı oda sıcaklığına düşecek şekilde ayarlanır. Bütün bu süreç fırın üzerinde bulunan ısı kontrol sisteminin program aracılığıyla gerçekleştirilir. Daha sonra fırından çıkarılan tüpler kırılarak içinde külçe şeklinde

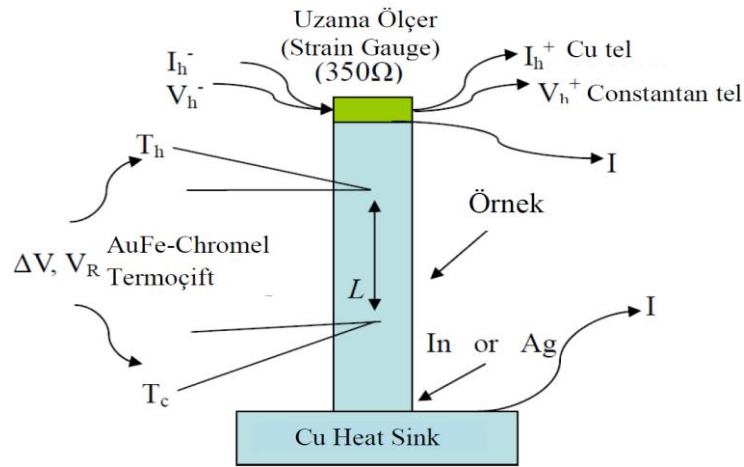
oluşmuş örnekler yine glove box içerisinde özel bir mermer havan içinde dövülerek toz haline getirilir. Toz haline getirilen örnekler soğuk preste sıkıştırıldıktan sonra tekrar quartz tüplere konur. Tüpler yukarıda bahsettiğimiz yöntemle tekrar vakum altında mühürlendikten sonra ikinci tavlama süreci için fırına konur ve fırın sıcaklığı 740°C 'ye $4^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ hızla ulaşacak şekilde programlanır. Fırın bu sıcaklıkta yaklaşık 2 hafta tutulduktan sonra program sonlandırılarak fırın sıcaklığının oda sıcaklığına düşürülmesi sağlanır. Fırından çıkarılan örnekler tekrar toz haline getirildikten sonra ölçüm yapılacak duruma getirilmek için Spark Plazma Sinterleme (SPS) sürecine tabi tutulur. Örnekler 1.5 cm çapında grafit silindir kaplara konarak SPS cihazına yerleştirilir ve sinterleme süreci 650°C 'de 15 dakika boyunca gerçekleştirilir. SPS işlemi için General Motor Araştırma Laboratuvarında bulunan Dr Sinter SPS-1020 cihazı kullanılmıştır. SPS sürecinden sonra oluşan külçe yapı elmas kristal kesme cihazı ile farklı geometrik boyutlarda kesilerek ölçüm için hazırlanır. Şekil 3.1 a), b), c) ve d), sırasıyla örnek hazırlama sürecinde kullanılan fırın, glove box, mühürleme sistemi ve SPS sonrası farklı boyutlarda kesilen örnekleri göstermektedir.



Şekil 3.1: Resim a), b), c) ve d) sırasıyla fırın, glove box, mühürleme sistemi ve SPS sonrası farklı boyutlarda kesilen örnekleri göstermektedir.

3.2 DÜŞÜK SICAKLIK TRANSPORT ÖLÇÜMLERİ STEADY STATE TEKNİĞİ

Düşük Sıcaklık elektriksel iletkenlik (σ), Seebeck katsayısı (S) ve termal iletkenlik ölçümleri eşzamanlı olarak *Boylamasına Dört Nokta Steady State Tekniği* kullanılarak gerçekleştirildi. Bu ölçüm için içinde sıvı Helyum bulunan sıcaklık kontrollü özel bir cryostat sistemi kullanıldı. Boyutları $2 \times 3 \times 10$ mm olan çubuk şeklinde kesilen örnekler kullanıldı. Düşük sıcaklık ölçüm sistemini gösteren diyagram Şekil 3.2'deki gibidir.



Şekil 3.2: Düşük sıcaklık elektriksel iletkenlik Termal iletkenlik Ölçüm Sistemi.

Radyasyon ısı kaybını minimize etmek için iki adet iç içe geçen bakır silindir kullanıldı ve ölçümler 10^{-7} torr vakum altında alındı. Çubuk şeklindeki örnek Indium ile Cu blok üzerine tutturulduktan sonra üst tarafına 350 ohm dirence sahip plastik bir ısıtıcı termal iletkenliği yüksek bir yapıştırıcı ile tutturuldu. Verilen bir akım ve voltaj değerine karşılık ısıtıcının üreteceği güç $P_h = IV$ olacaktır. Malzemenin sıcak ve soğuk uçları arasındaki sıcaklık farkı birbirinden L uzaklığa yerleştirilmiş iki adet AuFe-Chromel termocift ile ölçüldü. Seebeck voltajı ve direnç için ise ince Cu teller kullanıldı. İnce bakır tel kullanılmasının nedeni telin direncinin ve Seebeck katsayısının oldukça düşük olmasıdır. Sıcaklık farkının çok küçük olduğu durumlarda ($\Delta T \leq 0.05$ burada $\Delta T = (T_h + T_c)/2$ ortalama sıcaklığı göstermektedir) toplam termal iletkenlik,

$$\kappa = \frac{P_h}{\Delta T} \cdot \frac{L}{A} \quad 3.2.1$$

ile ifade edilir. Burada P_h , ΔT , L ve A sırasıyla ısıtıcı gücü, malzemenin ortalama sıcaklığı, termoçiftler arası uzaklık ve örneğin dik yüzey kesit alanını göstermektedir. Ölçüm boyunca gerek örneğin etrafında gerekse örnek üzerinde bulunan tellerden hem iletim hem de yayılım yoluyla ısı kaybı meydana gelir. Isı kaybının minimize edilmesi ölçümün yüksek vakum altında alınması, uzun ince yüksek iletken tellerin kullanılması, kontakt için düşük erime noktalı yapıştırıcıların kullanılması gibi önlemlerin alınması ile kısmen başarılabilir. Ancak bu önlemler ısı kaybını tamamen ortadan kaldırmaz. Bu yüzden de termal iletkenlik hesabında bu ısı kaybının da gözönüne alınması gerekir. Isı kaybı *Stefan Boltzman Denklemi* kullanılarak hesaplanabilir. Oda sıcaklığında hesaplanan ısı kaybı sıcaklığa göre fit edilerek diğer sıcaklık değerlerindeki ısı kayıpları da bulunur. Isı kaybı genelde 100K altında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Stefan Boltzman denklemine göre örneğin etrafında meydana gelebilecek ısı kaybı,

$$P_{\text{rad}} \propto T_{\text{av}}^4 - T_s^4 \quad 3.2.2$$

ile ifade edilir. Burada T_{av} örneğin ortalama sıcaklığını T_s ise örneğin etrafındaki sıcaklığı göstermektedir. Isı kaybı ölçülürken örnek heat sink ten ayrılır. Örnek Heat Sink'ten ayrıldığı için T_{av} ve T_s arasındaki fark T_s ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Bu yüzden radyasyon ısı kaybını,

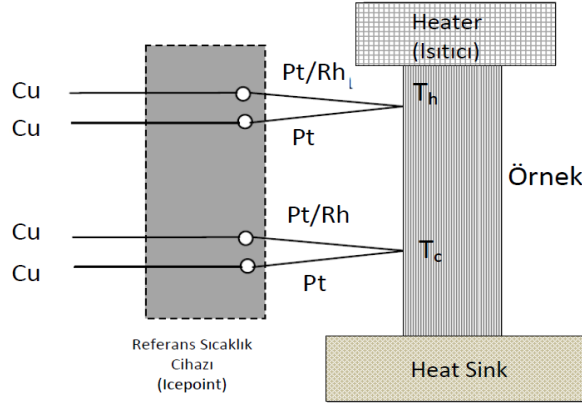
$$P_{\text{rad}} \propto T_s^3 \cdot \Delta T \quad 3.2.3$$

şeklinde ifade etmek mümkündür. Buradan yola çıkarak P_{rad}/P den ısı kaybı hesaplanabilir [35].

Elektriksel iletkenlik ölçümü için Dört Nokta (Four Probe) tekniği kullanıldı. Akım için ince Cu teller kullanılırken direnç ve Seebeck voltajı için Cromel tel kullanıldı. Örnekten akım geçirilmesi durumunda direnç voltajını etkileyebilecek Peltier ve Joule ısıısının oluşumunu engellemek için direnç voltajı ileri ve ters biasta anlık şekilde alındı ve alınan iki değer aritmetik ortalaması direnç voltajı olarak kabul edildi.

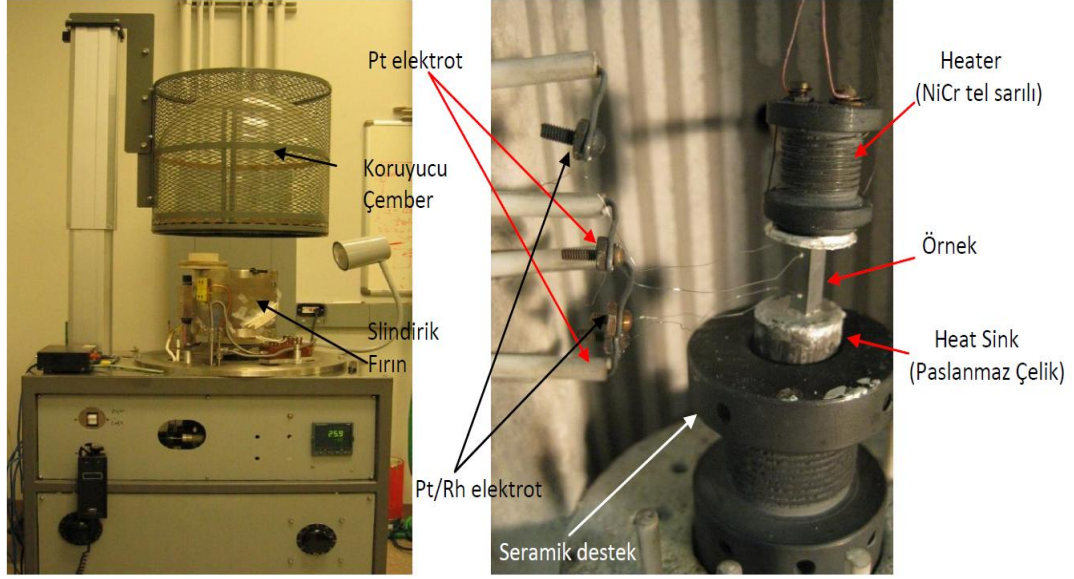
3.3 YÜKSEK SICAKLIK ELEKTRİKSEL İLETKENLİK VE SEEBECK KATSAYISI ÖLÇÜM SİSTEMİ

Bu sistem ev yapımı bir sistem olup 300-1000 K sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı eş zamanlı olarak bilgisayar kontrollü olarak ölçülebilmektedir. Ölçüm sistemi diyagramı Şekil 3.3'deki gibidir.



Şekil 3.3: Seebeck katsayısı & Elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi diyagramı.

Seebeck voltajı ile örneğin sıcak ve soğuk uçları arasındaki potansiyel farkı için Pt/PtRh termocuift kullanıldı. Pt/PtRh termocuifti R tip bir termocuift olup yüksek sıcaklık ölçümlerinde kararlı olması açısından yaygın olarak kullanılan bir termocuift tipidir. Pt teller aynı zamanda örneğin direnç voltajını ölçmek için de kullanıldı. Dikdörtgen şeklindeki örneğin Heat Sink'e tutturulması ve termocuiftlerin yüzeye tutturulması (kontakt) için Ag (Gümüş) pasta kullanıldı. Örneğin alt ve üst bölgesi arasında bir sıcaklık farkı yaratması için örnek üzerine silindir şeklinde etrafı yüksek dirençli NiCr tel ile sarılı termal iletkenliği yüksek özel bir seramikten yapılmış bir Heater (ısıtıcı) konuldu. Tüm ölçümler LabView programı ile bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. Sistemi korumak ve hassas ölçüm için tüm ölçümler Argon gazı akışı altında yapıldı. Şekil 3.4 ölçümlerin alındığı sistemi göstermektedir.



Şekil 3.4: Yüksek Sıcaklık Seebeck & Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sistemi

Seebeck katsayısı malzemenin yapısına bağlı olan bir parametre olup işareti yapı içerisindeki taşıyıcı tipini ifade etmesi açısından önemlidir. Eksi işareti yapı içerisindeki taşıyıcıların elektron olduğunu söylerken pozitif işareti taşıyıcıların deşik (hole) olduğunu söyler. Örneğin Seebeck katsayısı, sıcak ve soğuk uçları arasındaki potansiyel farkının sıcaklık farkına oranı ve telin Seebeck katsayısının toplamı olan,

$$S_{\text{örnek}} = \frac{V_c - V_h}{\Delta T} + S_{\text{tel}} \quad 3.4.1$$

ifadesinden hesaplandı. Cu, Ag, Au, Pt gibi metallerin Seebeck katsayısı çok küçük olduğu için bağlantı teli ya da kontakt elementi olarak bu metaller kullanılır ve bu metallerin Seebeck katsayıları çoğu kez ihmal edilir.

Yüksek sıcaklık elektriksel iletkenlik ölçümü Dört Nokta (Four Probe) ölçüm tekniği kullanılarak yapıldı. Bu teknik, kullanılan tellerin örneğin direncine katkısını ve kontakt direncini ortadan kaldırması açısından önemlidir. Direnç akımı için Cu tel, voltaj için Pt tel ve kontakt için Ag pasta kullanıldı. Örneğin geometrik yapısından gelebilecek hataları önlemek adına ölçümlerde 2-3 mm genişliğinde 8-10 mm uzunluğunda çubuk şeklinde gometrik yapısı düzgün örnekler kullanılmıştır. TE materyallerin elektriksel iletkenlik ölçümlerinde dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta vardır. Örnek içerisinde akım geçerken bu akımdan kaynaklanan bir Joule ısısı oluşur. Bu Joule ısısı

örnek üzerinde bir sıcaklık gradyenti yaratarak bir Seebeck voltajı oluşmasına neden olur. Bu Seebeck voltajı ile direnç voltajı süperpoze olur. TE malzemelerde Seebeck voltajı yüksek olduğundan, bunun elimine edilmesi ve gerçek direnç voltajının okunması dikkat edilmesi gereken önemli bir noktadır. Seebeck voltajını önlemek ya da minimize etmek için direnç voltajı hızlı bir şekilde “*ileri ve ters bias*” olmak üzere iki şekilde alınmalı ve direnç voltajı olarak bunların aritmetik ortalaması kullanılmalıdır.

Örneğin elektriksel iletkenliği, $R = \frac{V_R}{I_R}$ bağıntısından örneğin direnci hesaplandıktan

sonra,

$$\sigma = \frac{l}{(RA)} \quad 3.3.2$$

ifadesinden bulunur. Burada l direnç voltaj kontaktları arasındaki uzaklığı, R örneğin direncini A ise kesit alanını göstermektedir.

3.4 YÜKSEK SICAKLIK TERMAL İLETKENLİK ÖLÇÜM SİSTEMİ

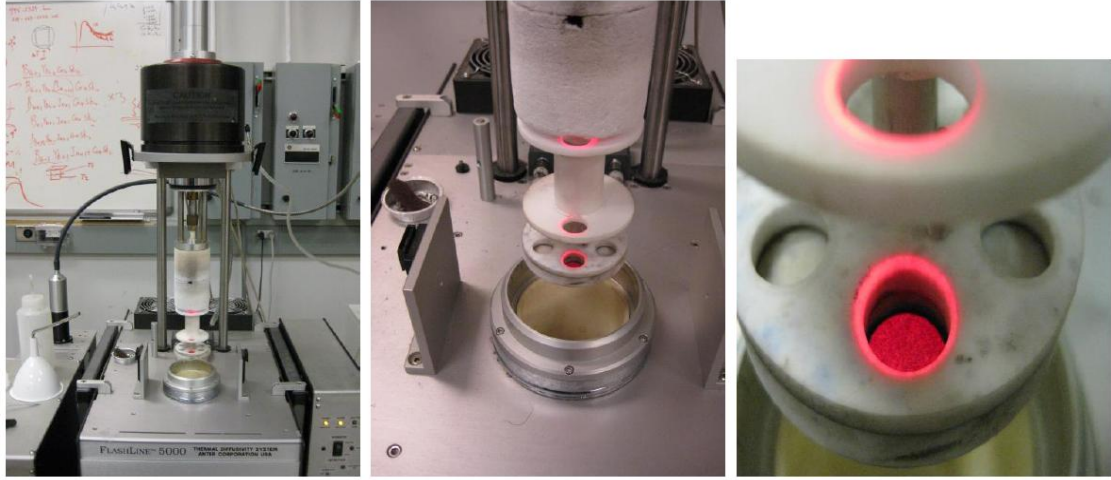
Yüksek sıcaklık termal iletkenlik ölçümünde radyasyon ısı kaybı çok yüksek olduğundan Steady State tekniği kullanılamaz. Bunun yerine Lazer Flash + Specific Heat Capacity tekniği kullanılır. Yüksek sıcaklık için termal iletkenlik,

$$\kappa = \rho C_p \alpha \quad 3.4.1$$

bağıntısına göre hesaplanır. Burada ρ , C_p ve α sırasıyla örneğin kütleli yoğunluğu, spesifik ısı kapasitesi ve termal diffusivity parametrelerini göstermektedir.

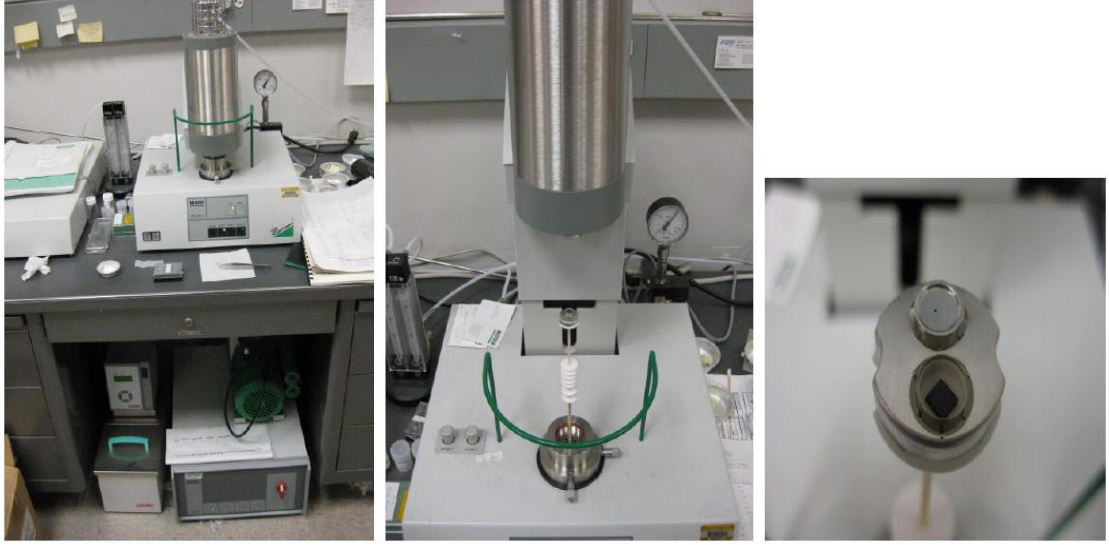
Termal Diffusivity (termal yayınlılık) ölçümü lazer flash tekniği ile yapılır. Bu teknikte öncelikle, kalınlığı 2-3 mm, çapı 12.7 mm olacak şekilde örnek disk şeklinde kesilir ve sisteme yerleştirilir. Örneğin üst yüzeyine Neodymium-glass Lazer’inden dalga boyu 1.06 μm olan 300 μsn aralıklarla lazer atımları gönderilir ve örneğin alt yüzeyinde meydana gelen sıcaklık artışı InSb dedektör ile ölçülür. Örneğin alt ve üst yüzeyleri arasındaki farklı sıcaklıkların birbirine eşitlenmesi için geçen zaman süresi lazer atım

süresine oranla oldukça yüksektir. InSb dedektörü alt yüzeyde sıcaklık artışını zamanın fonksiyonunu olarak bilgisayar aracılığıyla kayıt eder. Termal diffusivity, thermogram olarak bilinen zaman & sıcaklık artış eğrisi ve örneğin kalınlığından hesaplanır. Örneğin yüzeyinden maksimum absorpsiyon ve emisyon sağlanması için örneğin her iki yüzeyine grafit spreyleyerek yüzeyde ince bir grafit kaplama oluşması sağlanır. Termal Diffusivity ölçümü için Anter Flashline 5000 cihazı kullanıldı. Termal diffusivity ölçüm sistemi Şekil 2.4 de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.5: Termal diffusivity ölçüm sistemi (Anter Flashline 5000)

Örneklerin Spesifik ısı kapasitesi bağımsız olarak (Specific Heat Capacity) diferansiyel tarama kalorimetre (differential scanning calorimeter-DSC) ile oranlama metodu kullanılarak hesaplanır. Bu teknikte örneğin ısı kapasitesi, ısı kapasitesi bilinen referans malzeme ile örnek aynı anda ısıtılıp ısınma süreci zamanın fonksiyonu olarak kayıt edilmek yoluyla bulunur. Referans malzeme olarak safir kullanılmıştır. Spesifik ısı kapasitesi ölçümü Netzsch DSC 404 cihazı ile bilgisayar kontrollü Ar gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. Spesifik ısı kapasitesi ölçüm sistemi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



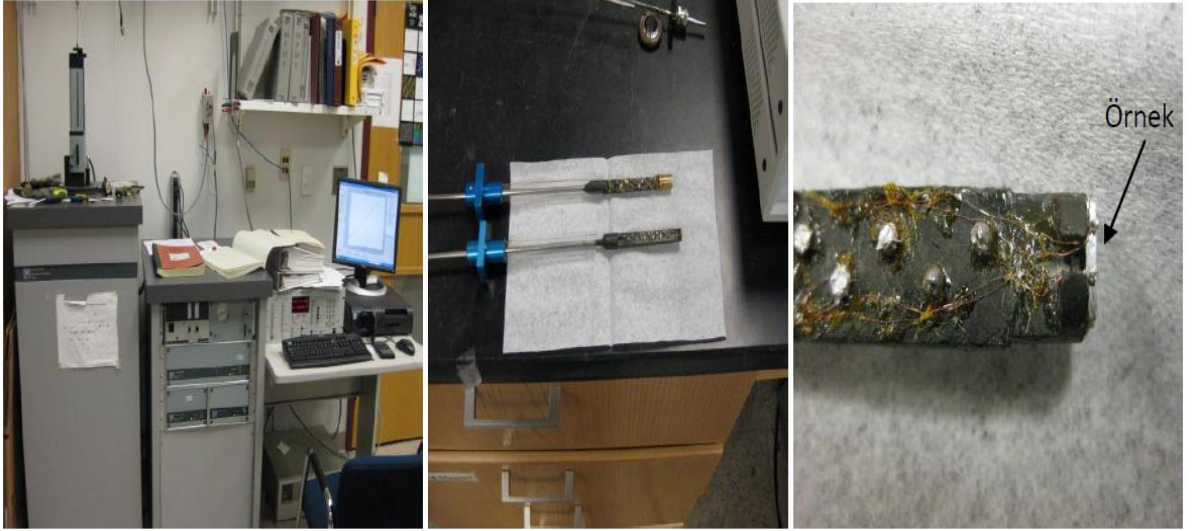
Şekil 3.6: Spesifik ısı kapasitesi ölçüm sistemi (Netzsch DSC 404).

Termal iletkenliği ölçülecek olan örneğin kütleli yoğunluğu M/V oranından hesaplanır. Burada M örneğin kütleini gösterirken, V hacmini göstermektedir. Örneğin kütlesi doğrudan ölçülürken hacmi Archimede metodu ya da örneğin geometrik şeklinden hesaplanabilir.

3.5 MAGNETİK ÖZELLİK ÖLÇÜMLERİ

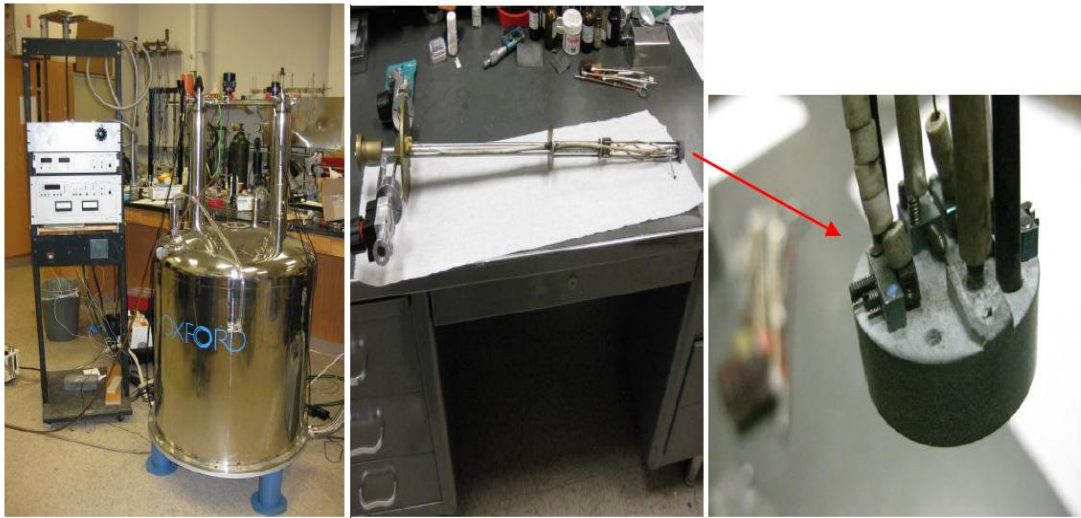
İyi bir TE malzemede yüklü taşıyıcı konsantrasyonunun 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} civarında olması gerektiğinden bahsetmiştik. Bu taşıyıcı konsantrasyonunun yanı sıra mobilitesinin de yüksek olması malzemenin TE özelliğini geliştiren önemli faktörlerden bir tanesidir. Dolayısıyla bir TE malzemeyi tamamen karakterize etmek için Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve termal iletkenlik (κ) dışında taşıyıcı konsantrasyonu (n) ve mobilite (μ) değerlerinin de bilinmesi önemlidir. Mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu Hall Etkisi ölçümleri ile bulunur. Ölçümlerde kullandığımız sistem Lineer Research AC Bridge (16 Hz uyarılma frekansı) monteli manyetik alan büyüklüğü 5 Tesla'ya kadar çıkabilen süper iletken magnet sisteminden oluşur. Şekil 3.7 düşük sıcaklık (0-350 K) magnetik özellik ölçüm sistemi ve ölçüm çubuğunu (probe) göstermektedir. Sistem bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır. Süper iletken magnetler ve düşük sıcaklık

ölçümleri için sıvı He (helyum) kullanılır. Hall etkisi ölçümü için, $2\text{mm} \times 1\text{mm} \times 5\text{mm}$ boyutlarında dikdörtgen şeklinde kesilen örnekler kullanıldı.



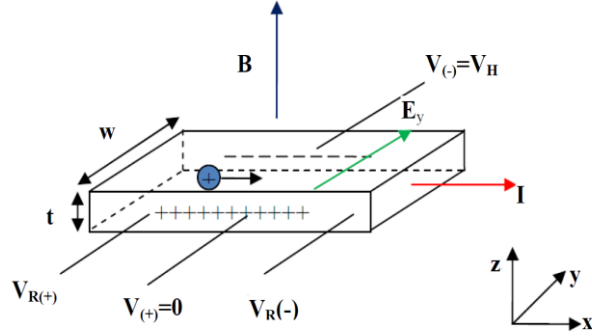
Şekil 3.7: Düşük Sıcaklık, Hall etkisi ve elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.

Yüksek sıcaklık Hall etkisi ve elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi 300-1000K sıcaklık aralığında ölçüm yapabilmektedir. Bu sistemde super iletken magnetler maksimum 7 Tesla gücünde manyetik alan sağlayabilmektedir. Düşük ve yüksek sıcaklık Hall ölçümlerinin her ikisinde de magnetler için sıvı Helyum (He) kullanıldı. Şekil 3.8 Yüksek Sıcaklık Hall Etkisi ölçüm sistemini göstermektedir.



Şekil 3.8: Yüksek Sıcaklık Hall etkisi ve elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.

Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesinin hesaplanması Hall kastayısı olarak ifade edilen R_H parametresine bağlıdır. Bu parametrenin bulunması için Şekil 3.9'daki diyagramdan yararlanır.



Şekil 3.9 : Hall etkisi ölçüm diyagramı.

Yüklü parçacıklar bir magnetik alana girdiklerinde üzerlerine Lorenz kuvveti olarak adlandırılan,

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{v}_x \times \mathbf{B}_z) \quad 3.5.1$$

şeklinde bir manyetik kuvvet etki eder. Burada q , \mathbf{v}_x ve \mathbf{B}_z , sırasıyla yüklü parçacıkların yükünü, hızını ve uygulanan manyetik alanı göstermektedir. Yüklü parçacıklar bu kuvvetin etkisiyle x - z düzleminde saparak bu düzlem boyunca ivmelenme yönüne ters bir elektriksel alan meydana getirirler. Bu elektrik alandan doğan elektriksel kuvvet,

$$\mathbf{F}_E = q\mathbf{E}_y \quad 3.5.2$$

steady state durumunda Lorenz kuvvetini dengeleyerek y eksenini boyunca sürekli bir akımın oluşmasını sağlar. Lorenz kuvvetinin etkisiyle meydana gelen elektrik alanının büyüklüğü,

$$E_y = v_x B_z \quad 3.5.3$$

ile ifade edilir. Öte yandan x eksenini boyunca uygulanan akım yoğunluğu j_x ile taşıyıcıların x eksenini boyunca olan hızı v_x arasındaki ilişki pozitif yük gözönüne alındığında,

$$j_x = nqv_x \quad 3.5.4$$

ile ifade edilir. Taşıyıcı hızı v_x bu bağıntıdan çekilip (3.5.3)'de yerine konursa, y eksenini boyunca oluşan elektrik alan,

$$E_y = \frac{j_x}{nq} B_z \quad 3.5.5$$

olur. Bu ifade ile Hall katsayısı olarak ifade edilen,

$$E_y = R_H J_x B_z \quad 3.5.6$$

ifadesi karşılaştırıldığında, R_H Hall katsayısının

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad 3.5.7$$

ile ifade edilebileceği görülür. R_H katsayısı özellikle yapı içerisindeki taşıyıcı tipini ve yoğunluğunu belirlemesi açısından önemlidir. (3.5.7) ile ifade edilen Hall katsayısı bağıntısı metaller ve dejenere yarıiletkenler için geçerlidir; fakat dejenere olmayan yarıiletkenlerde geçerli değildir. (3.5.6) ifadesi kullanılarak, V_H Hall voltajı,

$$V_H = wE_y = w(R_H J_x B_z) = w(R_H I_x B_z)/t \quad 3.5.8$$

ile ifade edilir. Burada w örneğin genişliğini t ise kalınlığını göstermektedir. (3.5.5) Ohm yasası olarak ifade edilen $j_x = \sigma E_x$ 'de yerine konursa elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = nq \frac{v_x}{E_x} = nq\mu \quad 3.5.9$$

şeklinde bulunur. Burada μ , birim elektrik alandaki taşıyıcı sürüklenme hızı veya diğer bir deyişle taşıyıcı mobilitelerini temsil etmektedir. Elektriksel iletkenlik ve Hall katsayısı ifadesi birleştirildiğinde taşıyıcı mobilitesi,

$$\mu = |R_H| \sigma \quad 3.5.10$$

şeklinde bulunur. Buraya kadar yaptığımız hesaplarda single parabolik band modelini kullandık diğer bir deyişle malzemenin tek tip yüklü taşıyıcıya sahip olduğunu varsaydık. Her iki tip taşıyıcının da var olduğu bir iletken için Hall katsayısı,

$$R_H = -\frac{1}{q} \frac{(n\mu_n^2 - p\mu_p^2) + \mu_n^2 \mu_p^2 (n-p) B^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2 + \mu_n^2 \mu_p^2 (n-p)^2 B^2} \quad 3.5.11$$

ile ifade edilir.

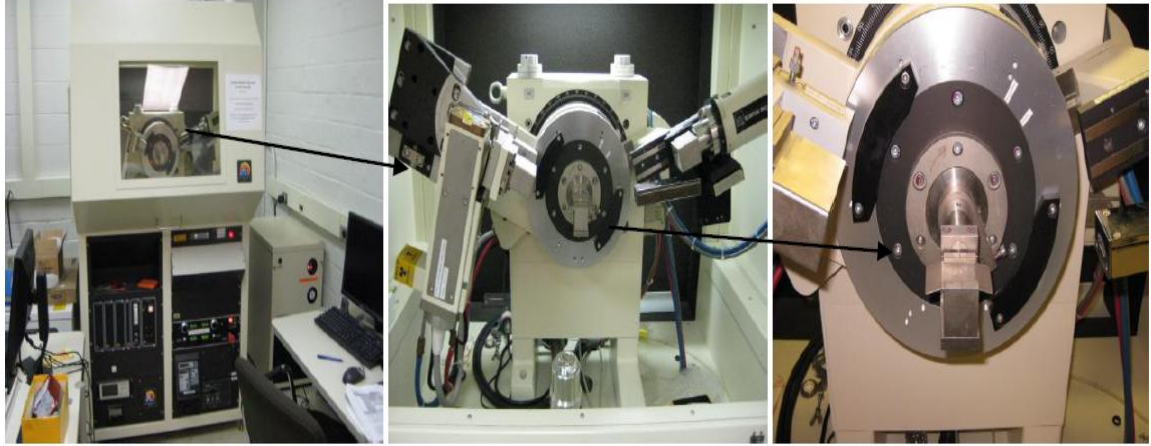
3.5 ÖRNEKLERİN YAPISAL ANALİZİ

TE malzemelerin transport özellikleri kadar yapısal analizleri de onların optimizasyonu açısından önemlidir. Özellikle yapı içerisinde oluşan ikincil kusurların saptanması, element analizi gibi faktörler malzemenin elektriksel iletkenlik ve termoelektrik özelliklerinin yorumlanmasında kilit rol oynar. Bu tez çalışmasında örneklerin yapısal karakterizasyonu ile ilgili olarak XRD (Powder X-Ray Diffraction), EMPA (Electron Micro Probe Analysis) ve TEM (Transmission Electron Microscope) gibi analizler yapıldı.

3.5.1 XRD (Powder X-Ray Diffraction)

Powder X-ray diffraction analizi tek (single) ve çok kristalli (polycrystalline) katılarda yapı içerisinde bulunan ikincil kusurların saptanması, kristal yapının tanımlanması ve kristal parametrelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan yaygın bir analiz yöntemidir.

İncelemiş olduğumuz örnekler, ikinci tavlama (Annealing) süreci sonrasında toz haline getirildikten sonra küçük bir miktarı cam plaka yüzeyine (çift yönlü yapışkanlı plastik band yapıştırılmış) dağıtılır analiz için cihaza yerleştirilir. XRD analizi için Scintag Diffractometer cihazı kullanılmıştır. X-ray tüpünden çıkan ışın $\text{CuK}\alpha$ olup dalga boyu 1.540562 \AA dur. Tarama işlemi dakikada 2° olacak şekilde 2-800 arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10 XRD analizi için kullanılan cihazı göstermektedir.



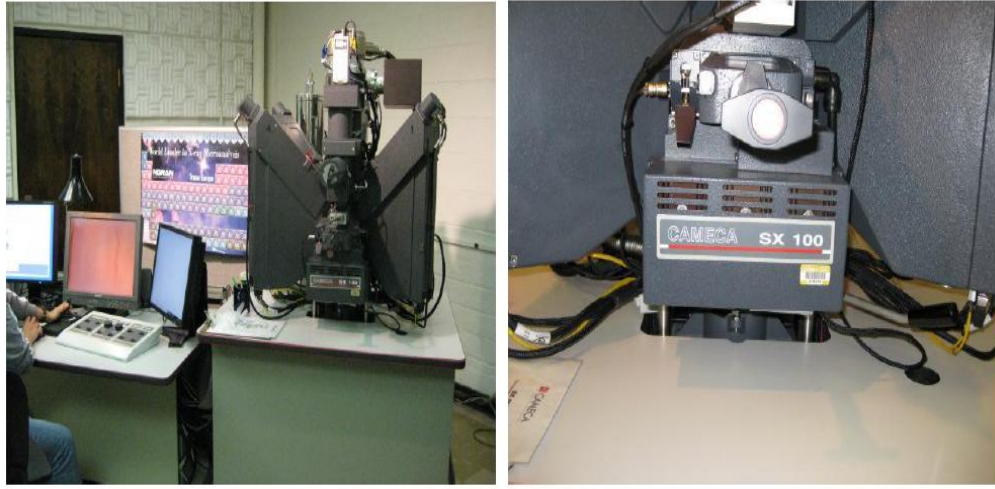
Şekil 3.10: Powder X-Ray (XRD) analiz cihazı.

Powder X-Ray Diffraction cihazı Bragg yansıma ilkesine göre çalışır.

3.5.2 Electron Micro Probe Analizi (EMPA)

Elektron mikro probe analizi çoğunlukla element analizi için kullanılır. Ancak bununla beraber yapı içerisinde XRD analizi sonucunda farkedilemeyen ikincil kusurların dedekte edilmesinde de kullanılır. EMPA analizörünün çalışma ilkesi tamamen SEM (Scanning Electron Microscope) cihazının çalışma ilkesine dayanır. Örnek yüzeyine gönderilen elektron demeti örneğin yüzeyindeki kor atomlarını iyonize edip X ışını

salınımına neden olur. Saçılan X ışını analiz edilerek kusurlar ve elementlerin gerçek oranı hakkında bilgi verir. EMPA analizinde kullanılan elektron demeti yaklaşık 1µm genişliğindedir. Örnek yüzeyinde 20-100 µm genişliğinde bir alandan yapı hakkında detaylı sonuç alabilmek mümkündür. EMPA analizi için kullanılan örnekler özel bir parlatma ve zımparalama işlemine tabi tutulur. Örneklerin element analizinde kullanılan Cameca SX-100 EMPA cihazı Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: EMPA analizör Cameca SX 100 cihazı.

3.5.3 TEM (Transmission Electron Microscope) Analizi

TEM analizi SEM ve EMPA analizinin daha gelişmiş bir şeklidir. Çalışma prensibi ışık mikroskobuna benzer ancak burada ışık yerine elektron demeti kullanılır. Elektronların dalga boyu ışığa oranla daha düşük olduğundan elde edilen resmin çözünürlüğü daha yüksek, demet genişliği daha küçük olabilmektedir. TEM cihazının bu özelliğinden dolayı 10^{-10} m (birkaç Angstrom) mertebesinde nesnelere gözlemlemek, atomik boyuttaki malzemeleri detaylı analiz etmek mümkündür. Bu tez çalışmasında kullanılması, ürettiğimiz bileşiklerdeki nano yapıların saptanması açısından önemlidir. Bu nano yapıların gözlemlenmiş olması transport parametrelerinden elde etmiş olduğumuz bazı sonuçların yorumlanmasında kilit rol oynamıştır.

TEM analizinde iki tip örnek kullanılır. Bunlardan biri aşırı ince (µm mertebesinde) yüzeyi parlatılıp düzleştirilmiş külçe malzeme, diğeri ise toz haldeki (µm mertebesinde)

örnek parçalarının kullanılmasıdır. TEM analizlerinde kullanmış olduğumuz cihaz JEOL 2010 F AEM (Analytical Electron Microscope) dir. Şekil 3.12 bu cihazı göstermektedir.



Şekil 3.12: JEOL 2010 F Transmission Electron Microscope (TEM) cihazı

4. BULGULAR

4.1 DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Skutterudite bileşiklerin genel özellikleri ve kristal yapısı hakkında genel bilgiler Bölüm 2.6'da verilmişti. Yeniden hatırlamak gerekirse, Skutterudite Bileşikler, özellikle orta ve yüksek sıcaklık TE enerji dönüştürücüler olarak kullanılabilme potansiyeline sahip bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı bu bileşikler üzerinde son yıllarda hızla artan bir ilgi oluşmuş ve bu bileşikler için deneysel çalışmalar yapılmış ve teorik modeller geliştirilmiştir. Skutterudite bileşikler içerisinde CoSb_3 bazlı olanlar sahip oldukları elektronik ve mekanik özelliklerinden dolayı üzerinde en çok çalışma yapılmış bileşik gurubudur. İkili Skutterudite bileşiklerin yüksek elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısına sahip olmalarının yanı sıra termal iletkenliklerinin de oldukça yüksek olması, söz konusu çalışmaların termal iletkenliği düşürmeye yönelik olmasına neden olmuştur. Bu amaçla geliştirilen modellerden biri, açık örgü yapısına sahip bu bileşiklerin farklı katkı atomları ile katkılanarak yeni bileşiklerin oluşturulmasıdır. Katkılı Skutterudite bileşikler olarak adlandırılan bu bileşiklerin termal iletkenlikleri ikili bileşiklere oranla 10-15 kat daha düşüktür. Oda sıcaklığında 1.5 W/m-K değerine kadar inilebilmiştir. Ancak bu değer teorik değer olan (0.31 W/m-K) ile karşılaştırıldığında halen oldukça yüksek kalmaktadır.

Termal iletkenliğin teorik değere yaklaştırılmasına yönelik ilk çalışmalar hangi element gruplarının katkı atomu olarak kullanılabileceği ile ilgili olmuştur. Bu amaçla başta La, Ce, Yb, Eu gibi nadir toprak elementleri olmak üzere Ba, Sr, Ca gibi Alkalın Toprak elementleri ve son olarak Tl, In, K gibi elementlerin katkılanması ile oluşan yapılar incelenmiştir [22-28]. Ancak son yıllarda bu alanda yapılan birkaç önemli çalışma Skutterudite bileşiklerin geleceğine adeta ışık tutacak niteliktedir.

Bu çalışmalar daha öncede ifade ettiğimiz gibi, *Çoklu Katkı Atomu ile Katkılama, Fe-Co Yük Dengesi* ve *Katı Çözelti Varsayımı* ve *Bulk (külçe) Skutterudite Bileşiklerde Nano Yapıların Oluşturulması* varsayımlarıydı.

Bu tez çalışmasında, bu üç yaklaşımdan *Bulk (külçe) Skutterudite Bileşiklerde Nano Yapıların Oluşturulması* ve *Fe-Co Yük Dengesi ve Katı Çözelti varsayımlarını* doğrulayan önemli sonuçları elde ettik; bu alanda gelecekte yapılacak çalışmalara ışık tutacak önemli değerlendirmeler yaptık.

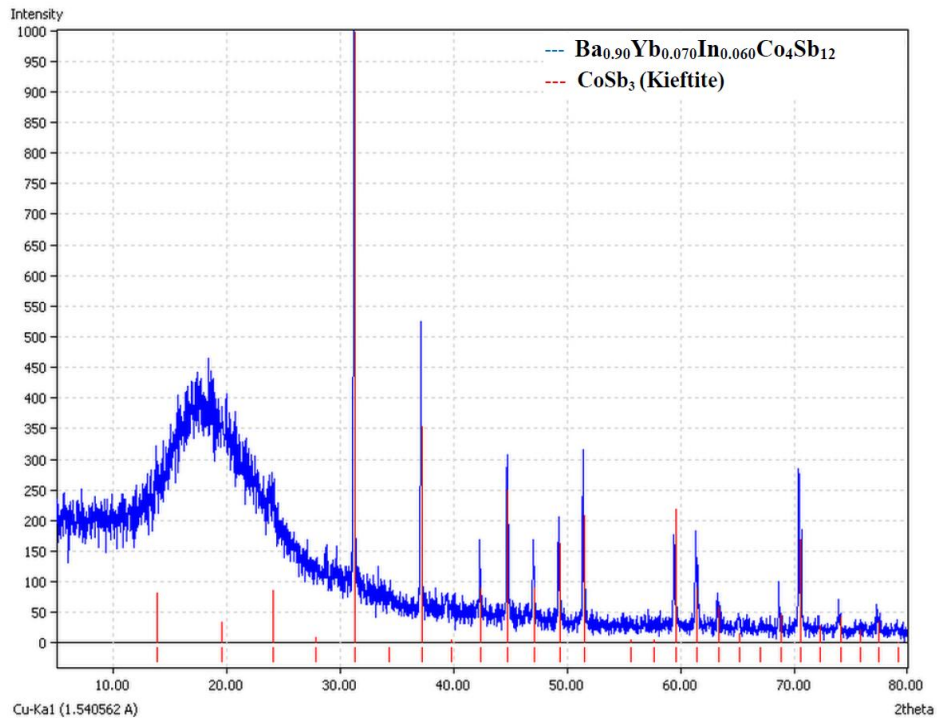
Bu bölümde sentezlemiş olduğumuz $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.14$ gerçek oran) , $Yb_xCe_yIn_zCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.17$ gerçek oran) ve $Ba_xYb_yFe_zCo_{4-z}Sb_{12}$ ($0.6 \leq x, y, z \leq 0.23$ gerçek oran) bileşiklerinin transport özellikleri ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar değerlendirilecektir.

4.1.1 $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ Bileşiğinin Transport Özellikleri

Bu bölümde, *Melting-Annealing-Spark Plasma Sintering Metodu (MASPS)* ile hazırlanmış olan ve element oranı ($0 \leq x, y, z \leq 0.14$ gerçek oran) arasında değişen $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ Skutterudite bileşiklerinin yüksek sıcaklık elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik Seebeck katsayısı ve Hall etkisi ölçümleri yapılarak transport özelliklerini ortaya koymaya çalıştık. Bu örnek serisini seçmemizde iki önemli neden vardı. Bunlardan biri daha önce grubumuz tarafından $Ba_xYb_yCo_4Sb_{12}$ bileşiğinin detaylı olarak çalışılmış olması ve o dönemde ZT parametresinde rekor bir değer olan 1.36 değerinin elde edilmiş olması [36]. Diğer önemli bir neden de bazı çalışmalarda katkı atomu olarak kullanılan In (Indium) elementinin transport parametreleri üzerinde önemli etkisi olduğunun ortaya çıkmış olmasıdır. Bu iki anlayıştan yola çıkarak daha önce üzerinde uzmanlaştığımız $Ba_xYb_yCo_4Sb_{12}$ bileşiklerine In elementini ekledik. Elde ettiğimiz bileşiklerde özellikle termal iletkenlik açısından ilginç bazı sonuçlara ulaşabileceğimizi öngördük. Bu öngörümüzü haklı çıkaran sonuçlar transport ve yapısal analiz sonuçlarında ortaya çıkmıştır. İlk olarak örneklerin TEM analizlerinde büyüklüğü 30-500 nm aralığında değişen nano yapıların varlığını gözlemledik. Ayrıca Spesifik Isı Kapastesi'nin sıcaklığa bağlı grafiğinden bu nano yapıların varlığı doğrulandı. Yapı içerisinde kristal yapı taşlarının sınırlarına adacıklar şeklinde yerleşen bu nano yapıların özellikle sınır yüzeyi fonon saçılmaları üzerinde etkili olduğunu ve

bunun da termal iletkenliğin düşmesinde çok önemli rol oynadığını gördük. Şimdi sırasıyla bu sonuçları değerlendirelim.

İlk olarak bileşiklerin XRD (Powder X-Ray Diffraction) sonuçlarını inceledik. Buradaki amacımız sentezlemiş olduğumuz Skutterudite Bileşiklerin kristal yapısını ortaya koymak ve yapı içerisinde ikincil kusurların var olup olmadığını aramaktı. Bütün örnekler için benzer sonuçlar elde edildi. Bu yüzden burada sadece $Ba_{0.090}Yb_{0.070}In_{0.060}Co_4Sb_{11.97}$ bileşiğinin XRD spektrumunu gösterdik (Şekil 4.1) .

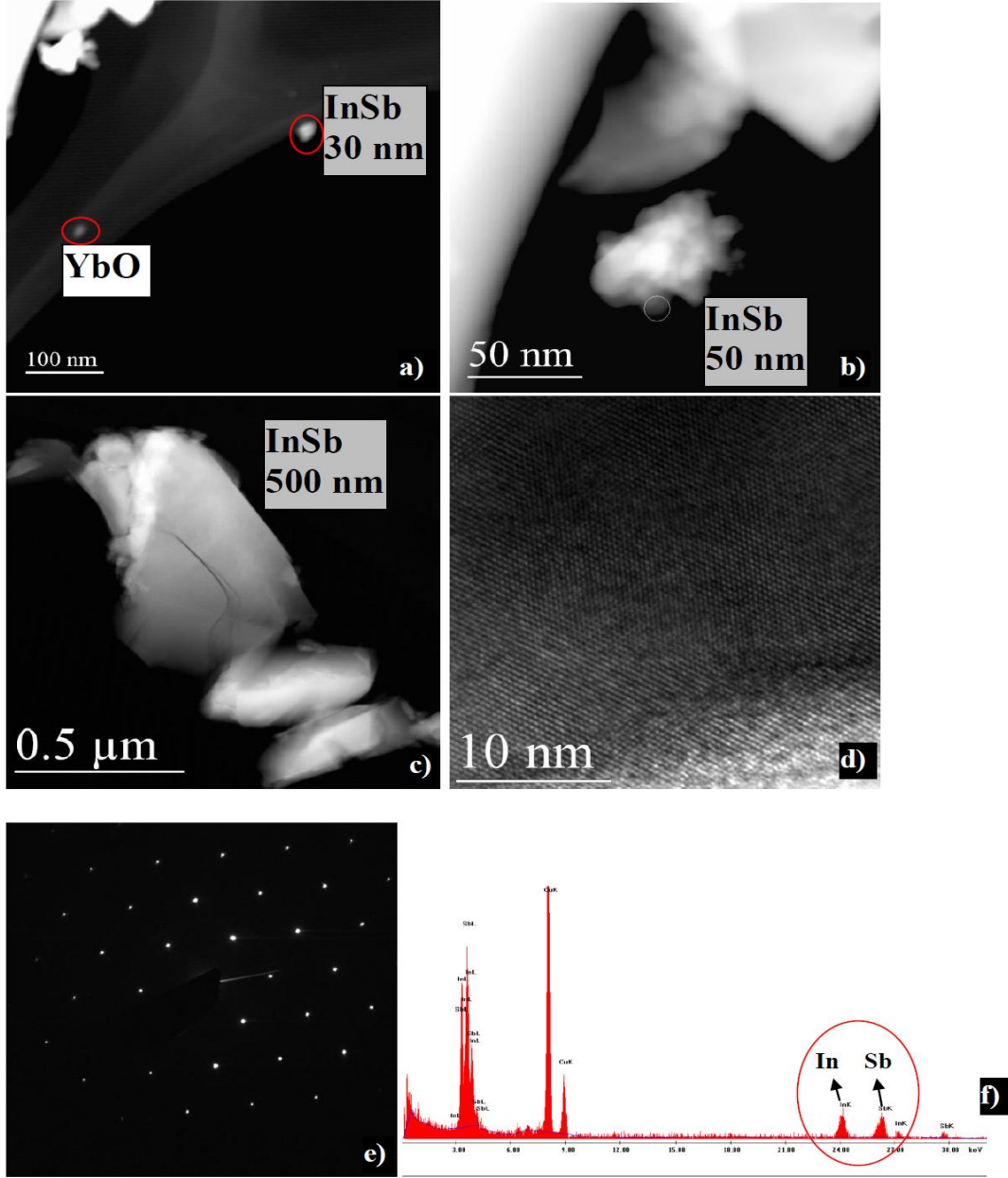


Şekil 4.1: $Ba_{0.090}Yb_{0.070}In_{0.060}Co_4Sb_{11.97}$ bileşiğinin X-Ray saçılma spektrumu. Kırmızı çizgiler $CoSb_3$ spektrum çizgilerini mavi çizgiler ise örneğimizin spektrum çizgilerini göstermektedir.

Şekil 4.1 de gösterilen X-ışını saçılma spektrumu, hazırlamış olduğumuz tüm örneklerin Skutterudite kristal yapısına sahip olduğunu, yapı içerisinde ikincil kusurların olmadığını göstermektedir. Ancak spektrumda $\theta = 15-25$ aralığında anormal bir pik görülmektedir. Bu gözlemlenen anormal pik, örneği üzerine koyduğumuz cam tutucunun yüzeyinden X ışınının saçılmasından kaynaklanmaktadır.

Örneklerin XRD sonuçlarından yapı içerisinde ikincil fazların varlığını dedekte edememiş olmamıza karşın aynı örneklerin TEM (Transmission Electron Microscope)

analizlerini yaptığımızda, Indium elementi içeren bileşiklerde, boyutları 30-500 nm arasında değişen InSb nano yapıların varlığını gözlemledik.

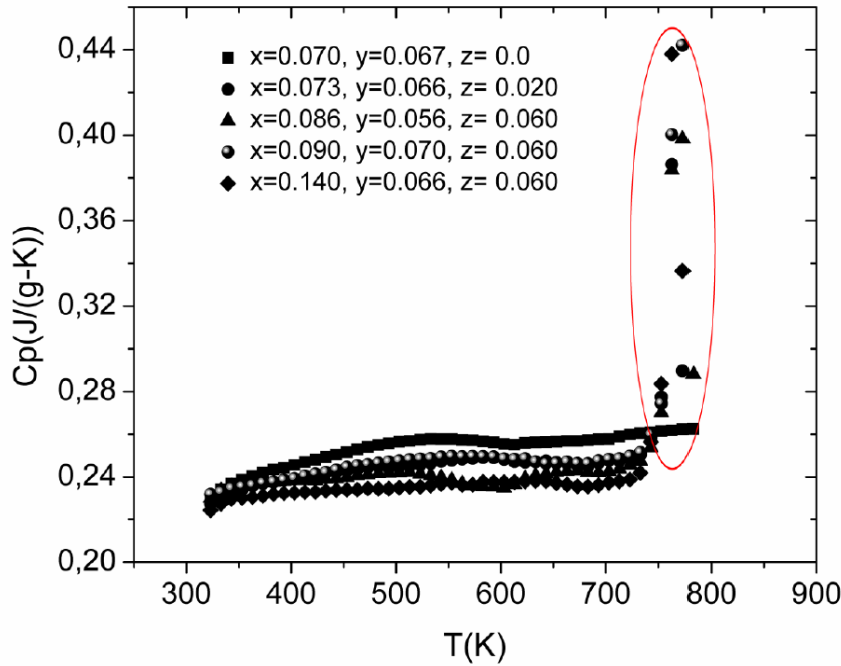


Şekil 4.2: $Ba_{0.09}Yb_{0.07}In_{0.06}Co_4Sb_{11.97}$ bileşiğinin TEM analizi görülmektedir. a), b) ve c) $Ba_{0.09}Yb_{0.07}In_{0.06}Co_4Sb_{11.97}$ örneğinden HAADF (High Angle Annular Dark Field) tekniği ile alınan yapı içerisinde farklı boyutlardaki InSb nano-yapılarını göstermektedir. d) yüksek çözünürlüklü elektron mikroskop (High Resolution Electron Microscopy -HREM) görüntüsü olup c)'de gösterilen nano-yapının InSb olduğunu göstermektedir e) c)'de gösterilen InSb nano-yapının [110] eksenı boyunca alınan, seçilmiş bölge electron difraksiyonu (Selected Area Electron Diffraction) görüntüsü olup InSb nano bileşiğinin fcc (yüzey merkezli kübik yapı) yapıda olduğunu göstermektedir. f) c)'de gösterilen nano-yapıdan alınan EDS (Energy Dispersion Spectrum) spektrumu olup ve bu nano-yapının InSb olduğunu vurgulamaktadır.

Şekil 4.2’de a), b) ve c) sırasıyla $\text{Ba}_{0.09}\text{Yb}_{0.07}\text{In}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.97}$ örneğinde var olan farklı boyutlardaki InSb nano-yapıları göstermektedir. d), e) ve f) ise c)’ de gösterilen nano-yapıdan alınmış HREM (High Resolution Electron Microscopy), SAED (Selected Area Electron Diffraction) görüntüsü ve EDS (Energy Dispersion Spectrum) spektrumu sonuçlarını göstermektedir. HREM, SAED ve EDS sonuçları c)’de gösterilen nano-yapının gerçekten de InSb olduğunu vugulamaktadır.

Skutterudite bileşiklerde InSb nano-yapıların varlığı, ilk kez H. Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ortaya konmuştur. Ancak H. Li ve arkadaşları bu çalışma için yeni bir teknik kullanmışlardır. *Melt Spinning-Annealing-Spark Plasma Sintering* adı verilen bu teknik nano-yapıları oluşturmayı başardılar. Biz bu çalışma ile klasik metod olarak bilinen *Melting-Annealing-Spark Plasma Sintering* (MASPS) metodunu kullanarak, ilk kez bu nano-yapıların skutterudite bileşiklerde oluşturulabileceğini gösterdik.

MASPS tekniği ile hazırlanan örneklerde InSb nano-yapıların varlığı TEM analizleri dışında ısı kapasitesi-sıcaklık değişim grafiği ile doğrulandı.



Şekil 4.3: Örneklerin Spesifik ısı kapasitesi-sıcaklık değişimi.

Şekil 4.3 örneklerin sıcaklığa bağlı spesifik ısı kapasitelerini göstermektedir. Grafikten açıkça görüleceği üzere, Indium içeren bileşiklerin ($z \neq 0$) ısı kapasitesi değerlerinde 800 K civarında anormal bir artış (kırmızı halka içerisindeki pik) görülmektedir. Buna karşın In içermeyen yani $\text{Ba}_{0.07}\text{Yb}_{0.067}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($z=0$) bileşiği değerlerinde herhangi bir anormal artış gözlemlenmemektedir. Anormal artışın gerçekleştiği sıcaklık değeri (~ 800 K) incelendiğinde bu sıcaklığın InSb bileşiklerinin erime noktasına karşılık geldiğini gördük. Buradan yola çıkarak In içeren bileşiklerde InSb nano-yapıların olduğunu söyleyebiliriz.

InSb nano-yapının Skutterudite bileşiklerde oluşum süreci şu ana kadar tam olarak açıklanabilmiş değildir. Zira bazı çalışmalarda In atomlarının da tıpkı diğer katkı atomları gibi kristal örgü içerisindeki boşluklara yerleştiği ve özellikle yapıların elektronik özelliği üzerine etkisi olduğu gözlenmiştir. Hâlbuki bizim çalışmamızda gerek EMPA analizi gerekse TEM analizi sonuçları, In atomlarının örgü boşluklarına yerleşmeyip Sb atomları ile birleşerek kristal yapıtaş sınırlarına dağılmış InSb nano-yapılar oluşturduğunu göstermektedir. Bu durumu, diğer bir deyişle, In atomunun boşluklara yerleşmemesini açıklayan tek yaklaşım Shi ve arkadaşlarının geliştirdiği yaklaşımdır [37]. Shi ve arkadaşlarının teorisine göre, In atomunun örgü içerisindeki boşluklara yerleşememesinin nedeni elektronegativite değerinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, bir katkı atomunun CoSb_3 örgü yapısında boşluklara yerleşebilmesi için katkı atomu ile Sb atomu arasındaki elektronegativite değeri farkı 0.8 den ($X_{\text{Sb}} - X_{\text{katkı}} > 0.8$) büyük olmalıdır. In atomunun elektronegativite değeri 1.78, Sb atomunun ki ise 2.05 dir. Dolayısıyla, $X_{\text{Sb}} - X_{\text{katkı}} = 0.27$ olur. Bu durumda In atomu $X_{\text{Sb}} - X_{\text{katkı}} > 0.8$ koşulunu sağlayamadığı için boşluklara yerleşemeyecektir.

Gözlemlenmiş olduğumuz bu nano-yapıların transport parametreleri üzerine etkisini bulmak için sırasıyla yük yoğunluğu, elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimini inceledik.

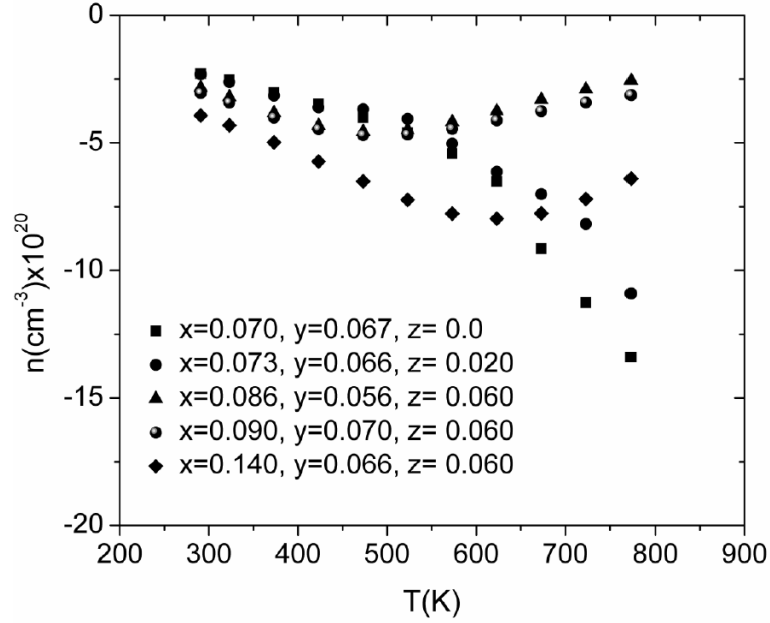
Tablo 4.1 oda sıcaklığındaki transport özellikleri ve EMPA analiz sonucunu göstermektedir.

Nominal katkı oranları	Gerçek katkı oranları (EMPA)	Elektron yoğunluğu (10^{20} cm^{-3})	Elektron mobilitesi ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Elekt. İletken (S/cm)	Seebeck Katsayısı ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Power Faktör ($\mu\text{W}/\text{K}^2 \cdot \text{cm}$)	Termal İletkenlik ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)
$\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ba}_{0.070}\text{Yb}_{0.067}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.94}$	2.29	47.79	1750	-138	32	4.03
$\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ba}_{0.073}\text{Yb}_{0.066}\text{In}_{0.020}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.04}$	2.31	48.03	1779	-137	33	3.76
$\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ba}_{0.086}\text{Yb}_{0.056}\text{In}_{0.060}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.04}$	2.83	42.91	1950	-126	31	3.60
$\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ba}_{0.090}\text{Yb}_{0.070}\text{In}_{0.060}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.97}$	3.05	42.35	2065	-123	31	3.55
$\text{Ba}_{0.15}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ba}_{0.140}\text{Yb}_{0.066}\text{In}_{0.060}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.87}$	3.93	37.28	2345	-117	32	3.55

Tablo4.1: $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{In}_z\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin EMPA sonucu ve oda sıcaklığındaki transport özellikleri gösterilmiştir.

Örneklere elementlerin nominal ve gerçek oranları (EMPA) karşılaştırıldığında gerçek katkı oranlarının nominal değerlere oranla düşük olduğu görülür. Bu düşüklük örneklerin erime süreci ve tavlama süreci boyunca bir kısmının buharlaşması ve aşırı reaktif olan elementlerin quartz tüpler ile reaksiyona girerek bir kısmının yok olmasından kaynaklanmaktadır.

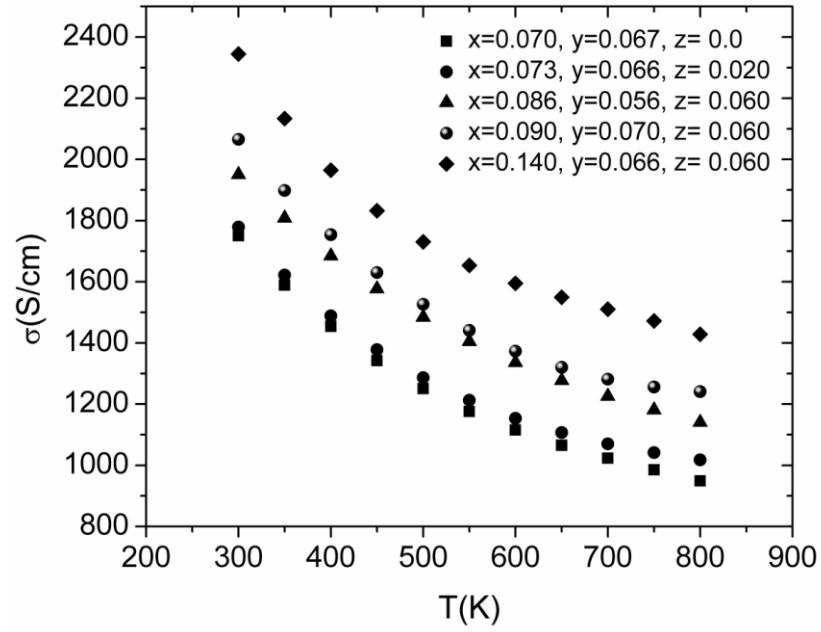
TE bileşiklerin yapısal özelliklerini yorumlamakta kullanılan bir diğer önemli parametre yapının taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesidir. Taşıyıcı konsantrasyonun sıcaklıkla değişimi (n & T) özellikle yapı içerisindeki iletkenlik mekanizmaları hakkında bilgi vermesi açısından önemlidir. Mobilite ise yapı içerisindeki saçılmalar hakkında bilgi vermesi bakımından son derece önemlidir. Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite Hall etkisi ölçümlerinden bulunur. Parabolik Single (Tek) Band modeline göre hesaplanan taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.4'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.4: $Ba_xY_yIn_zCo_4Sb_{12}$ bileşiklerinin taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Grafikten açıkça görüleceği üzere taşıyıcı konsantrasyonu Ba katkı oranına bağlı olarak artmaktadır. Bu durum Ba elementinin yapı içerisinde elektron verici (donör) gibi davranması ile açıklanabilir. Taşıyıcı konsantrasyonunun In oranına bağlı olarak 550 K den sonra azalmaya başlaması bu bileşiklerde iletkenlik tipinin değiştiğini (*extrinsic* → *intrinsic*) işaret etmektedir. Burada kullanılan eksi işareti Hall Katsayısının işareti olup yapı içerisindeki esas taşıyıcıların elektronlar olduğunu vurgulamak içindir.

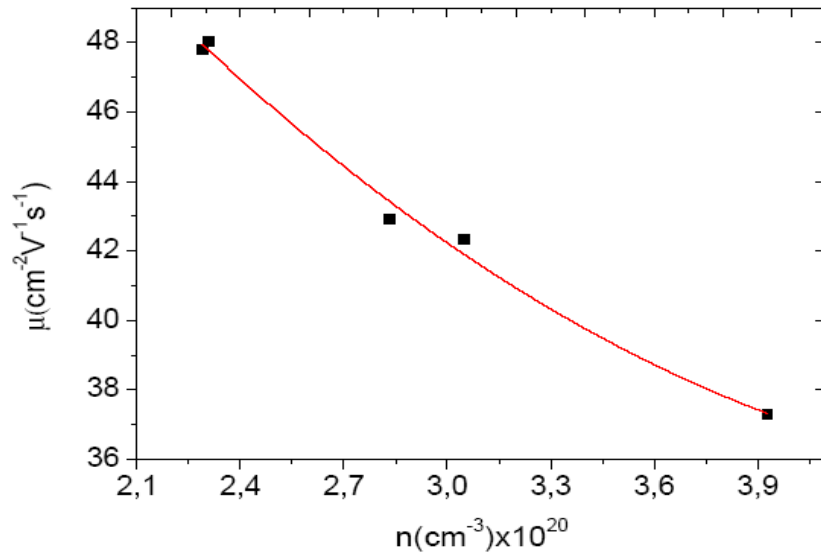
Şekil 4.5 elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Örneklerin sıcaklığa bağlı değişimi, incelemiş olduğumuz tüm örneklerin dejenere yarıiletkenler olduğunu ve metalik davranış sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.5: Elektriksel İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.

Elektriksel iletkenlik Ba katkı oranına bağlı olarak artmaktadır. Bu durum taşıyıcı konsantrasyonundaki artış ile açıklanabilir.

Mobilite Pserenko Plot olarak bilinen mobilite-taşıyıcı konsantrasyonu grafiği Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir.

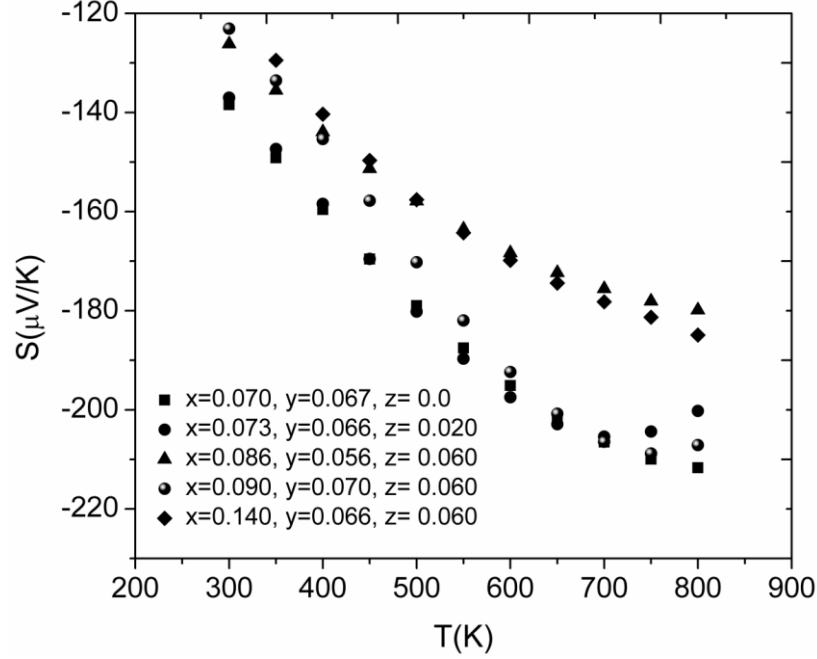


Şekil 4.6: Mobilite-taşıyıcı konsantrasyonu.

Mobilite-taşıyıcı konsantrasyonu grafiğinden açıkça görüleceği üzere, taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça mobilitenin azaldığı görülmektedir. Elektron

konsantrasyonunun artması ile mobilitede yaşanan düşüş elektron-elektron etkileşmesi ile açıklanabilmektedir.

Şekil 4.7 Örneklerin Seebeck katsayısı-sıcaklık değişimini göstermektedir. Seebeck katsayısının işareti özellikle taşıyıcı tipinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

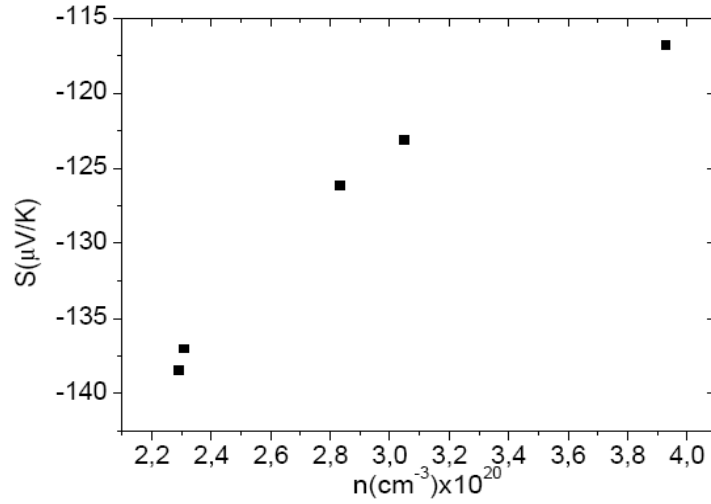


Şekil 4.7: Örneklerin Seebeck katsayısı-sıcaklık değişimini göstermektedir.

Seebeck katsayısının işareti incelemiş olduğumuz örneklerin n-tipi yarıiletkenler olduğunu, diğer bir deyişle, esas taşıyıcıların elektronlar olduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.5’de ifade ettiğimiz Hall Etkisi ölçümleri ile de örtüşmektedir.

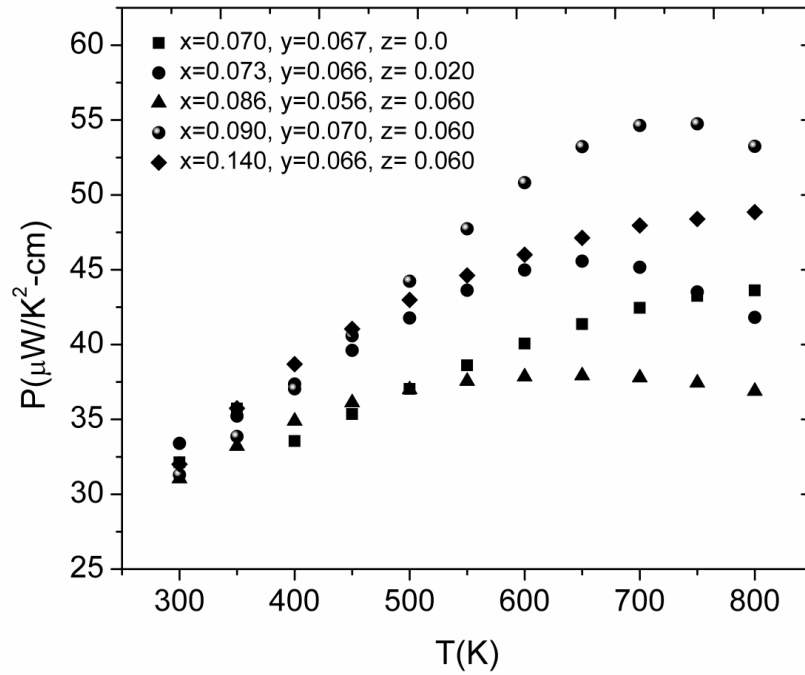
Taşıyıcı konsantrasyonu ile Seebeck katsayısı arasındaki ilişki Sebeck katsayısı için olan Pserenko grafiği ile ifade edilir (Şekil 4.8).

Şekil 4.8’deki Pserenko grafiği taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça Seebeck katsayısının azaldığını göstermektedir. Bu durum beklenen bir durum olup metallerin neden düşük Seebeck katsayısına sahip olduğunu göstermesi açısından önemlidir.



Şekil 4.8: Seebeck katsayısı taşıyıcı konsantrasyonu Pserenko grafiği.

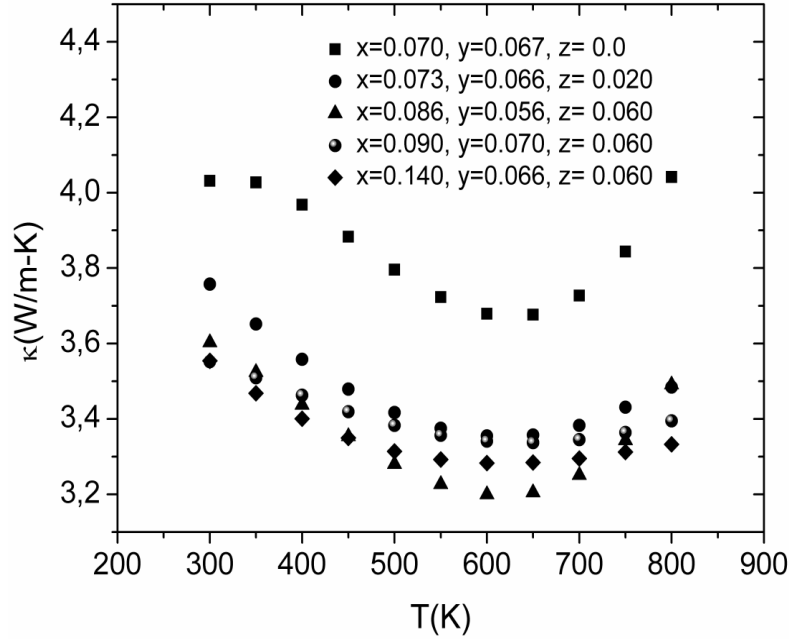
Güç (power) faktörünün sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.9 da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.9: Güç faktörü sıcaklık değişimi.

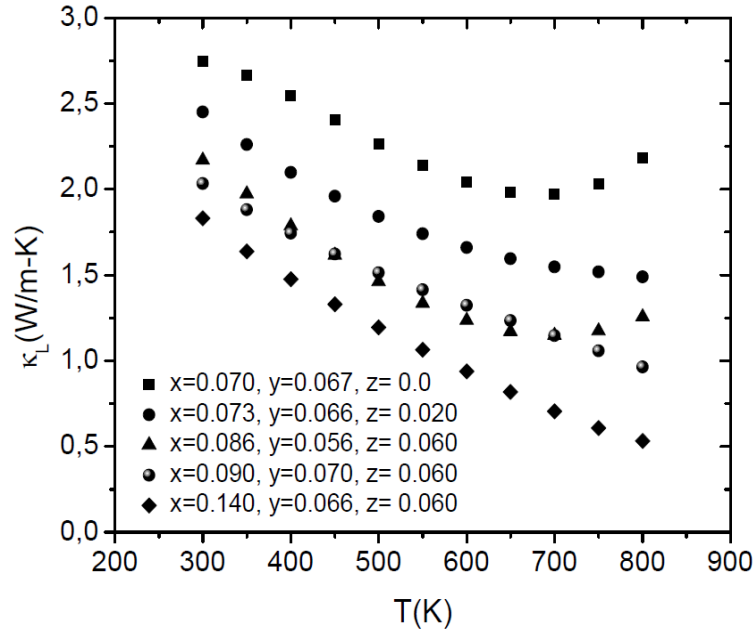
Güç faktörünün büyüklüğü $S^2\sigma$ ile ifade edilip ZT parametresinin büyüklüğünü etkileyen önemli parametrelerden biridir. Güç faktörü bir TE bileşiğin ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme gücünü yansıtan önemli bir parametredir. İncelemiş olduğumuz örnekler içerisinde en yüksek güç faktörüne sahip bileşik $\text{Ba}_{0.90}\text{Yb}_{0.070}\text{In}_{0.060}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.97}$ olup güç faktörü değeri 750 K sıcaklıkta $54.7 (\mu\text{W}/(\text{K}^2\text{-cm}))$ değerine ulaşmıştır.

Termal iletkenlik, ZT parametresinin değerini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesidir. Şekil 4.10 bu parametrenin sıcaklıkla değişim grafiğini göstermektedir.



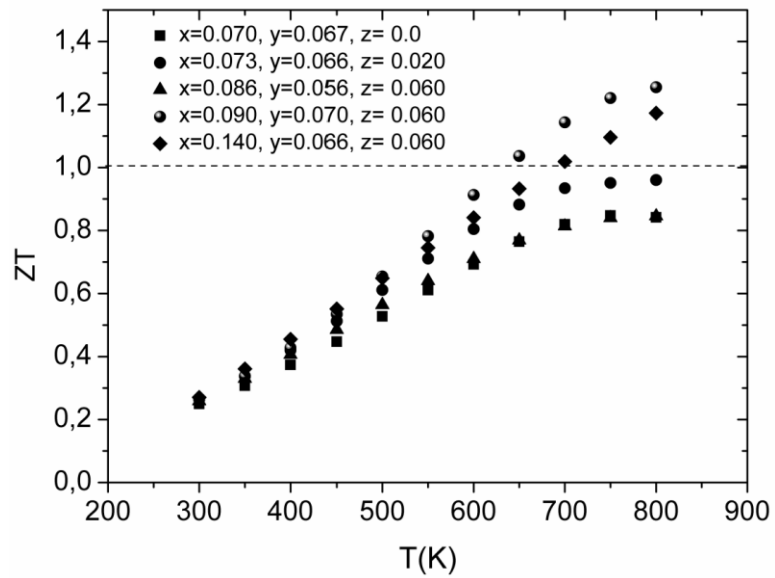
Şekil 4.10: Toplam termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişim grafiği.

Termal iletkenliğin elektronik ve fonon (örgü) katkısı olmak üzere iki kısımdan oluşturuğunu söylemiştik. Şekil 4.10 toplam termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Grafikten açıkça görüleceği üzere Indium katkı oranına bağlı olarak termal iletkenlik azalmaktadır. Öyle ki çok az oranda Indium katkısı bile termal iletkenlikte büyük bir düşüşe ($z = 0.0$ ve $z = 0.020$ arasındaki büyük fark) neden olmuştur. Bu büyük düşüşün nedeni fononların yapı içerisinde kristal yapı taşları sınırlarına dağılmış InSb nano-yapılar üzerinden güçlü saçılmalara uğramalarıdır. Bazı bileşiklerin aynı In miktarını içermelerine karşın termal iletkenlikleri arasındaki fark, Ba kaktı oranındaki artış ile açıklanabilir. Diğer bir deyişle, Ba atomlarının örgü içerisinde sadece elektron verici olarak davranmayıp ayrıca bağımsız titreşen osilatörler gibi davranarak ısı taşıyan fononların saçılmasında da etkili olduğu görülmektedir. Termal iletkenliğin 650 K'den sonra sıcaklıkla artması termal iletkenliğin elektronik katkısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.11: Termal iletkenlik fonon katkısının sıcaklığa bağlı değişimi.

InSb nano-yapıların ve örgü boşluklarına yerleşen Ba atomlarının termal iletkenlik üzerine etkisi, termal iletkenliğin fonon katkısı-sıcaklık değişim grafiğinden daha belirgin şekilde görülmektedir (Şekil 4.11). Termal iletkenliğin örgü katkısı toplam termal iletkenlikten elektronik katkının çıkarılması ($\kappa - \kappa_e$) ile hesaplanır. Termal iletkenliğin elektronik katkısı daha önce de ifade ettiğimiz Wiedmann-Franz yasasından $\kappa_e = L\sigma T$ bağıntısı ile hesaplanır.



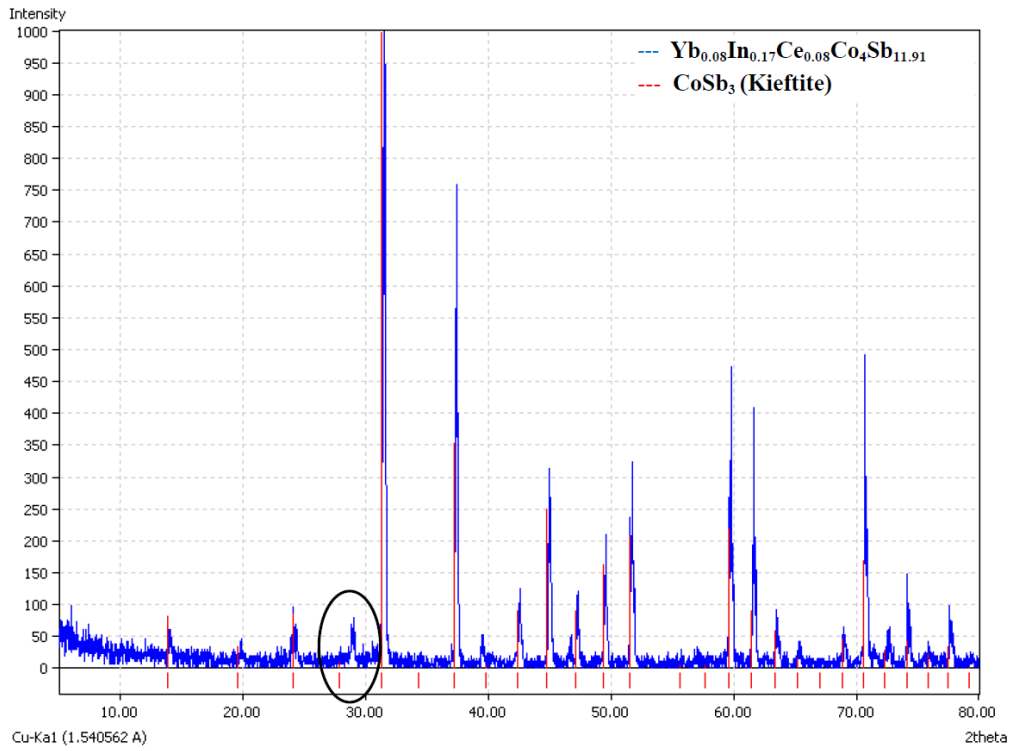
Şekil 4.12: ZT parametresinin sıcaklık değişimi.

Incelemiş olduğumuz beş örnek içerisinde yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük termal iletkenlik özelliklerinden dolayı iki örneğimiz ZT parametresi için eşik değer olarak kabul edilen 1 değerini aşmıştır. Bu değerler sırasıyla $Ba_{0.90}Yb_{0.070}In_{0.060}Co_4Sb_{11.97}$ için $ZT=1.25$ ve $Ba_{0.140}Yb_{0.066}In_{0.060}Co_4Sb_{11.97}$ için ise $ZT= 1.17$ dir.

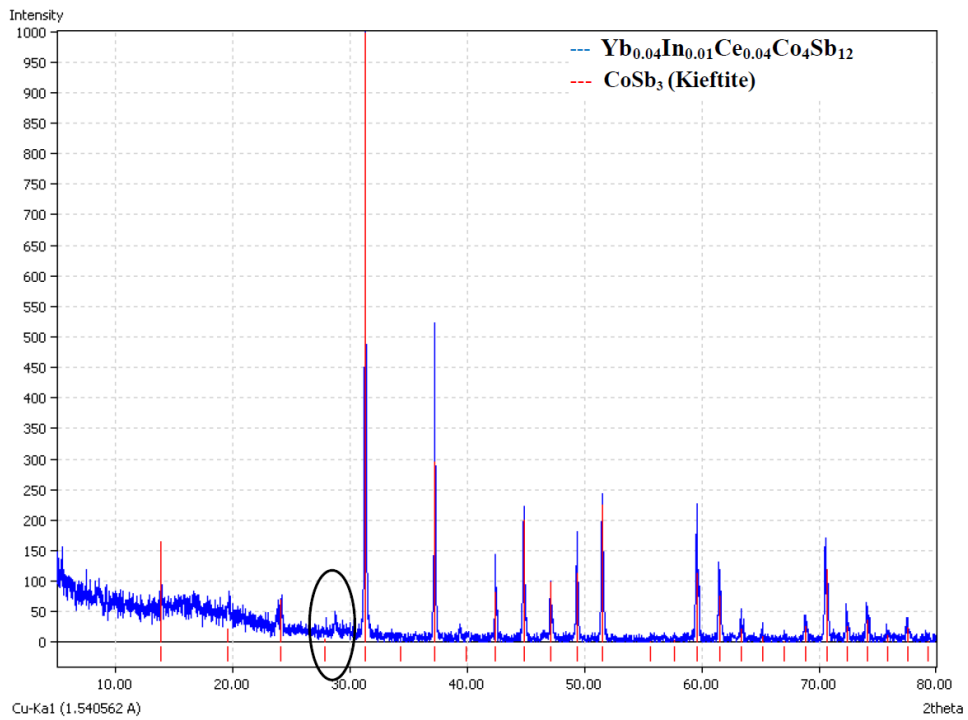
4.1.2 $Yb_xIn_yCe_zCo_4Sb_{12}$ Bileşiklerinin Transport Özellikleri

MASPS metodu ile hazırlamış olduğumuz diğer bir örnek serisi $Yb_xIn_yCe_zCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.17$ gerçek oran) bileşikleridir. Bu bileşikleri seçerken bir önceki bölümde transport özelliklerini incelediğimiz bileşiklerdeki In elementinin termal iletkenlik üzerine etkisi ve Yb ile Ce gibi atomlarının genel olarak Skutterudite yapılarında hem elektriksel iletkenlik (elektron verici) hem de termal iletkenlik üzerine etkisi (fononların saçılmalarını sağlayarak) göz önüne alındı. Bu bileşikler için Hall Etkisi ölçümleri ve TEM analizi yapılmadı. Ancak elde edilen sonuçların bir önceki bölümde elde etmiş olduğumuz sonuçların benzeri olduğu gözlemlendi. TEM analizi yapılmamış olmasına karşın bu bileşiklerde de InSb nano fazların var olabileceğini seziyoruz. Bunun nedeni örneklerin XRD sonuçlarıdır.

Şekil 4.13 a) ve b) sırasıyla $Yb_{0.08}In_{0.17}Ce_{0.08}Co_4Sb_{11.91}$ ve $Yb_{0.04}In_{0.01}Ce_{0.04}Co_4Sb_{12}$ örneklerinin XRD spektrumunu göstermektedir. Bu örnekler içerisinde en çok oranda ve en az oranda In elementi içeren örneklerdir. Spektrumda açıkça görüleceği üzere $\theta \cong 30^\circ$ civarında anormal bir pik (siyah halka içerisinde) bulunmaktadır. Bu anormal pik yapı içerisindeki bir kusuru işaret etmektedir. Bu kusurun ne olduğu ile ilgili olarak detaylı bir yapı analizi gerekmektedir. Ancak bu detaylı analizleri yapmadan bazı olasılıklar üzerinde durmak mümkündür. Spektrumdan görüleceği üzere en fazla In içeren bileşikte bu noktadaki pik, en az In içeren bileşikteki pike oranla daha büyüktür. Bundan yola çıkarak buradaki pikin oluşmasına neden olan kusurun InSb olabileceği ileri sürülebilir.



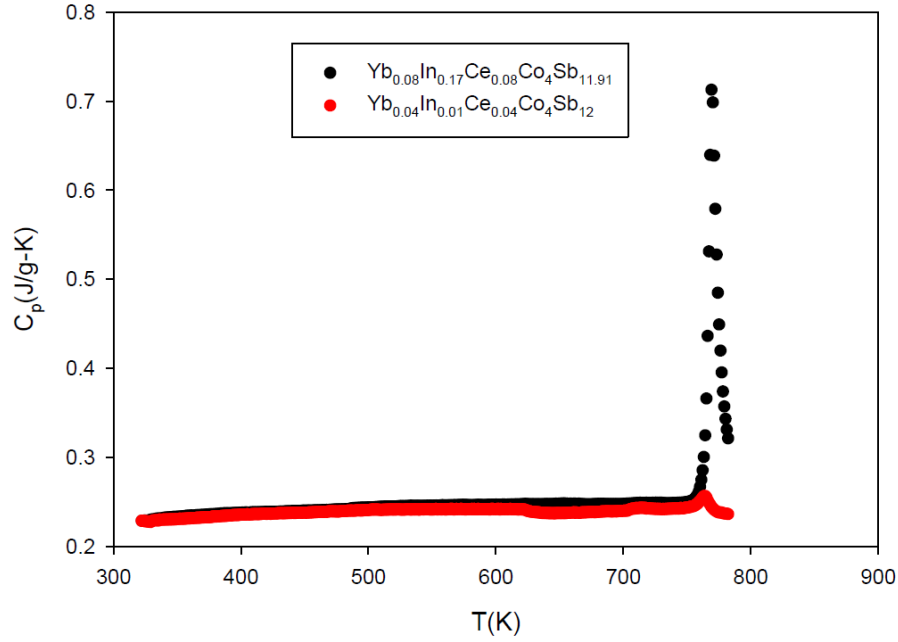
a)



b)

Şekil 4.13: a) $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ b) $\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ örneklerinin XRD spektrumu.

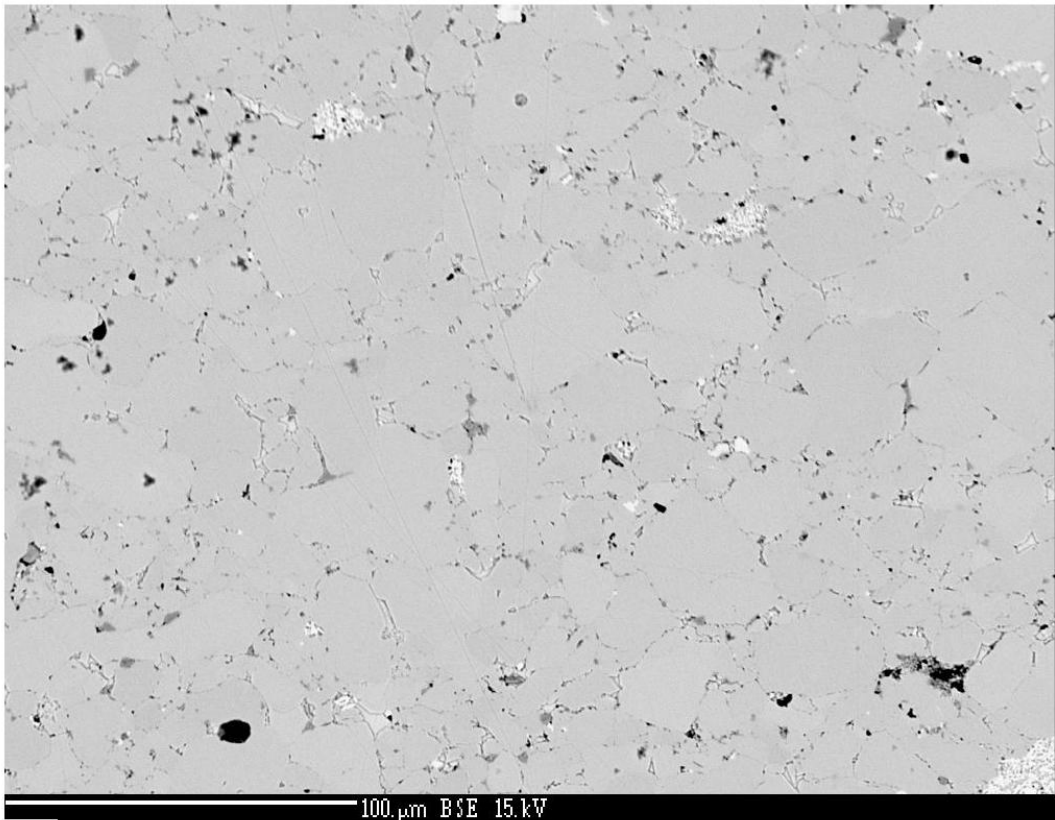
Şekil 4.14 $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ ve $\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin ısı kapasitesi-sıcaklık (C_p - T) değişim grafiğini göstermektedir. Yukarıda bu bileşiklerle ilgili olarak söylediğimiz düşüncemizi destekleyen diğer bir kanıt ise spesifik ısı kapasitesi-sıcaklık değişim grafiğidir.



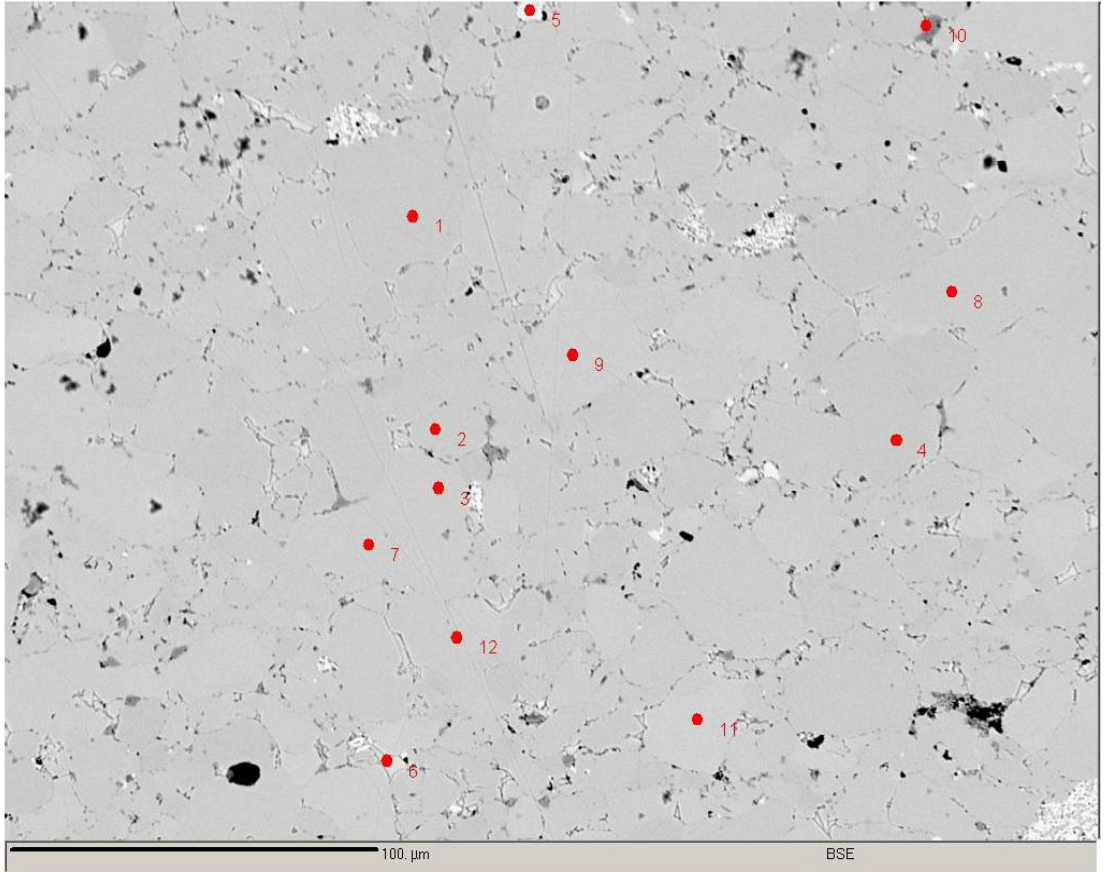
Şekil 4.14: $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ ve $\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin ısı kapasitesi-sıcaklık değişim grafiği.

Isı kapasitesi sıcaklık değişimi (C_p - T) grafiğinde açıkça görüleceği üzere içinde Indium katkı oranı yüksek olan $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ bileşiğinin ısı kapasite değeri 800 K civarında anormal pik oluşturacak şekilde artarken, en az Indium içeren bileşikte aynı sıcaklık civarında oldukça küçük bir pik görülmektedir. Anormal pikin meydana geldiği sıcaklık, daha önceki analizimizde de ifade edildiği üzere, InSb bileşiğinin erime sıcaklığını işaret etmektedir. Buradan yola çıkarak bu bileşik serisinde de InSb nano-yapıların var olduğu yorumu getirilebilir. Ancak bu sadece bir varsayım olup kesin yorum için TEM veya SEM analizi gerekmektedir.

Şekil 4.14'de gösterilen örneklerden $\text{Yb}_{0.003}\text{In}_{0.082}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.96}$ bileşiğinin EMPA (Electron Micro Probe Analysis) analiz görüntüsü görülmektedir.



a)



b)

Şekil 4.14: a) $\text{Yb}_{0.003}\text{In}_{0.082}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.96}$ EMPA analizi için elektron mikroskobundan seçilen yüzeyin görüntüsü ve b) bu yüzey üzerinde analiz için seçilen noktalar.

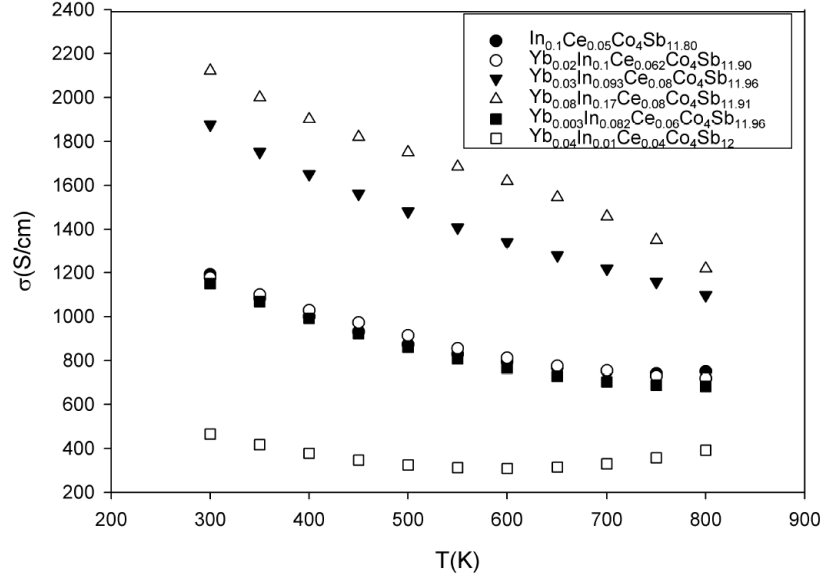
Örnekler EMPA analizi için özel bir zımparalama ve parlatma işleminden geçirilir. EMPA analizi için electron mikroskobuna yerleştirilen $\text{Yb}_{0.003}\text{In}_{0.082}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.96}$ bileşiğinin electron mikroskobundan görüntüsü Şekil 4.14 a)'da görülmektedir. Şekil 4.14 b) ise bu görüntü üzerinde analiz için seçilen bölgeleri (kırmızı numaralı noktalar) göstermektedir. İşaretli bölgeler üzerine bombardıman edilen elektron demeti yüzey atomlarının X-ışını saçılımına (EDS) neden olur. Analiz edilen bu saçılım spektrumu işaretli bölgelerdeki her bir elementin bulunma yüzdelerini verir. Bu yüzdeler nominal değerlerle karşılaştırılarak gerçek katkı oranları hesaplanır. Bu metotla hesaplanan elementlerin gerçek katkı oranları ve oda sıcaklığı transport özellikleri Tablo 4.2 de gösterilmiştir.

Nominal Bileşenler	Gerçek Bileşenler (EMPA)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Seebeck Katsayısı ($\mu\text{V/K}$)	Güç Faktörü ($\mu\text{W/K}^2\text{-cm}$)	Termal İletkenlik (W/m-K)
$\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{In}_{0.1}\text{Ce}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.80}$	1192	-158	30	3.78
$\text{Yb}_{0.05}\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.02}\text{In}_{0.1}\text{Ce}_{0.062}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.90}$	1177	-152	27	3.07
$\text{Yb}_{0.1}\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.03}\text{In}_{0.093}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.96}$	1876	-118	26	3.54
$\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$	2121	-102	22	3.26
$\text{Yb}_{0.1}\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.003}\text{In}_{0.082}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.96}$	1149	-166	32	4.12
$\text{Yb}_{0.1}\text{In}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	465	-217	22	4.23

Tablo 4.2: Bileşiklerin EMPA analiz sonuçları ve oda sıcaklığı transport özellikleri.

Tablo 4.2'den görüleceği üzere, bir önceki bölümdeki Tablo 4.1 sonuçlarına benzer olarak, elementlerin bileşikler içerisindeki gerçek oranları ile nominal oranları arasında fark bulunmaktadır. Örneğin birinci bileşikteki In elementinin kaktı oranının nominal değeri 0.2 iken, EMPA analizi sonucunda elde edilen oran 0.1 dir. İstenilen durum nominal ve gerçek oranların eşit olmasıdır. Ancak, gerek örneklerin erime sürecinde kısmen buharlaşması gerekse aşırı reaktif olan bazı elementlerin içlerine kondukları quartz tüplerle reaksiyona girmesi sonucu bir kısmı yok olur. Bu yüzden nominal ve gerçek oranlar arasında bir fark olması doğaldır.

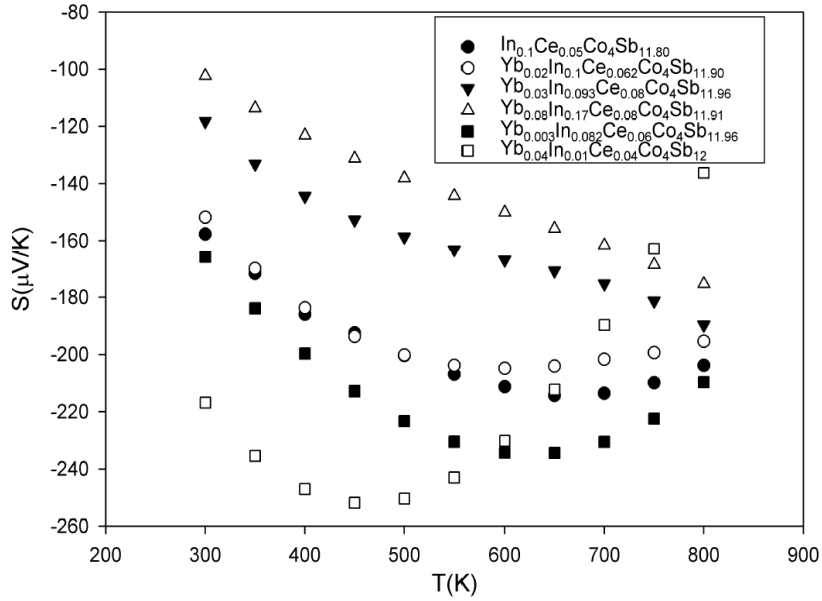
Şekil 4.15, Örneklerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir.



Şekil 4.15: $\text{Yb}_x\text{In}_y\text{Ce}_z\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiklerinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafiği.

Şekil 4.15 grafiği incelendiğinde, tüm örneklerin metalik davranış sergilediği ve elektriksel iletkenliğin In + Ce katkı oranına bağlı olarak arttığı görülmektedir. İletkenliğin In + Ce oranıyla artması bu iki atomun yapı içerisinde elektron verici olarak davranması ile, diğer bir deyişle, yapıya elektron katkısı sağlayarak taşıyıcı konsantrasyonunu artırması ile açıklanabilir.

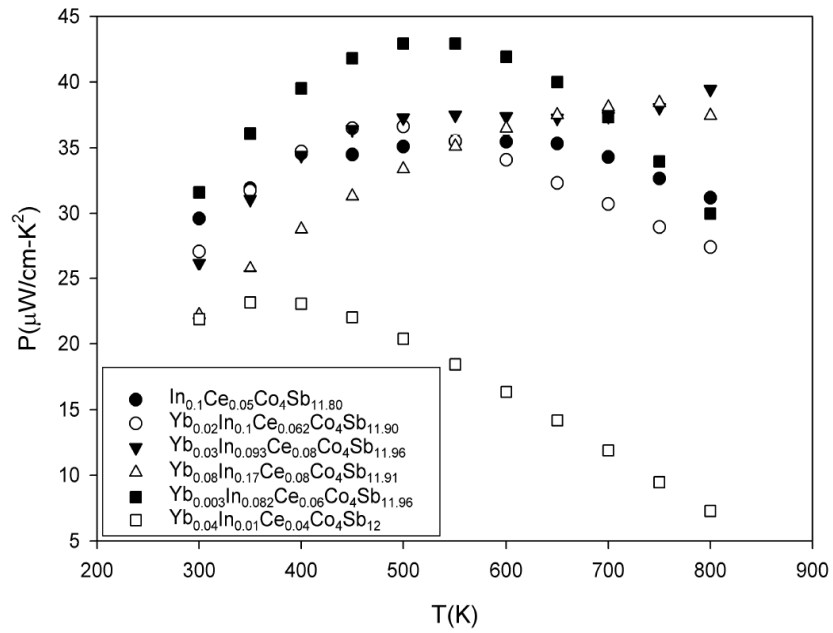
Şekil 4.16 Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir.



Şekil 4.16: Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişim grafiği.

Seebeck katsayısının işaretinin negatif olması tüm bileşikler için elektronların esas taşıyıcılar olduğunu göstermektedir. $\text{Yb}_{0.04}\text{In}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşiğinin Seebeck katsayısının 450 K'den sonra azalması iletkenlik mekanizmasının değişme eğiliminde (hole katkısının artması) olduğunu işaret etmektedir.

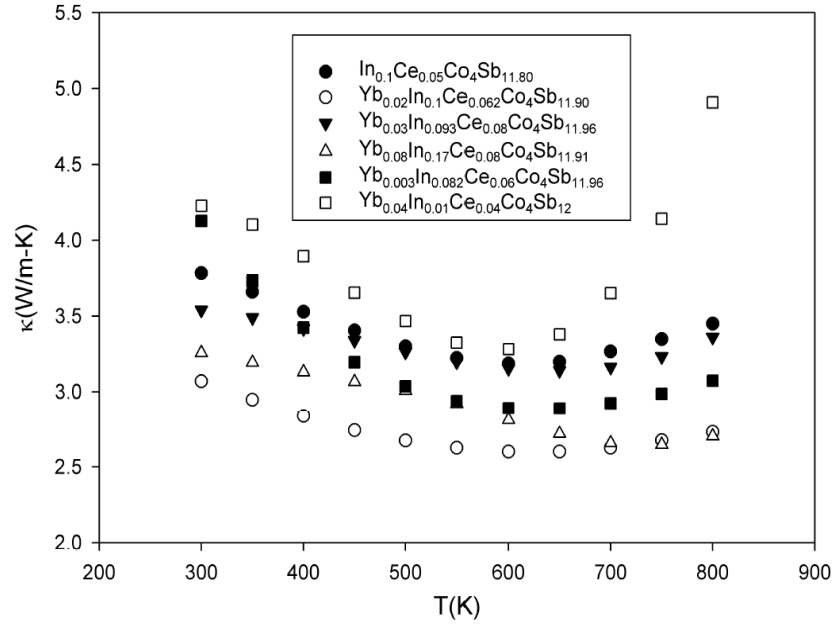
Güç faktörü sıcaklık değişim grafiği ise Şekil 4.17 de gösterildiği gibidir.



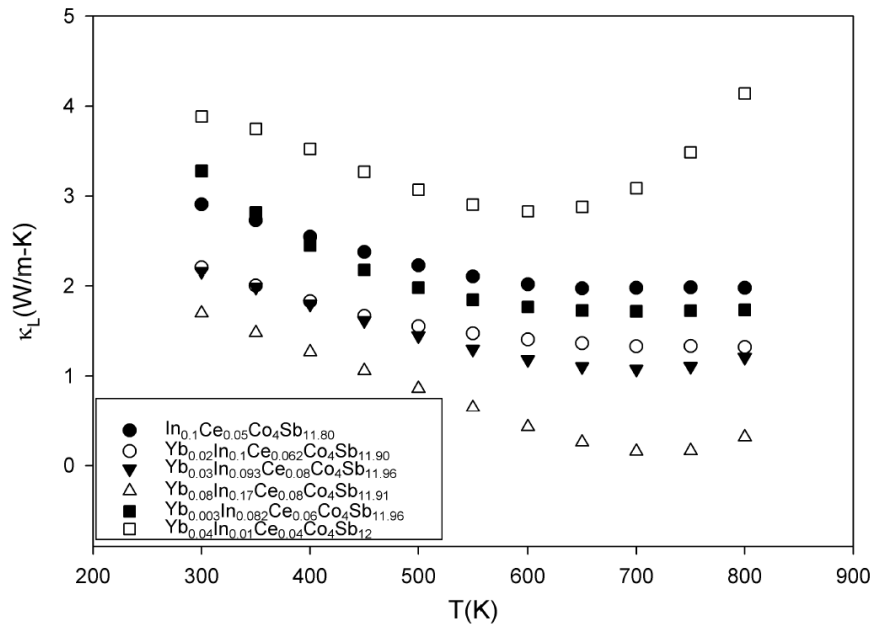
Şekil 4.17: Güç faktörü sıcaklık değişim grafiği.

Yüksek Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliğin birleşmesi ile elde edilen maksimum güç faktörü 550K sıcaklıkta $43 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ ile $\text{Yb}_{0.003}\text{In}_{0.082}\text{Ce}_{0.06}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ örneğine aittir.

Bileşiklerin toplam termal iletkenlik (κ) ve örgü termal iletkenlik (κ_L) özellikleri ise Şekil 4.18 ve 4.19'deki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Toplam termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.

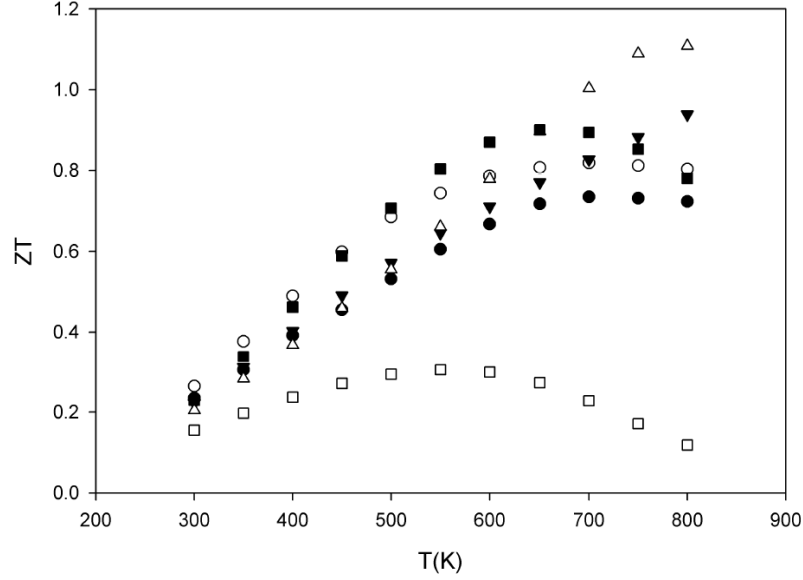


Şekil 4.19: Örgü termal iletkenlik-sıcaklık değişimi.

Toplam termal iletkenlik ve örgü termal iletkenliğin sıcaklıkla değişim grafiği incelendiğinde In oranına bağlı olarak her iki parametre değerinin azaldığı görülmektedir. Özellikle fononlardan gelen termal iletkenlik katkısının sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde In oranına bağlılık daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Termal iletkenliğin In oranının artması ile azalması, önceki bölümde de ifade ettiğimiz

üzere, fononların InSb nano-yapılar üzerinden güçlü saçılmalara uğramasından kaynaklanmış olabilir.

ZT parametresinin sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.20’de gösterilmiştir.



Şekil 4.20: ZT parametresinin sıcaklıkla değişim grafiği.

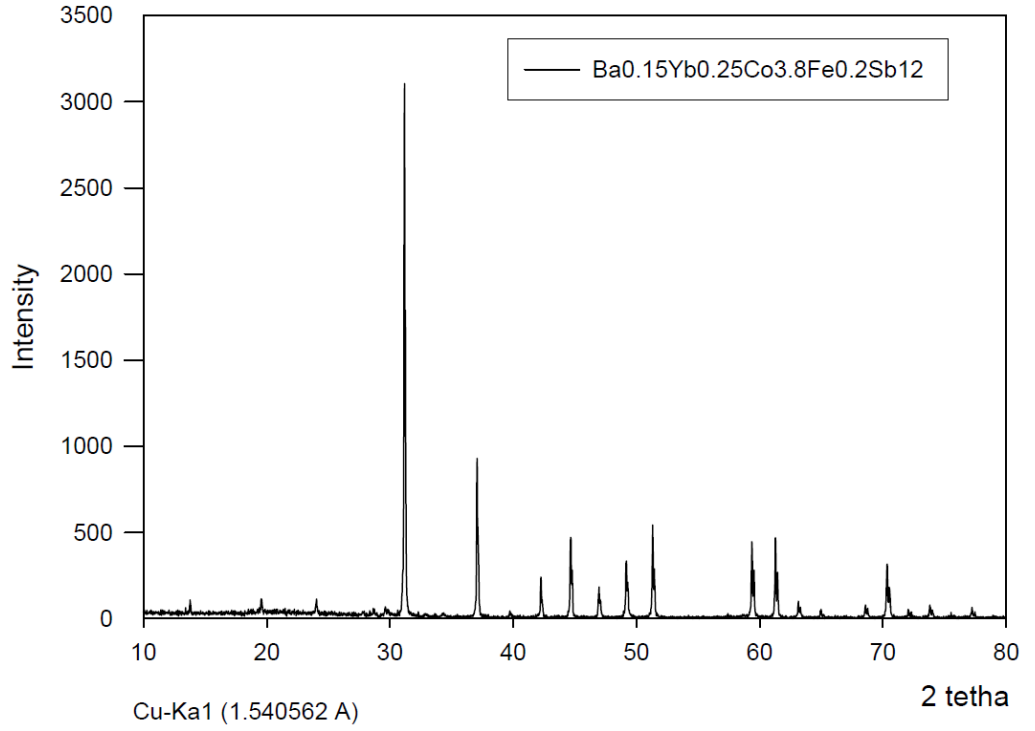
Bu örnek serisinde elde etmiş olduğumuz maksimum ZT değeri 1.10 olup $\text{Yb}_{0.08}\text{In}_{0.17}\text{Ce}_{0.08}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.91}$ bileşiğine aittir.

4.1.3 $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Fe}_z\text{Co}_{4-z}\text{Sb}_{12}$ Bileşiğinin Transport Özellikleri

Bu kısımda yine bir Skutterudite bileşik olan $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Fe}_z\text{Co}_{4-z}\text{Sb}_{12}$ bileşiğinin transport özelliklerini inceleyeceğiz. Bu örnekleri hazırlarken Uher ve arkadaşlarının geliştirdiği *Fe-Co Yük Dengesi ve Katı Çözelti* varsayımından yola çıktık. Fe atomları genel olarak *p*-tipi Skutterudite (valans elektronu Co’ya göre 1 eksik) yapı elde etmek için yapıya katılır. Ancak Uher’in geliştirdiği teoriye göre, küçük miktarda Fe atomları ile Co atomları bir yük dengesi oluşturacak şekilde katılırsa, Skutterudite bileşik halen *n*-tipi özelliğini koruyabilir. Termal iletkenliğinde de önemli ölçüde düşüşün sağlanması ve buna bağlı olarak ZT değerinin artırılması mümkün olabilir. Bu anlayıştan yola çıkarak MASPS yöntemiyle sırasıyla $\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ $\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{12}$ ve

$Ba_{0.15}Yb_{0.25}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$ (nominal katkı oranları) bileşikleri hazırlandı ve 2-800K aralığında transport özellikleri incelendi.

İlk grafiğimiz örneklerin Skutterudite kristal yapısına sahip olup olmadığını ve ikincil kusurların yapıda mevcut olup olmadığını ortaya koymak için çekilen XRD spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.21: $Ba_{0.15}Yb_{0.25}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$ bileşiğinin XRD spektrumu.

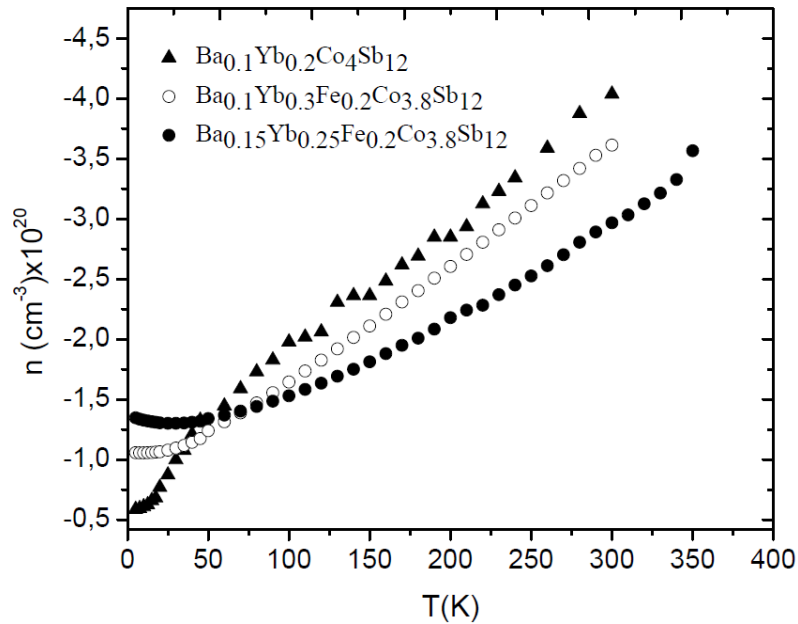
XRD Spektrumu $Ba_{0.15}Yb_{0.25}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$ (nominal oran) örneğinin saf Skutterudite yapıda olduğunu ve ikincil kusurların mevcut olmadığını göstermektedir. Benzer spektrumun diğer örneklerde de gözlenmesinden yola çıkılarak incelenmiş olan üç örneğin de Skutterudite kristal yapısında olduğu söylenebilir.

Bileşiklerin EMPA analiz sonuçları ve transport özellikleri Tablo 4.3 de gösterilmiştir

<u>Nominal Bileşenler</u>	<u>Gerçek Bileşenler</u>	<u>n (10²⁰ cm⁻³)</u>	<u>σ (S/cm)</u>	<u>μ (cm²/V-s)</u>	<u>S (μV/K)</u>	<u>ZT</u>
$Ba_{0.1}Yb_{0.2}Co_4Sb_{12}$	$Ba_{0.08}Yb_{0.09}Co_4Sb_{12}$	4.04	2711	34.6	-110	0.25
$Ba_{0.1}Yb_{0.3}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$	$Ba_{0.06}Yb_{0.09}Fe_{0.05}Co_{3.95}Sb_{12}$	3.61	1742	27.1	-136	0.304
$Ba_{0.15}Yb_{0.25}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$	$Ba_{0.06}Yb_{0.22}Fe_{0.23}Co_{3.77}Sb_{12}$	2.97	1116	21.3	-154	0.327

Tablo 4.3 Örneklerin oda sıcaklığı transport parametreleri ve EMPA analiz sonucu gerçek katkı oranlarını göstermektedir.

Single (Tek) Parabolik Band yaklaşımı ile hesaplanan taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi (2-300K aralığında) Şekil 4.22 deki grafikte gösterilmiştir.

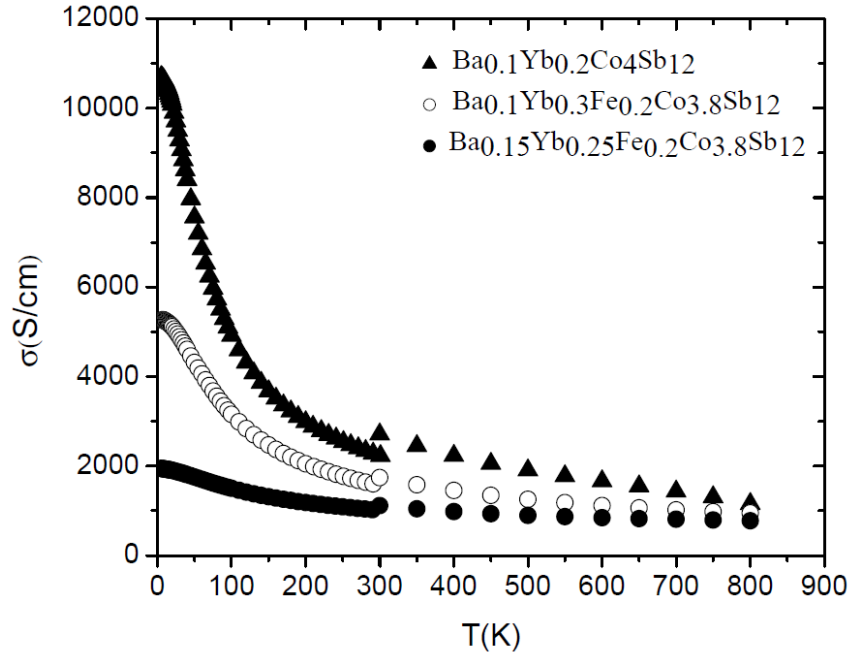


Şekil 4.22: Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi ve Tablo 4.3’de verilen örneklerin gerçek bileşenleri (EMPA analiz sonuçları) dikkate alındığında, taşıyıcı konsantrasyonunun Fe katkı oranına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum Fe katkılı bileşiklerde beklenen bir durumdur. Zira Fe atomlarının Co atomlarına göre valans elektronun 1 eksik olması atomların yapı içerisinde elektron alıcı (acceptor) gibi davranmasına yol açar. Bu da taşıyıcı konsantrasyonunda düşüşe neden olur. Taşıyıcı konsantrasyonunda

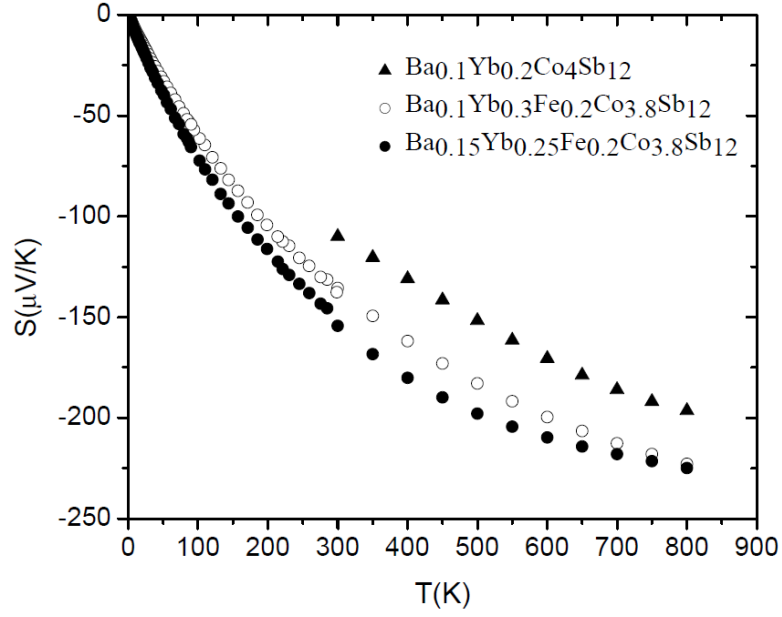
kullanılan eksi işareti, Hall katsayısının işaretini temsil etmektedir. Taşıyıcı tipinin elektronlar olduğunu vurgulamak için konulmuştur.

Elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişim grafiği Şekil 4.23’de gösterilmektedir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri 2K ile 800K aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenliğin Fe kaktı oranına bağlı olarak azalması taşıyıcı konsantrasyonundaki azalma ile açıklanabilir. Değerlerde 300 K civarında küçük bir sapma görülmektedir. Bu sapma, düşük ve yüksek sıcaklık elektriksel iletkenlik ölçüm sistemlerinin farklı olması ve her iki ölçüm sistemi için aynı örnekten iki farklı parçanın kullanılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.23: Elektriksel İletkenlik-sıcaklık değişimi.

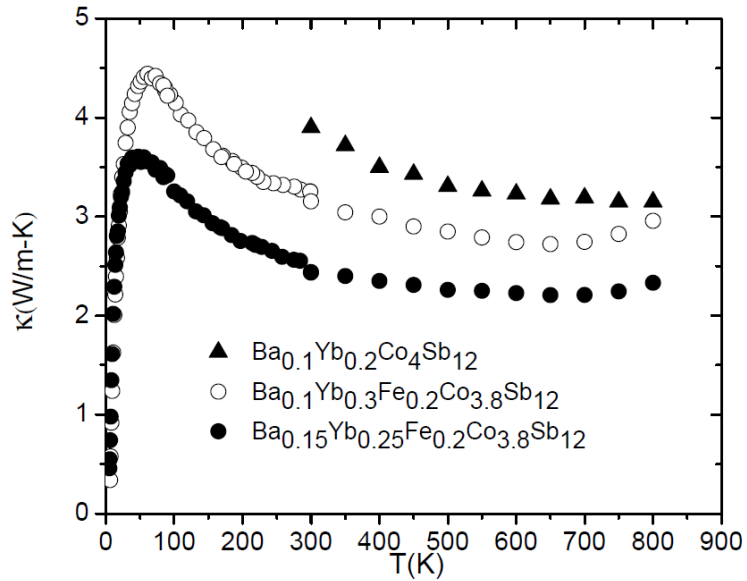
Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.24 de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.24: Seebeck katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Seebeck katsayısının işareti esas taşıyıcıların elektronlar olduğunu vurgulamakta ve Hall ölçümlerinden elde ettiğimiz sonuçlarla da örtüşmektedir. Sebeck katsayısının Fe katkı oranına bağlı olarak artması taşıyıcı konsantrasyonundaki azalış ile açıklanabilir. Seebeck katsayısı genel olarak taşıyıcı konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.25’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.25: Toplam Termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Termal iletkenlik ölçümleri aynı şekilde 2-800K sıcaklık aralığında alındı ancak $Ba_{0.1}Yb_{0.2}Co_4Sb_{12}$ örneği için yalnızca yüksek sıcaklık (300-800K) termal iletkenlik ölçümü yapıldı. Ancak buna rağmen Fe katkı atomlarının termal iletkenlik üzerindeki etkisi belirgin şekilde görülebilmektedir. 300K civarındaki değerlerde görülen uyuşmazlık düşük sıcaklık ölçümlerinde (steady state tekniği) radyasyon ısı kaybı etkisinden ve düşük&yüksek sıcaklık ölçüm sistemlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Daha önce de ifade ettiğimiz üzere Skutterudite yapılarında termal iletkenliğin azalması üç şekilde açıklanabilir. Bunlar,

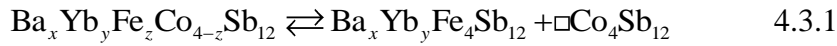
- Katkı atomlarının bağımsız titreşici (lokal osilatör) gibi davranması ve fononların bu katkı atomları üzerinden saçılmaya uğraması,
- Katkı atomlarının kristal örgü içerisine rasgele dağılması ve düzensiz bir yapı oluşturması, diğer bir deyişle, yapı içerisinde kütleli bir dalgalanma (mass fluctuation) meydana getirmesi ve fononların kütleli dalgalanma saçılmalarına uğramaları,
- Fononların kristal yapı taşları sınırları veya bu sınırlara yerleşen nano-yapılar üzerinden saçılmalara uğramalarıdır.

Yukarıda saydığımız üç durum fononların ortalama serbest yolunu azaltan bundan dolayı da termal iletkenliğin düşmesine neden olan önemli faktörlerdir. Bu üç etkenin herhangi biri ya da üçü de aynı yapıda bulunabilir.

Ancak bizim bu örneklerimiz için Fe katkı oranına bağlı olarak termal iletkenliğin azalması, farklı bir yorum gerektirmektedir. Zira Fe atomları ile Co atomlarının atomik yarıçapları ve kütleleri bir birine çok yakın olduğu için, termal iletkenliğin fononların Fe ve Co atomlarının değişiminden kaynaklanan kütleli dalgalanma saçılmalarına uğramasıyla azaldığını söylemek tamamen doğru değildir. Öte yandan, Ba ve Yb atomları her üç bileşikte de mevcuttur. Bundan dolayı lokal osilatör varsayımı da bu durumu yorumlamakta yetersiz kalmaktadır. Ayrıca benzer şekilde, fononların kristal yapı taşları sınırları saçılmalarını termal iletkenliği düşüren esas faktör olarak düşünmek burada doğru bir yaklaşım değildir. Dolayısıyla örneklerimiz için, Fe katkı oranına bağlı

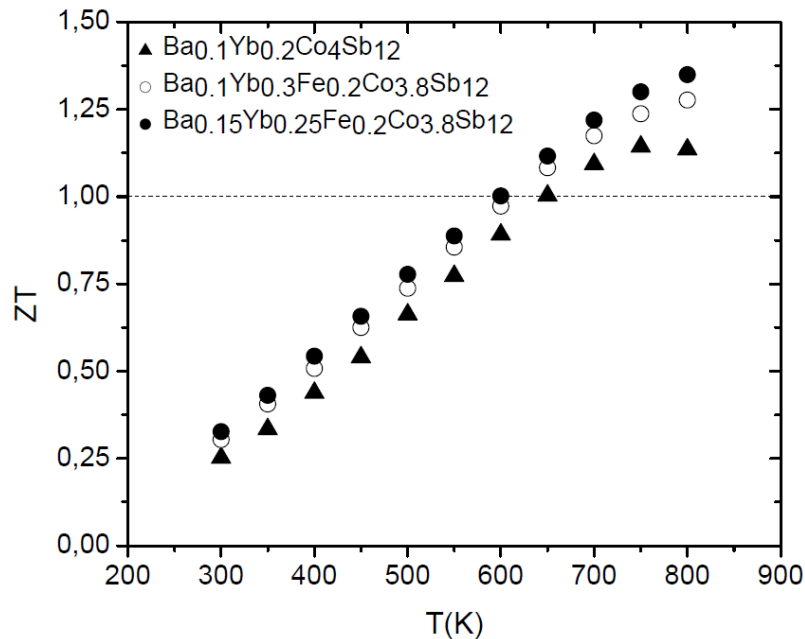
olarak termal iletkenliğin azalmasını farklı bir yaklaşımla yorumlamamız gerekmektedir. Bu yaklaşımı şu şekilde özetleyebiliriz.

Fe katkılı $Ba_xYb_yFe_zCo_{4-z}Sb_{12}$ Skutterudite bileşiklerini $Ba_xYb_yFe_4Sb_{12} \square Co_4Sb_{12}$ (burada \square katkı atomlarının yerleşeceği boşlukları göstermektedir) şeklinde boşlukların tamamen dolu olduğu ve tamamen boş olduğu iki Skutterudite bileşiğin katı çözeltisi şeklinde düşünebiliriz.



Bu durumda kristal örgü içerisindeki boşlukların tamamen dolu veya tamamen boş olmasından dolayı, kütleli dalgalanma farkı olacak. Bundan dolayı fononlar örgü içerisinde ilerlerken %100'lük kütleli dalgalanmaya maruz kalarak daha geniş aralıkta bir saçılmaya uğramış olacak ve ortalama serbest yolları kısılacaktır. Bundan dolayı da fononlardan gelen termal iletkenlik katkısı önemli ölçüde azalmış olacaktır. Uher'in 1998 de ileri sürmüş olduğu katı çözelti varsayımı böylece bu çalışmamızla da doğrulanmıştır.

Elde edilen elektriksel iletkenlik termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı parametrelerinin birleştirilmesi ile hesaplanan boyutsuz parametre ZT 'nin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26: Termoelektrik figure of merit (ZT) sıcaklık değişimi.

Fe katkı atomlarının termal iletkenlik üzerindeki olumlu yansıması ZT parametresinin sıcaklık değişim grafiğinde açıkça görülmektedir. Elde edilen maksimum ZT değeri 1.3 olup $Ba_{0.15}Yb_{0.25}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$ bileşiğine aittir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında Melting Annealing Spark Plasma Sintering (MASPS) yöntemi ile hazırlanan $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.14$ gerçek katkı oranları), $Yb_xIn_yCe_zCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.17$ gerçek katkı oranları) ve $Ba_xYb_yFe_zCo_{4-z}Sb_{12}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.23$ gerçek katkı oranları) Skutterudite bileşiklerinin yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık transport özellikleri incelendi. $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ ve $Yb_xIn_yCe_zCo_4Sb_{12}$ bileşiklerinde kristal yapı taşı sınırlarına dağılan InSb nano-yapılar olduğu gözlemlendi. Bu nano-yapılar TEM analizi ile gözlenip ısı kapasitesi-sıcaklık değişimi ile de doğrulandı. Kristal yapı taşı sınırlarına dağılan bu InSb nano-yapıların güçlü fonon saçılmalarına neden olarak termal iletkenliğin örgü katkısının azalmasında kilit rol oynadığı görüldü. Termal iletkenlikteki azalışa bağlı olarak, ZT parametresinde önemli bir artışın sağlandığı anlaşıldı. Maksimum ZT değerinin $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ bileşiği için $ZT = 1.25$ ve $Yb_xIn_yCe_zCo_4Sb_{12}$ için de $ZT = 1.10$ değerine ulaştığı görüldü. Bu ZT değerleri rekor değerler olmamasına karşın, ticari olarak kullanılan en yaygın TE malzemeler olarak bilinen Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 gibi bileşiklerinin $ZT = 1.0$ değerleri ile karşılaştırıldığında önemli sayılabilecek değerlerdir. Skutterudite bileşiklerde nano-yapıların oluşturulması şimdiye kadar genellikle farklı teknikler ile yapılmış olmasına karşın, biz bu çalışmada, klasik teknik olarak bilinen MASPS tekniği ile ilk kez Skutterudite bileşiklerde nano-yapılar oluşturulabileceğini gösterdik.

Skutterudite bileşiklerde nano-yapıların oluşturulması ve buna bağlı olarak yüksek ZT değerlerinin elde edilmesi konusunda önemli ilerlemeler yaşanmış olmasına karşın, bu nano-yapıların boyutlarının günümüz teknikleriyle optimize edilememesi ve nano-yapılı külçe Skutterudite bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlılığını kaybetmesi (sıcaklığın yükseltilmesi ve düşürülmesi aşamalarında histerisis olayının meydana gelmesi) aşılammış bir problem olarak durmaktadır. Bunun dışında n-tipi Skutterudite bileşiklerde $ZT = 1.5$ elde edilmiş ve birçok bileşik için $ZT > 1$ değeri sağlanmıştır. Ancak p-tipi Skutterudite bileşiklerde $ZT > 1$ değerini aşan sadece birkaç

bileşimin var olması Skutterudite bileşikler açısından henüz aşılamamış diğer bir problem olarak gözükmektedir.

Bu tez çalışmasında transport özelliklerini incelemiş olduğumuz diğer bir örnek serisi $Ba_xYb_yFe_zCo_{4-z}Sb_{12}$ bileşikleridir. Bu bileşiklerde Fe katkı atomuna bağlı olarak termal iletkenliğin önemli ölçüde azaldığı fakat Seebeck katsayısının da önemli ölçüde arttığı gözlemlendi. Termal iletkenlikteki düşüş “Yük Dengesi ve Katı Çözelti” varsayımı ile açıklanırken, Seebeck katsayısındaki artış Fe oranına bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonundaki düşüş ile açıklandı. Yüksek Seebeck katsayısı düşük termal iletkenlik özelliklerinin birleşmesi ile $Ba_{0.15}Yb_{0.25}In_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$ bileşiği için rekor bir değer olarak kabul edilebilecek $ZT = 1.3$ değerine ulaşıldı. Bu ZT değerinin de üzerine çıkılmasının Fe katkı oranının optimize edilmesine ve Ba, Yb katkı atomlarının dışında farklı katkı atomlarının kullanılmasına bağlı olabileceğini düşünüyoruz. Bu çalışmanın devamında Ba ve Yb katkı oranları sabit tutulup Fe katkı oranının değiştirilmesi ile elde edilecek bileşiklerin transport özellikleri incelenerek $Ba_xYb_yIn_zCo_4Sb_{12}$ bileşikleri için optimum Fe katkı oranının bulunması amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] H. J. Goldsmid, 1986, *Electronic Refrigeration*, Pion Limited.
- [2] L. E. Bell *et al*, 2008, *Science* **321**, 1457
- [3] D. M. Rowe, 2006, *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, ed CRC Press, Taylor & Francis, p 779.
- [4] D. M. Rowe, 2006, *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, ed CRC Press, Taylor & Francis, p 420-670
- [5] T. J. Seebeck, 1822-1823, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265,.
- [6] J. C. Peltier, 1834, *Ann. Phys. Chim.* LV1, 371,
- [7] D. D. Pollock, 1985, *Thermoelectricity: theory, thermometry, tool*, ASTM.
- [8] E. Altenkirsch, *E. Phys. Z.* **10**, 560 (1909)
- [9] A. F. Ioffe, 1957, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (Infosearch)*.
- [10] G.D. Mahan, 1998, *Good Thermoelectrics, in Solid State Physics*, Academic Press, p. 81
- [11] H. J. Goldsmid, 2010, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.46
- [12] G. A. Slack, 1979, in *Solid State Physics*, Vol. 34, Academic Press, New York, p.1.
- [13] D. M. Rowe, 2006, *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, CRC Press, Taylor & Francis p.160
- [14] Ashcroft/ Mermin, 1976, *Solid State Physics*, Harcourt Inc.

- [15] G. A. Slack, 1995, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, p. 407.
- [16] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, 2001, *Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments*, Springer.
- [17] T.M. Tritt, 2004, *Thermal Conductivity Theory, Properties and Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, p.21
- [18] G.S. Nolas, G.A. Slack, D.T. Morelli, T.M. Tritt, and A.C. Ehrlich, 1996, *J. Appl. Phys.* **79**, 4002
- [19] D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, 1992, *Phys. Rev. B*, **46**, 6131 .
- [20] C. Uher, 2001 in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Semiconductors and Semimetals*, ed. T. M. Tritt, Academic Press, San Diego, Vol. 69, pp. 139-253
- [21] D. T. Morelli and G. P. Meisner, 1995, *J. Appl. Phys.* **77**, 3777 .
- [22] L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, 2001, *J. Appl. Phys.*, **90**, 1864.
- [23] X. Y. Zhao, X. Shi, L. D. Chen, W. Q. Zhang, W. B. Zhang, Y. Z. Pei, 2006, *J. Appl. Phys.*, **99**, 053711.
- [24] M. Puyet, 2004 *et al Journal of Solid State Chemistry* **177**, 2138
- [25] X. Shi, W. Zhang, L. D. Chen, J. Yang, and C. Uher, 2007, *Phys. Rev. B* **75**, 235208 .
- [26] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, 2000, *Phys. Rev. B* **61**, 2475.
- [27] T. He, J. Z. Chen, H. D. Rosenfeld, M. A. Subramanian, 2006, *Chem.Mater.*, **18**, 759.
- [28] Y. Z. Pei, L. D. Chen, W. Zhang, X. Shi, S. Q. Bai, X. Y. Zhao, Z. G. Mei, X. Y. Li, 2006

Appl. Phys. Lett. **89**, 221107.

[29] W. Jeitschko and D. J. Brown, 1977, *Acta Crystallog.* **B33**, 3401.

[30] J. Yang, W. Zhang, S. Q. Bai, Z. Mei, and L. D. Chen, 2007, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192111

[31] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, and C. Uher, 1998, *Phys. Rev. B* **80**, 16.

[32] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, 2008, *Appl. Phys. Letters* **93**, 252109.

[33] H. Li, X. Tang, X. Su, Q. Zhang, and C. Uher, 2009, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **42**, 14.

[34] H. Li, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, *Appl. Phys. Letters* **94**, 102114.

[35] H. Kong, *Ph.D thesis*, 2008, University of Michigan,

[36] X. Shi, H. Kong, C.-P. Li, C. Uher, J. Yang, J.R. Salvador, H. Wang, L.D. Chen, and W. Zhang, 2008, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182101.

[37] X. Shi, W. Zhang, L. D. Chen, and J. Yang, 2005, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 185503.

ÖZGEÇMİŞ

- Adı-Soyadı** : Sedat BALLIKAYA
- Doğum tarihi ve yeri** : 17/04/1981 – Muş/Varto
- E-posta** : ballikaya@istanbul.edu.tr
- Eğitim** : 1994-1997: İçel Hacı Sabancı Lisesi
- Lisans : 1998-2002 İstanbul Üniversitesi - Fizik Bölümü
- Yüksek Lisans : 2002-2006 İstanbul Üniversitesi - Fizik Bölümü
- Tez adı: *TlBi(Se_{1-x}S_x)₂ Kristalinin İletkenlik Özellikleri*
- Danışman: Prof. Dr. Emine RIZAOĞLU
- Doktora : 2006-2010 İstanbul Üniversitesi - Fizik Bölümü
- Tez adı: *CoSb₃ Bazlı Skutteruditelerin Transport Özellikleri*
- Danışman: Prof. Dr. Emine RIZAOĞLU
Prof. Dr. Ctirad UHER
- Yabancı dil** : İngilizce