

ENERJİ ÇEVİRİMİNDE P-TİPİ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ YAPISININ
SICAKLIĞA BAĞLI GELİŞİMİ VE TERMOELEKTRİK VERİMLİLİĞİ

Nihal DERİN COŞKUN

Doktora Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat - 2017

ENERJİ ÇEVİRİMİNDE P-TİPİ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ YAPISININ SICAKLIĞA BAĞLI GELİŞİMİ VE
TERMOELEKTRİK VERİMLİLİĞİ

Nihal DERİN COŞKUN

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Veli UZ

Şubat-2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Nihal Derin Coşkun'un DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Enerji Çevriminde P-Tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Yapısının Sıcaklığa Bağlı Gelişimi ve Termoelektrik Verimliliği” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

10/02/2017

Üye : Doç. Dr. Veli UZ (Danışman)

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Prof. Dr. Alpagut KARA

Üye : Prof. Dr. Münevver ÇAKI

Üye : Doç. Dr. Hakan GAŞAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / /2017 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %2 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman

Öğrenci

Doç. Dr. Veli UZ

Nihal DERİN COŞKUN

ENERJİ ÇEVİRİMİNDE P-TİPİ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ YAPISININ SICAKLIĞA BAĞLI GELİŞİMİ VE TERMoeLEKTRİK VERİMLİLİĞİ

Nihal DERİN COŞKUN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Doktora Tezi, 2017

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Veli UZ

ÖZET

Termoelektrik malzemeler, sıcak bölgede belirli aktivasyon enerjisi kazanan elektronların soğuk tarafa doğru hareket etmesiyle oluşan akımla elektrik üreten malzemelerdir. Son yıllarda termoelektriklerin yüksek sıcaklıklarda verimliliği yüksek p-tipi ve n-tipi malzeme üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık termoelektrik malzemelerden olan p-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemelerin gelecek yıllarda ticarileştirilme ve kullanılma potansiyeli çok yüksektir. Bu çalışmada amaç; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ üretimi için nano boyutlarda ve daha iri mikron tane boyutlarında karışımlarla oluşum sıcaklığı, sıcaklığa bağlı fazların kararlı sıcaklık aralığı, kristal gelişiminde etkili parametreler ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı termoelektrik verimliliğinin tespit edilmesidir.

Bu amaçla, farklı boyutlarda hazırlanan karışımların termal analizleri yapılarak, kritik sıcaklıklar belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda yüksek sıcaklık XRD'si uygulanmış ve sinterlenen örneklerin XRD analizleri yapılarak oluşan fazlar incelenmiştir. Sinterlenen örneklerin mikroyapısal incelemeleri, UV-VIS ölçümleri, termal iletkenlik ve difüzyon ile elektriksel iletkenlik, direnç, Seebeck Katsayısı ve güç faktörü belirlenerek termoelektrik verimliliğin yüksek olduğu sıcaklık aralıkları araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, nano boyutlu karışımlarda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oluşumunun 830 °C ve mikron boyutlu karışımlarda 150 °C daha yüksek sıcaklıkta 980 °C'de gelişmeye başladığı tespit edilmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristalinin kararlı kalabildiği sıcaklık aralığının nano boyutlu karışımda 135 °C, iri boyutlu karışımda 80 °C ve her iki karışım arası farkın 55 °C olduğu belirlenmiştir. Kullanılan başlangıç hammaddelerin tane boyutlarının kristallerin oluşumunda ve kararlı kalabilmelerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının kararlı kaldığı sıcaklık aralığı küçük boyutlu karışımlarda daha yüksek olmaktadır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristalizasyonunda ani soğutma veya stokiometrik sapmaların etkili olmadığı çok uzun sürelerde sinterleme yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Sinterleme sonrası örneklerin 350 nm üzerindeki dalga boyunu emdiği ve enerji band aralığının 2,2 eV ile 2,4 eV aralığında olduğu belirlenmiştir.

750-1060 °C arasında ve 1200 °C üzerinde sinterlenen örneklerde termoelektrik verim en iyi değerlere ulaşmıştır. Bu sıcaklık aralıklarında sintelenen ve tane boyutu küçük başlangıç hammaddeleri kullanıldığında daha yüksek termoelektrik verim alınabileceği de ortaya koyulmuştur. Ayrıca üretilen malzemenin manyetik özelliğinin paramanyetik olduğu ve artan sinterleme sıcaklığıyla diamanyetik olma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Birim manyetik alanda yüksek dipol moment davranışı gösteren yüksek manyetik hassasiyetin 980-1020 °C arası ve 1200 °C üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen malzemelerde olacağı ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Enerji, Termoelektrik, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Sinterleme, Termoelektrik verim.

**THE DEVELOPMENT AND THERMOELECTRIC EFFICIENCY DEPEND ON THE
TEMPERATURE OF P-TYPE $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ STRUCTURE IN ENERGY CONVERSION**

Nihal Derin Coşkun

Material Science and Engineering, PhD Thesis, 2017

Thesis Supervisor: Assoc. Professor Veli UZ

SUMMARY

Thermoelectric materials generate electricity as a result of the movement of electrons in the hot region towards the cold region following the gaining of a certain activation energy. Many studies have been conducted in recent years on the production of high efficiency p-type and n-type materials via thermoelectric at high temperatures. P-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ materials are made of high temperature thermoelectric materials has a high potential to be commercialized and used in future years. The objective of this study was to determine the formation temperature using mixtures at nano-dimensions with larger micron particle sizes for the production of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, stable temperature interval for temperature dependent phases, parameters effective in crystal growth and temperature dependent thermoelectric efficiency of samples sintered at different temperatures.

For this purpose, thermal analyses of mixtures prepared at different dimensions were made and the critical temperatures were determined. High temperature XRD was applied at these temperatures after which the XRD analyses of the sintered samples were carried out and the generated phases were examined. Microstructural examinations of the sintered samples, UV-VIS measurements, electrical conductivity via thermal conductivity and diffusion, Seebeck Coefficient along with power factor were determined thus examining the temperature intervals with high thermoelectric efficiency.

It was found according to the acquired results that $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ formation started developing at 830 °C in nano-dimensioned mixtures and at 980°C which is 150°C higher in micron-dimensioned mixtures. It has been found that the temperature interval at which $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ crystal remains stable was 135 °C for nano-dimensioned mixtures, 80 °C for mixtures with large particle size and that the difference between the two mixtures was 55 °C. It was found that the particle sizes of the raw materials used at the start were effective in the formation of the crystals and their stability. In addition, the temperature interval at which $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase remains stable is higher in mixtures with smaller particle size. It was observed that sudden cooling or stoichiometric

deviations were not effective in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ crystallization and that sintering has to be carried out for very long periods of time. It was pointed out that the post-sintering samples absorb wavelengths above 350 nm and that the energy band interval was between 2,2 eV and 2,4 eV.

Thermoelectric efficiency reached the best values in samples sintered between 750-1060 °C and above 1200 °C. It was also put forth that higher thermoelectric efficiency may be obtained when initial raw materials sintered between these temperature intervals with smaller particle sizes were used. In addition, it was also determined that the produced material is paramagnetic and that it has a tendency to be diamagnetic with increasing sintering temperature. It was put forth that high magnetic sensitivity with high dipole moment behavior in unit magnetic area would be observed in materials sintered between 980-1020 °C and above 1200 °C.

Keywords: Energy, Thermoelectric, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Sintering, Thermoelectric efficiency

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada başta bütün sabrı ve önderliğiyle bana emek veren sayın danışman hocam Doç. Dr. Veli UZ'a, büyük fedakârlıklarla bu yola beraber çıktığım eşim Ali COŞKUN, oğlum Yusuf Burak COŞKUN ve tezimin her aşamasını birlikte yaşadığım doğacak kızıma, deneylerin yapımında imkân sağlayan Dumlupınar Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne, değerli jüri üyelerine ve emeği geçen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Dünya Enerji İhtiyacı ve Alternatif Enerji Kaynakları	1
1.2. Termoelektrik Malzemelerin Gelişimi	17
2. TERMOELEKTRİKLERDE YARIİLETKENLERİN ÖNEMİ.....	23
2.1. Katkısız Yarıiletkenler	25
2.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	30
2.3. Yeniden Yapılanma Prosesi	34
2.4. Termoelektrik Özellikler Açısından Malzemeler	37
3. MATERYAL VE METOD	50
3.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu.....	51
3.2. Karışım Hazırlama ve Karakterizasyon	54
3.3. Isıl İşlemler (Katı Hal Sinterleme).....	56
3.4. Termal Analizler (TG/DTA, TMA, STA, DSC).....	57
3.5. Sıcaklık XRD Uygulaması, Faz Analizleri (XRD), Tane Boyut Analizleri ve Şekillendirme.....	60
3.6. Mikroyapı Analizleri (SEM/Scanning ElectronMicroscope/Taramalı Elektron Mikroskobu)	63
3.7. Termal, Elektriksel ve UV Özelliklerin Ölçümü.....	64
3.8. UV Spektroskop Çalışmaları	68
3.9. Renk Koordinat Değerleri Ölçümleri.....	69
4. SONUÇLAR	70
4.1. Nanoboyutta Hammadde Kullanılarak Üretilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	70
4.2. Mikronaltı Boyutlu $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4$ Karışımla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Üretimi	78

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2.1. NT2 Karışımının ısı kapasitesi ölçüm sonuçları	139
4.2.2. STA (Simultane thermal analysis) Ölçüm Sonuçları	140
4.2.3. TMA (Thermo mechanical analysis) ölçüm sonuçları.....	139
4.2.4. LFA (Laser flash analysis) ölçüm sonuçları	140
4.2.5. UV-VIS Spektrofotometre ölçüm sonuçları	145
4.2.6. PPMS (Physical properties measurement system) analiz sonuçları	163
4.2.6.1. Sinterlenen karışımların termoelektrik davranışları	163
4.2.6.2. Manyetik özellikler	182
4.2.7. Kristalizasyonun süreye bağlı gelişimi.....	193
4.3. Mikronaltı Boyutlu $\text{CaCO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ Kullanılarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Üretimi.....	200
4.4. $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4$ Karışımında Stokiometrik Olmayan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Üretimi	201
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	205
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	211
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünyada kullanılan enerji kaynakları ve tüketim alanlarına göre dağılımı	2
1.2. Dünya'daki elektrik tüketiminin yıllara göre dağılımı	2
1.3. Gentherm firması tarafından yapılan silindirik termoelektrik jeneratör	6
1.4. Seiko firmasının ürettiği termoelektrik enerji kaynağı kullanarak insan vücut ısı farklılığı ile kendi enerjisini üreten saat	6
1.5. General Motor firmasının yaptığı çalışmalarla tespiti sonucu otomobillerde kullanılan enerjinin kayıp edilen bölgelere göre dağılım şeması	7
1.6. BMW 318i MJ 04 marka araçta açığa çıkan ısıнын bölgelere göre değerleri	8
1.7. BMW marka araçta termoelektriklerin yerleştirilme bölgesi	9
1.8. General Motor'un ürettiği termoelektrik jeneratörün iç görünümü	10
1.9. Amerigon Incorporated şirketinin ürettiği termoelektrik jeneratör içeren koltuk	11
1.10. GM firmasının ve BMW firmasının yaptığı termoelektrik jeneratör ve araçta kaybedilen ısı yüzdeleri	12
1.11. Elektriği güçlü dönme hareketine çeviren motor görüntüsü	13
1.12. Jeneratör iç kesiti	14
1.13. TEG giysisi.....	15
1.14. Voyager 1 ve 2'de kullanılan uzay aracında kullanılan radyoizotop termoelektrik jeneratör (RTG) ve Curiosity'e ait görüntü	16
1.15. 20 Wattlık termoelektrik modül (Peltier Soğutucusu).....	17
1.16. Seebeck ve Peltier etkisinin oluşumu.....	19
1.17. Termoelektrik sistemin şematik olarak gösterimi	20
2.1. Basit enerji band diyagramı	26
2.2. Enerji bant diyagramları (a) Yalıtkanlar için, (b) kendinden yarıletken için , (c) n-tipi yarıletken için, ve (d) p-tipi yarıletken için.....	28
2.3. Has yarıletken malzemeler için Fermi enerji seviyesi	30
2.4. Silisyumdan oluşan yapıya As katkılanması	31
2.5. Bir yarıletkendeki donör enerji seviyesinin gösterimi	32
2.6. Bir Si kristaline Ga atomu katkılanma durumu.....	32
2.7. Bir yarıletkendeki akseptör enerji seviyesinin gösterimi	33
2.8. Bir katkılı yarıletkendeki Fermi enerji seviyeleri (a) n tipi (b) p tipi.....	34
2.9. Yeniden yapılanma prosesi (a) banttan banda yeniden yapılanma (b) tek seviyeli yeniden yapılanma (c) çok düzeyli yeniden yapılanma	36
2.10. Boyut değişimine göre değişen ZT değerleri	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.11. Termoelektrik malzemelerde kullanılan elementler ve yıllara göre sıcaklığa bağlı olarak değişen ZT değerleri grafiği	40
2.12. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapılarının ZT değerinin değişen şartlarda gösterdiği gelişim	43
2.13. Farklı termoelektrik malzemelerin başlangıç yapılarına göre maliyet grafiği, ...	47
2.14. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısı	48
2.15. Yüksek performans termoelektrikler ve sıcaklığa ve yıllara göre ZT değerlerinde elde edilen değişim.....	49
3.1. PANalytical - AXIOS XRF cihazı.....	51
3.2. Rigaku Miniflex marka XRD cihazı	52
3.3. Kalsine ve normal kalsitin XRD paternleri	53
3.4. Gezegenel değirmen görüntüsü	55
3.5. Gezegenel değirmen kavanozu	56
3.6. Örneklerin şekli ve fırına yerleşim düzeni	56
3.7. STA cihazı	58
3.8. TMA cihazı.....	58
3.9. Netzsch STA 449 f3 Jupiter TG-DTA cihazı.....	59
3.10. Perkin Elmer TG-DTA cihazı.....	60
3.11. PANalytical - Empyrean marka XRD	61
3.12. Malvern marka tane boyut dağılımı ölçüm cihazı.....	62
3.13. Malvern marka zetasizer	62
3.14. Pelet örnekler için kullanılan Carver marka hidrolik pres ve kalıplar	63
3.15. Soldan sağa ZEISS Supra 50 VP ve ZEISS Evo 50 EP SEM cihazları	64
3.16. Lucas Labs Pro4 marka Model: Pro4-640N cihaz görünümü.....	64
3.17. Termal iletkenlik ve termal difüzyivite ölçümlerinde kullanılan LFA 457 cihazı.....	65
3.18. LFA analiz cihazında numune yerleşim yeri ve çekim aparatları.....	66
3.19. Quantum Design PPMS 7T cihazı	67
3.20. Quantum Design PPMS 9T cihazı	67
3.21. UV analizleri için kullanılan Shimadzu marka UV-VIS 1200	69
3.22. Çalışmada kullanılan Konika Minolta 3600d spektrofotometre	69
4.1. NT1 Kodlu örneğin TG-DTA sonucu belirlenen dönüşüm sıcaklıkları	72
4.2. Nanoboyutta hazırlanan NT1 karışımın sıcaklık XRD paternleri	76
4.3. Mikronaltı boyutta hazırlanan karışımın tane boyut dağılımı	79
4.4. NT2 kodlu karışımın optik dilatometre analizi	80

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. Hava ortamında gerçekleştirilen analizle hesaplanan faz diyagramı	81
4.6. Oksijen ortamında gerçekleştirilen analizle hesaplanan faz diyagramı	81
4.7. Hava ortamında çekilen termal analiz sonucu.....	83
4.8. NT2 kodlu karışımın sıcaklık XRD paternleri	84
4.9. NT2 kamara fırında sinterlenen şekillendirilmiş örneklerle ait XRD sonuçları.....	89
4.10. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüleri	92
4.11. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüleri	92
4.12. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüleri	94
4.13. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının elementel haritalama görüntüsü	95
4.14. NT2 kodlu reçetenin 450 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX	96
4.15. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımın 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü	97
4.16. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımın 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü	98
4.17. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımın 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü	98
4.18. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımın elementel haritalama (mapping) görüntüsü.....	99
4.19. NT2 karışımın 750°C’de sinterlenen örneklerinin görünümü ve EDX spektrumu	100
4.20. NT2 karışım 980 °C’de sinterlenen örnek 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü	101
4.21. NT2 karışımının 980 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü	102
4.22. NT2 karışımı 980°C’de sinterlenen 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) örnek görüntüsü	104
4.23. NT2 karışımın 980 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.....	104
4.24. NT2 kodlu reçetenin 980 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX	105
4.25. 1020 °C’de sinterlenen NT2 karışımın 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü	106
4.26. 1020°C’de sinterlenen NT2 karışımın 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü	107
4.27. 1020 °C’de sinterlenen NT2 karışımın 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü	108

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.28. NT2 kodlu reçetenin 1020 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.....	109
4.29. NT2 kodlu reçetenin 1020 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX spektrumu	110
4.30. 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü ...	111
4.31. 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü .	112
4.32. 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü	113
4.33. NT2 kodlu reçetenin 1060 °C’de sinterlenen örneklerin elementel haritalama görüntüsü.....	113
4.34. NT2 kodlu reçetenin 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX	114
4.35. 1060 °C’de uzun süre sinterlenen örneklerin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü	116
4.36. 1060 °C’de uzun süre sinterlenen örneklerin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.....	117
4.37. 1060°C’de uzun süre sinterlenen örneklerin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.....	118
4.38. 1060°C’de uzun sinterlenen örneklerin elementel haritalama görüntüsü	119
4.39. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneklerin EDX spektrumu.....	120
4.40. 1160 °C’de sinterlenen örneklerinin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü ...	121
4.41. 1160 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü .	122
4.42. 1160 °C’de sinterlenen örneklerin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü..	123
4.43. NT2 karışımın 1160 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.....	124
4.44. NT2 kodlu 1160 °C’de sinterlenen örneklerin EDX.....	125
4.45. 1200 °C’de sinterlenen örneklerinin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü ...	126
4.46. 1200 °C’de sinterlenen örneklerin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.....	127
4.47. 1200 °C’de sinterlenen örneklerinin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.....	128
4.48. NT2 kodlu reçetenin 1200 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.....	128
4.49. NT2 kodlu reçetenin 1200 °C sonrası 1155 °C’de beklemeli sinterlenen örneklerinin EDX.....	129
4.50. İki kademedede sinterlenen örneklerin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü ...	131
4.51. İki kademedede sinterlenen örneklerin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü .	131
4.52. İki kademedede sinterlenen örneklerin 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.....	133
4.53. İki kademedede sinterlenen örneklerin elementel haritalama görüntüsü	133

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.54. NT2 kodlu reçetenin 1200 °C sonrası 1155 °C’de beklemeli sinterlenen örneklerinin EDX spektrumu	134
4.55. NT2 kodlu karışımın sıcaklığa bağlı Cp değerleri	135
4.56. NT2 kodlu karışımın sıcaklığa bağlı Cp değerleri grafiği.....	136
4.57. NT2 kodlu karışımın STA grafiği.....	138
4.58. NT2 kodlu karışımın TMA grafiği	140
4.59. NT2 karışımın 450 °C’de sinterlenen örneğinin termal iletkenlik değerleri.....	141
4.60. NT2 karışımın 450°C’de sinterlenen örneğinin termal difüzivite değerleri.....	142
4.61. NT2 karışımın 750 °C’de sinterlenen örneklerinin termal iletkenlik değerleri.....	142
4.62. NT2 karışımın 750 °C’de sinterlenen örneklerinin termal difüzivite değerleri	143
4.63. NT2 karışımın 980 °C’de sinterlenen örneklerinin termal iletkenlik değerleri.....	144
4.64. NT2 karışımın 980 °C’de sinterlenen örneklerinin termal difüzivite değerleri	144
4.65. Prasoetsopha vd. tarafından yapılan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ UV sonuçları.....	147
4.66. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (NT2) karışımın absorpsiyon spektrum değerleri.....	148
4.67. 450 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin spektrum değerleri.....	149
4.68. 450 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ için hesaplanan DRS band geçiş değerleri.....	150
4.69. 750 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin absorpsiyon spektrum değerleri	151
4.70. 750 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un DRS band geçiş değerleri	152
4.71. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ün 1020 °C’de sinterlenen örneklerinin absorpsiyon değerleri.....	153
4.72. 1020 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ün hesaplanan DRS band geçiş değerleri.....	154
4.73. 1060 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin absorpsiyon değerleri	155
4.74. 1060 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.....	155
4.75. 1160 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un örneklerinin absorpsiyon spektrum değerleri	156
4.76. 1160 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.....	157
4.77. 1200 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un örneklerin absorpsiyon spektrum değerleri	158
4.78. 1200 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.....	158
4.79. İki kademeli sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın absorpsiyon spektrum değerleri.....	159
4.80. İki kademeli sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri	160
4.81. 450 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri.....	164
4.82. 450 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck katsayısı değerleri	165
4.83. 450°C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerleri	166
4.84. 750 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı öz direnç değerleri.....	167

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.85. 750 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri.....	168
4.86. 750 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerleri	169
4.87. 1020 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri	170
4.88. 1020 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck katsayısı değerleri	171
4.89. 1020 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri	172
4.90. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri.....	173
4.91. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri	174
4.92. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri	175
4.93. 1160°C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri	176
4.94. 1160 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri	177
4.95. 1160 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri	177
4.96. İki kademeli sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri.....	178
4.97. İki kademeli sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri	179
4.98. İki kademeli sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri	179
4.99. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa göre öz direnç değerleri.....	180
4.100. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa göre Seebeck değerleri	181
4.101. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa göre güç faktörü değerleri ..	182
4.102. Sinterleme öncesi örneğin M-H grafiği.....	184
4.103. 450 °C’de sinterlenen örneğin M-H grafiği	185
4.104. 750 °C’de sinterlenen örneğin M-H grafiği	186
4.105. 980 °C’de sinterlenen örneğin M-H grafiği	187
4.106. 1020 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği	187
4.107. 1060 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği	188
4.108. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneklerin M-H grafiği	189
4.109. 1160 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği	190
4.110. 1200 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği	191
4.111. İki kademeli sinterlenen örneklerin M-H grafiği	192
4.112. Süreye bağlı 980 °C’de sinterlenen örneklerin XRD paternleri.....	195
4.113. NT2 980 °C’de sinterlenen örneğin TG-DTA analiz sonucu	198
4.114. NT2 1060 °C’de sinterlenen örneğin TG-DTA analiz sonucu	199
4.115. NT2 karışım 980 °C sinterleme ve ikinci ısıtma işlem sonrası XRD paternleri	200
4.116. NT3 karışımın sinterleme öncesi ve sonrası örneklerinin XRD paternleri	201

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.117. NT4 karışımının TG-DTA analiz sonucu	202
4.118. NT4 karışımın sinterleme sonrası örneklerinin XRD paternleri	203

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kalsinasyon öncesi kalsitin XRF analiz sonucu	52
3.2. Co ₃ O ₄ 'e ait XRF analiz sonucu	53
3.3. Kalsit ve kobalt oksitin tane boyu analizi	54
4.1. Değişen sıcaklık değerlerinde oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ve ağırlık kayıpları.....	73
4.2. Oluşan fazlar ve ağırlıkça oranları	77
4.3. NT2 kodlu reçeteye ait tane boyu analiz sonuçları	78
4.4. Sıcaklığa bağlı faz gelişimleri.....	85
4.5. NT2 karışımın sıcaklığa bağlı yoğunluk ve relatif (karşılaştırmalı) yoğunluk değerleri	86
4.6. Sıcaklığa bağlı faz gelişimleri.....	90
4.7. 450 °C'de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element içerikleri	96
4.8. 750 °C'de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element miktarları	101
4.9. 980 °C'de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element içerikleri	106
4.10. 1020 °C'de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element içerikleri	111
4.11. 1060 °C'de sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri	115
4.12. 1060 °C'de uzun sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.....	121
4.13. 1160 °C'de uzun sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.....	125
4.14. 1200 °C sonrası 1155 °C'de beklemeli sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri	130
4.15. 1200 °C'de uzun sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.....	135
4.16. NT2 kodlu reçeteye ait CP değerleri	137
4.17. Dalga boyuna bağlı absorpsiyon oranları ve hesaplanan oranların farkları	161
4.18. $(\alpha h\nu)^2$ 'ye göre $h\nu$ eğrileri arasındaki ilişkiyi gösteren regreyon denklemleri	162
4.19. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin H-M grafiklerinin rakamsal değerleri.....	193
4.20. NT2 karışımın süreye göre sinterlenen örneklerinin yoğunluk değerleri.....	194
4.21. Farklı sürelerde sinterlenen NT2 örneklerin direnç değerleri	196
4.22. NT2 karışımın süreye bağlı sinterlenen örneklerinin direnç değerleri.....	197
4.23. NT4 karışımının süreye ve sıcaklığa göre sinterlenen örneklerinin yoğunluk değerleri..	204

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
σ	: Elektriksel iletkenlik (Öz Direnç)
κ	: Termal iletkenlik
T_1	: Soğuk taraf sıcaklığı
T_2	: Sıcak taraf sıcaklığı
ΔT	: Sıcak ve soğuk uç arasındaki sıcaklık farkı
V	: Voltaj
I	: Akım
W	: Sisteme uygulanan elektriksel güç
C	: Özgül ısı kapasitesi
Ω	: Ohm
W	: Watt
ZT	: Figure of Merit
k	: Isıl iletkenlik Katsayısı
eV	: Elektron Volt
μV	: Mikrovolt
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
mA	: Miliamper
s	: Saniye
$^{\circ}K$	: Kelvin derece
$^{\circ}C$	: Santigrat derece
k_h	: Lorenz sayısı
α	: Soğurma katsayısı
ν	: Frekans
E_g	: Yarıiletkenin yasak enerji bant aralığı
DRS	: Diffuse Reflectance Spectroscopy
d	: Yoğunluk
C_p	: Isı kapasitesi
Λ	: Termal difüzivite
h	: Planck Sabiti
f	: x-ışınının frekansı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
c	: Işığın hızı
λ	: Işığın dalga boyu
V_0	: Seebeck elektromotor kuvveti
N_i	: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
(n)	: Elektronun yoğunluğu
(p)	: Valans bandında oluşan boşluk yoğunluğu
E_{F0}	: Sıfır kelvindeki fermi enerji seviyesi
(PF)	: Çıkış güç yoğunluğu
(W)	: Çıkış gücü
(A)	: Kesit alanına
w	: Termoelektrik malzemenin gerçek verimi
ΔV	: Toplam hacimsel değişim
TWh	: Tera watt saat
TW	: Tera watt
Bi	: Bizmut
Te	: Tellurid
Ca	: Kalsiyum
Co	: Kobalt
O	: Oksijen
<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AC	: Alternatif Akım (Alternating Current)
DC	: Doğru Akım (Direct Current)
JCPDS	: Toz Kırınım Dataları Ortak Komitesi (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
P	: Peltier Etkisi
PPMS	: Fiziksel Özellikler Ölçüm Cihazı (Physical Property Measurement System)
S	: Seebeck Etkisi (Seebeck katsayısı)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TG	: Termogravimetrik Analiz
STA	: Simultane Termal Analiz
TMA	: Termo Mekanik Analiz
TE	: Termoelektrik
TEG	: Termoelektrik Jeneratör
XRD	: X Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
LFA	: Laser Flash Analysis
TE	: Termoelektrik
TEC	: Thermoelectric Cooling
UV	: Ultra Violet
RTG	: Radyo izotop jeneratör

1. GİRİŞ

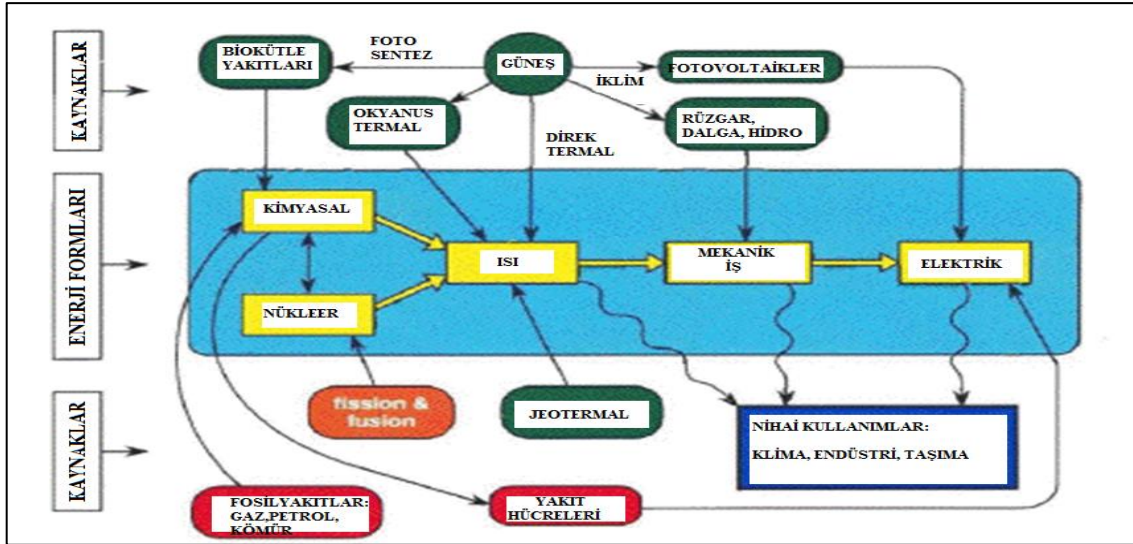
1.1. Dünya Enerji İhtiyacı ve Alternatif Enerji Kaynakları

2016 yılı verilerine göre 7,44 milyarı geçen dünya nüfusu her geçen gün artmaya devam etmekte ve bu artışla birlikte insanların ihtiyaçları da her geçen gün artmaktadır (<http://www.worldometers.info/world-population>). Enerji ihtiyacı ise temel gereksinimlerin başında yer almaktadır. Enerji geçmişte ve gelecekte insan hayatında önemli bir yeri olan her geçen gün bağımlılığı artan vazgeçilmez bir unsur haline gelmektedir. İnsan yaşamı için enerji en temel ihtiyaçlardan biridir ve yaşamın her unsurunda gerekli elektrik üretiminde temel olmaktadır. Geçmişte elektriğin bulunmasıyla farklı kaynaklardan elektrik üretimi sınırlıyken bugün birçok alternatif enerji kaynakları elektrik üretiminde yer almaktadır.

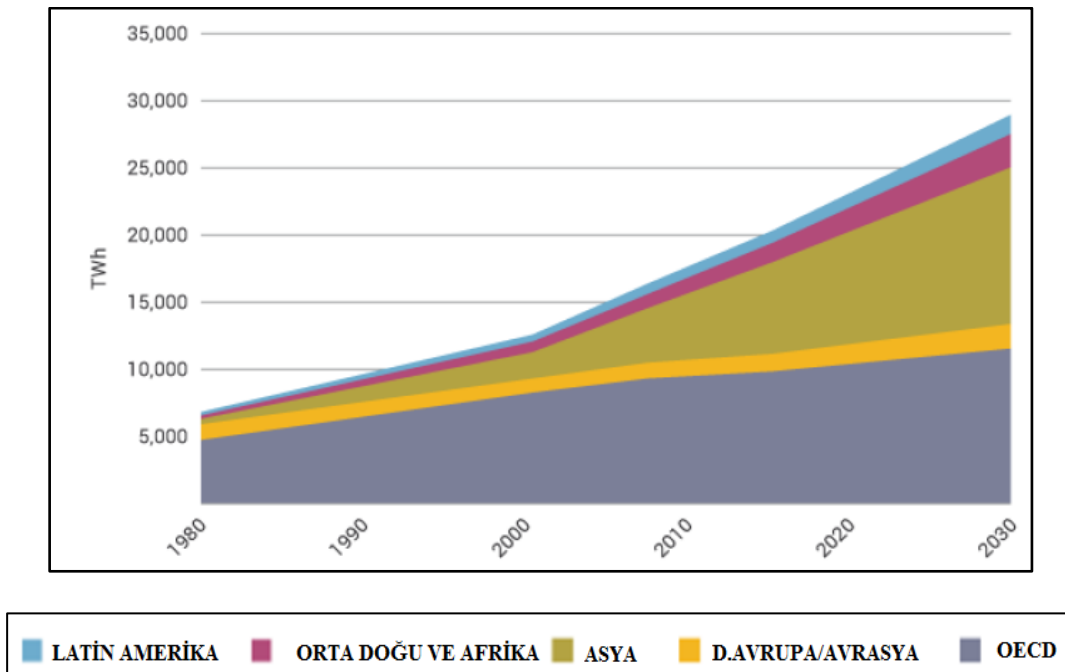
Kömür, doğalgaz ve su, enerji üretiminde kullanılırken bugün nükleer, güneş, rüzgâr, ısı, dalga, gel-git hareketleri gibi kaynaklardan enerji üretimi de artış göstermektedir. Fosil yakıtlar hem maliyet hem de çevreye verilen zararlar açısından değerlendirildiğinde yenilenebilir enerji kaynaklarının insan, çevre ve gelecekte yaşam alanlarımızın korunması yönüyle önemini anlamak mümkündür. 2016'da dünya çapında kullanılan enerji miktarları göz önüne alındığında enerji üretiminde kullanılan petrol % 32,9 kömür, % 29,2 doğalgaz ve %23,8 oranlarında enerji üretiminde yer alırken yenilenebilir enerjinin % 2,8 oranıyla çok düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Dünya'da elde edilen enerjiye ait kaynaklar ve bu enerjinin kullanıldığı alanlar ile ilgili BP (British Petrol) firmasının 2016 yılında yaptığı çalışmaya göre dağılımları Şekil 1.1'de verilmiştir. Enerji kaynaklarının kullanımı daha çok ısı oluşumu sağlanması ile buhar basıncının mekanik enerjiye çevrimi ve elektrik üretimidir. Günümüzde doğada mekanik enerjinin üretilebileceği birçok kaynak olması ve bu kaynaklarla enerji dönüşümünün sağlanması gelişen teknoloji ile her geçen gün kolaylaşmaktadır (Jan, 2001; BP 2016).

Geri dönüşümsüz ve çevreye büyük zararı olan tükenbilir kaynaklardan elde edilen enerjiye göre yenilenebilir enerji kaynakları kıyaslandığında yenilenebilir enerjide gelişimin hızla arttığı ve enerji kaynaklarının çeşitliliğinde pek çok alternatife olduğu görülmektedir. Ayrıca gelecekte yeni enerji kaynaklarının araştırılması ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesinde enerjinin önemli bir alan olarak hayatımızda yer alacağı görülmektedir. İnsanoğlunun günlük en temel ihtiyaçlarından olan elektriğin OECD tarafından yapılan çalışmada belirtilen (Şekil 1.2) insanlığın kullandığı enerji miktarları olarak yıllık ortalama tüketim değerleri göz önüne alındığında günümüzde ~20.000 TWh olan Dünya elektrik tüketiminin gelecek 2030 yılında ~30.000 TWh'lara ulaşacağı öngörülmektedir. OECD/IEA World energy Outlook 2009 (<http://www.worldnuclear.org/informationlibrary/currentandfuturegeneration/worldenergyneeds>

andnuclearpower.aspx).



Şekil 1.1. Dünyada kullanılan enerji kaynakları ve tüketim alanlarına göre dağılımı (<http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/sustainability.html>).



Şekil 1.2. Dünya'daki elektrik tüketiminin yıllara göre dağılımı (<http://www.worldnuclear.org/informationlibrary/currentandfuturegeneration/worldenergyneedsandnuclearpower.aspx>).

2050-2100 yıllarında ise Dünya'nın ortalama enerji tüketiminin bu artışını devam ettirerek ~ 50-55 bin TWh değerlerine ulaşacağı, bu nedenle yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmaların artması gerektiğini göstermektedir (Sundarraji vd., 2014; Xie vd., 2009).

Yapılan araştırmalar sonucu Dünya çapında yaklaşık 8,7 MWh atığa çıkan ısısının bulunduğu tahmin edilmektedir (<https://www.iea.org/media/publications/weo/WEO2016Chapter1.pdf>). Bu enerji geri dönüşüm yapılmak üzere beklemekte ve kullanılan kaynaklardan ortaya çıkan atık enerjinin geri dönüşümü için büyük bir potansiyel oluşturmaktadır (<http://www.energycentral.com/c/gn/waste-heat-sleeping-giant-all-energy>).

Bu kapsamda, günümüzde güneş ışığı enerjisinden elektrik üretimi ticari boyutlarda kullanılırken, atık ısısının elektrik üretiminde değerlendirilmesinde öne çıkan termoelektrik malzemeler üzerinde yoğun çalışmalar devam etmektedir. Gelecek yıllarda ısı enerjisinden elektrik üretmede termoelektrik malzemelerde önemli bir potansiyel olmaktadır.

Lawrence tarafından yapılan (2010) çalışmada, Amerika'da çevreye atılan ısı enerjisinin, kullanılan toplam enerjinin yaklaşık % 57,8'ini oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu atık ısısının önemli kısmı 40-200 °C arasındadır. Dünya elektrik üretiminin yaklaşık % 90'ı fosil ve nükleer yakıtlar kullanılarak oluşturulan ısı enerjisiyle yapılmaktadır. Bu üretilen elektriğin kullanım verimi % 30-40 oranlarında olmakta ve yaklaşık 15 TW gücünde enerji çevreye ısı formunda atık olarak bırakılmaktadır. Bugün bu ısı kayıplarının faydalı enerjiye dönüştürülebilmesinde termoelektrik malzemeler büyük öneme sahiptirler. Ayrıca termoelektrik malzemeler, verimi yüksek ve kullanım kolaylığı sağlayarak fotovoltaiik malzemelere göre daha düşük üretim ve bakım maliyetleri yanında; kapladığı çok küçük alan nedeniyle, yanma sistemlerinin yanında ısıyı değerlendirmek için, ısıtma soğutma sistemlerine kadar pek çok alanda kullanılma potansiyeliyle birçok avantaj sağlamaktadır (Gasman vd., 2006; Leblanc, 2014).

Elektrik üretiminde termoelektrik malzemelerin kullanımı ile atmosfere bırakılan atıl ısı enerjisinin geri dönüşümle elektrik olarak üretimi hem çevreyi korumada hemde enerji maliyetlerini düşürmede katkı sağlayacaktır.

Dünya elektriğinin ~ % 90'ı ısı enerjisinden üretilmekte, üretilen elektriğin kullanım verimi ise % 30-40'larda ve yaklaşık ifade edilirse 15 TWh enerji çevreye ısı formunda atılarak kaybedilmektedir. Termoelektrik cihazlar bu atık ısıyı faydalı elektriğe dönüştürebilme kapasitesine sahiptir. Bu cihazlarda ısısının elektriğe dönüşümünde termoelektrik verim ZT (Figure of merit) olarak ifade edilen katsayıya bağlı olarak belirlenmektedir.

Termoelektrik enerji üretimi bir dizi enerji dönüşüm teknolojisini temsil eder. Bu güç havacılık, uzay keşif amaçlı ekipman ve araçlarda, geniş bir dağılıma sahip atık ısı ürünlerinde ve güneş enerjisini elektriğe çevirmede kullanılan silisyum bazlı fotovoltaik malzemelere göre daha az maliyetleriyle avantajlar sağlamaktadır (Liu vd., 2012).

Bugün termoelektriklerle foto voltaik malzemeler kıyaslandığında; fotovoltaikler ticari bir değere ulaşmış ancak verimlilik üzerine çalışmalarının devam etmekte olduğu görülmektedir.

Periyodik tabloda birçok element ve bu elementlerle oluşturulan kristal yapılar foto voltaik etkiye sahip olmasına rağmen elektrik üretecek kapasiteye sahip olan yapılar olarak yarı iletken özellik öne çıkmaktadır. Termoelektrik malzemelerde verimlilik çalışmaları devam ederken ticari olarak büyük ölçekli denemelerde yapılmaya başlanmış ve fotovoltaik malzemelerden sonra enerji üretiminde önemli bir yer oluşturan ürünler haline gelmeye başlamıştır.

Termoelektrik malzemelerin çalışma alanının ısı enerjisi ve farklı malzemelerle beraber melez (hybrid) malzemeler oluşturabilmesiyle çok farklı alanlarda çalışmayı da kapsamı, farklı ve yeni kullanım alanlarını genişleterek fotovoltaik malzemelere alternatif olmakla kalmayıp ısıtma soğutma gibi daha fazla alanlarda çalışılabilme potansiyeliyle önemli olmaktadır.

Dünyada enerji üretiminde yoğunluklu olarak ısı kullanılması ve dünya bazında üretilen ısının büyük bir oranının atıl olması nedeniyle yıllık ~163 TWh enerji tüketimi ve çok büyük oranda maliyet kaybı yaşanmaktadır (<https://yearbook.enerdata.net/#energy-consumption-data.html>; Gasman, 2006). Üretilen enerji Dünya çapında kullanılmakta ve bu enerjinin %60'lara varan oranında ısı olarak yine çevreye atılmaktadır (Ohta, 2007). Bu atık olarak ortaya çıkan ısı; fabrikalar, otomobiller ve endüstriyel alanlar ile bunlara ilave olarak CO₂ emisyonu gibi emisyonların olduğu fosil yakıtların en çok kullanıldığı alanlarda oluşmaktadır (Güneş ve Özenbaş, 2015; Bhaskar vd., 2015). Termoelektrikler bu atık ısıyı elektrik enerjisine çevirerek pek çok alanda çevreyi koruma ve temiz enerji kazanımı sağlamada önemli bir yere sahiptir (Anwar vd., 2015).

Termoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda bu malzemelerin ısının olduğu her yerde kullanılabileceği ve ileride fotovoltaik malzemelerden sonra en önemli enerji üreten malzemeler arasında yer alabilecek potansiyele sahip olduğu görülmektedir.

165 W'lık fotovoltaik panel güneşli günde her gün 0,6 kW/h elektrik üretirken, 25 W'lık termoelektrik güç istasyonunda hergün 0,6 kW/h elektrik üretilebilmekte ve bunu 24 saat kesintisiz olarak yapılabilmektedir. Her iki enerji üretim yöntemi karşılaştırıldığında termoelektrik

malzemeler her kW/h için fotovoltaiik malzemelerden daha düşük maliyette enerji üretmektedir. 150 W/h'lık enerji üretiminde olan termoelektrik malzemenin ürettiği enerjiyi, fotovoltaiik malzeme 990 W'lık bir fotovoltaiik paneliyle üretebilmektedir.

Maliyetler açısından 990 W'lık fotovoltaiik sistemin maliyeti 5000 \$ USA olurken, 150W'lık termoelektrik sistemin üretimi 500 \$ USA gibi çok düşük maliyete sahiptir. Devamlı bir ısı kaynağı olduğunda termoelektrik malzeme 7 gün 24 saat ve 365 gün kesintisiz enerji üretebilmektedir. Ancak fotovoltaiikler yeterli ışık olduğu sürece üretim yapabilmektedir (Wu vd., 2012; www.tegpower.com). Bu avantajlarıyla termoelektrik malzemelerin gelecekte fotovoltaiiklerden daha önemli hale geleceği de görülmektedir.

Isı kaynağı olarak kullanılabilecek ısı oluşumunun meydana geldiği birçok alan bulunmakta ve bugün atılan ısıyı elektrik enerjisine çevirmek amacıyla birçok tesiste kojeneratör sistemleri kullanılmaktadır. Termoelektrik atık ısı jeneratörleri düşük ısı kaynaklarının olduğu yerlere dahi yerleştirilerek termoelektrik modüllerle ısıyı kolaylıkla elektrik enerjisine çevirebilen sistemlerdir (Wu, 1996). Bu nedenle ısıyı tekrar değerlendirmek amacıyla seramik sektörü ve diğer sektörlerde üretiminde yüksek ısı gereksinimi olan yerlerde rejeneratör sistemleri kullanılmaktadır. Bunların yerini gelecekte termoelektrik modüllerin alacağı ve gelecekte ısı olan her yerde bu modüllerin kullanılacağı görülmektedir.

Sıcak su ve buhar içeren termal kaynaklarda ülkemizde de pek çok bölgede atıl durumda doğal bir ısı kaynağı olarak bulunmaktadır. Termal kaynakların ısısı bugün birçok yerde ısıtma amaçlı olarak kullanılmakta, enerji tasarrufu sağlamaktadır. Isının daha yüksek katma değere sahip elektrik enerjisine çevrilmesi için termoelektrik malzemenin kullanımı mümkün olduğu takdirde üretim verimi artırılması ve termoelektrik elektrik üretim prosesinden geçen ısının diğer kullanım alanlarında ısınma amaçlı kullanılması ile ülkemizdeki termal kaynakların değerlendirilmesiyle ekonomiye büyük katkısı olabilecektir.

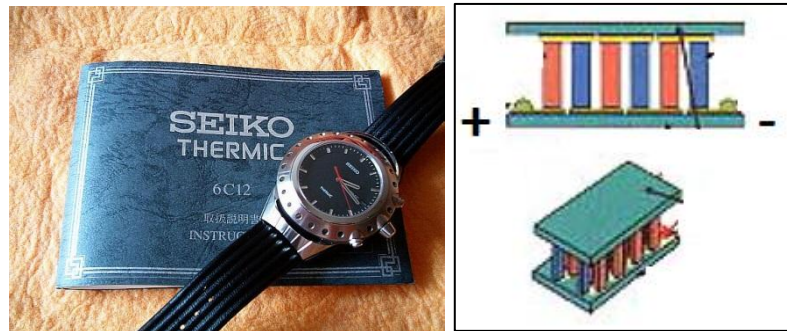
Bu alanda kullanılması amacıyla Termal kaynaklardan ısıyı kullanarak enerji üretilmesi üzerine Gentherm firmasının ürettiği silindirik şekilli termoelektrik jeneratör Şekil 1.3'te verilmiştir.

Termoelektrik malzemelerle yapılan çalışmalarda daha düşük ısı farkları ile oluşan potansiyel fark ile elektrik üretimi temel esas olmakta ve en küçük ısı farklılığında dahi elektrik üretebilmesi amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Bu düşük potansiyel fark ile elektrik üretilmesi durumunda (ki bu gelecekte mümkün görülmekte) termal kaynakların yanında çok düşük ısı farklılığı ile enerji üretimi mümkün olabilecektir.



Şekil 1.3. Gentherm firması tarafından yapılan silindirik termoelektrik jeneratör (Leblanc, 2014; <https://www.google.com/patents/US20130186448>).

Seiko firmasının ürettiği Şekil 1.4'te verilen saatte termoelektrik enerji kaynağı kullanarak insan vücut ısı farklılığı ile kendi enerjisini üretmekte ve ΔT sıcaklık farkı bir derece olduğu belirtilmektedir. Firmanın 1998 yılında yapmış olduğu ve sadece 500 adet üretilen saat 1000 adet seri bağlı (BiTe) hücrelerden oluşmaktadır. Hücreler bir derecelik sıcaklık farkında 0,2 V üretmektedir. Her bir hücre çubuk şekilli olmakla beraber ($80 \times 600 \mu\text{m}$) iki silisyum altlık arasında yerleştirilen sandviç yapıdadır. Bu da termoelektriklerin hangi noktalara geldiğini gösteren bir örnek olmaktadır (<http://www.mcbroom.biz/forum/read.php?2,31116,31116>).



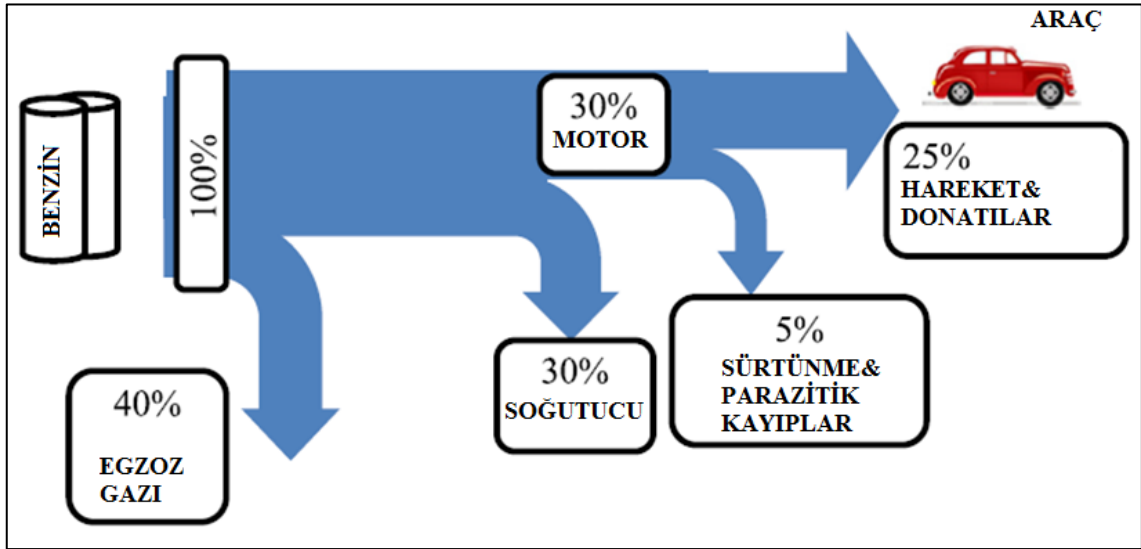
Şekil 1.4. Seiko firmasının ürettiği termoelektrik enerji kaynağı kullanarak insan vücut ısı farklılığı ile kendi enerjisini üreten saat (<http://www.mcbroom.biz/forum/read.php?2,31116,31116>; <https://www.gizmodo.com.au/2014/04/the-cool-promise-of-machines-that-run-on-body-heat/>).

Bugün otomobillerde elektrikli araçların üretiminin başlaması ile depolanabilir enerji önemli hale gelmektedir. Araçlarda kendi elektriğini üreterek depolayabilme özelliği ile şarj

edilme süresinin azaltılması amacıyla araç hareket halinde iken meydana gelen sürtünme ile oluşan etkinin elektriğe çevrilmesi, ısınan aksamlarındaki ısının kullanılarak elektriğe çevrilmesi, frenleme sistemlerinde oluşan basınç ile enerji kazanım sistemi gibi birçok elektrik üretebilme potansiyelinin kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Buda gelecekte araçların kendi elektriğini hareket halinde iken üretmesine ve şarj etmek için gereken süresinde azalmasına ve daha uzun mesafeye elektrikli çalışan araçların gidebilmesine imkân sağlayacaktır.

Gregory P. Meisner, Haziran 2011’de bir otomobil sisteminde kaybedilen ısının oransal dağılımını gösteren şemayı oluşturmuş ve bu çalışma Şekil 1.5’te verilmiştir. Termoelektrik malzemeler kullanılarak ortaya çıkan atık ısının elektrik enerjisine çevrimi yapıldığında otomobilde yeralan ve elektrikle çalışan pek çok sistemin işleyişinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu çalışmayla büyük bir tasarruf sağlanacağı belirlenmiştir (Meisner, 2011).

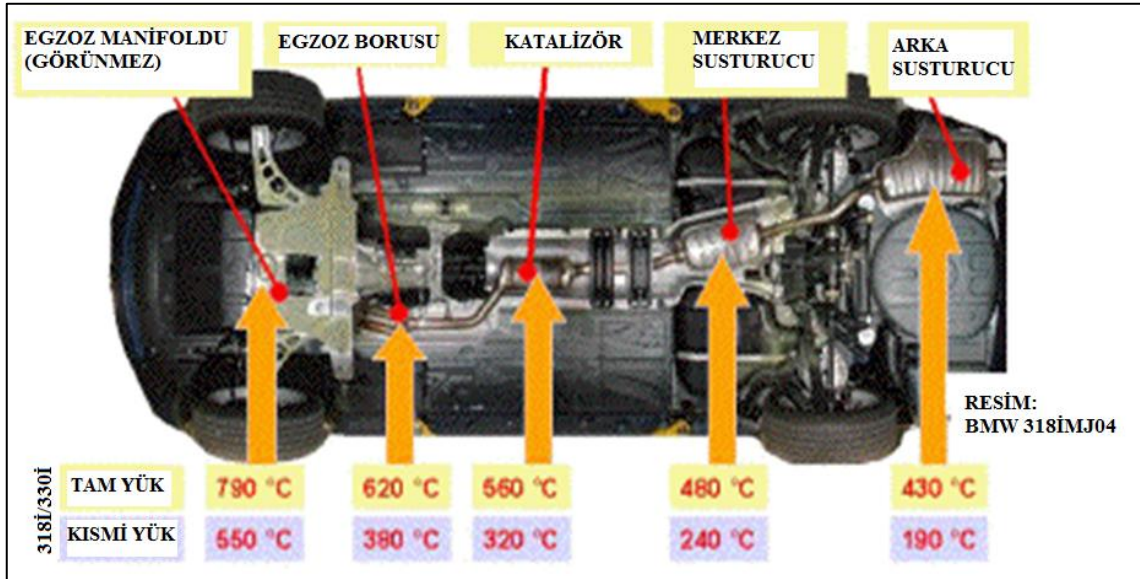
Meisner’e göre, bir otomobilde yakıtın yanmasıyla oluşturulan mekanik enerjiye çevrimi dışında kullanılan enerji ve kaybedilen ısının % 40’ı ekzostan, % 30’u soğutmadan ve 30 motordan olmaktadır. Motorda kaybedilen enerjinin; % 5’i sürtünmede, % 25’i hareket sırasında harcanmaktadır.



Şekil 1.5. General Motor firmasının yaptığı çalışmalarla tespiti sonucu otomobillerde kullanılan enerjinin kayıp edilen bölgelere göre dağılım şeması (Meisner, 2011; Fitrani, 2016).

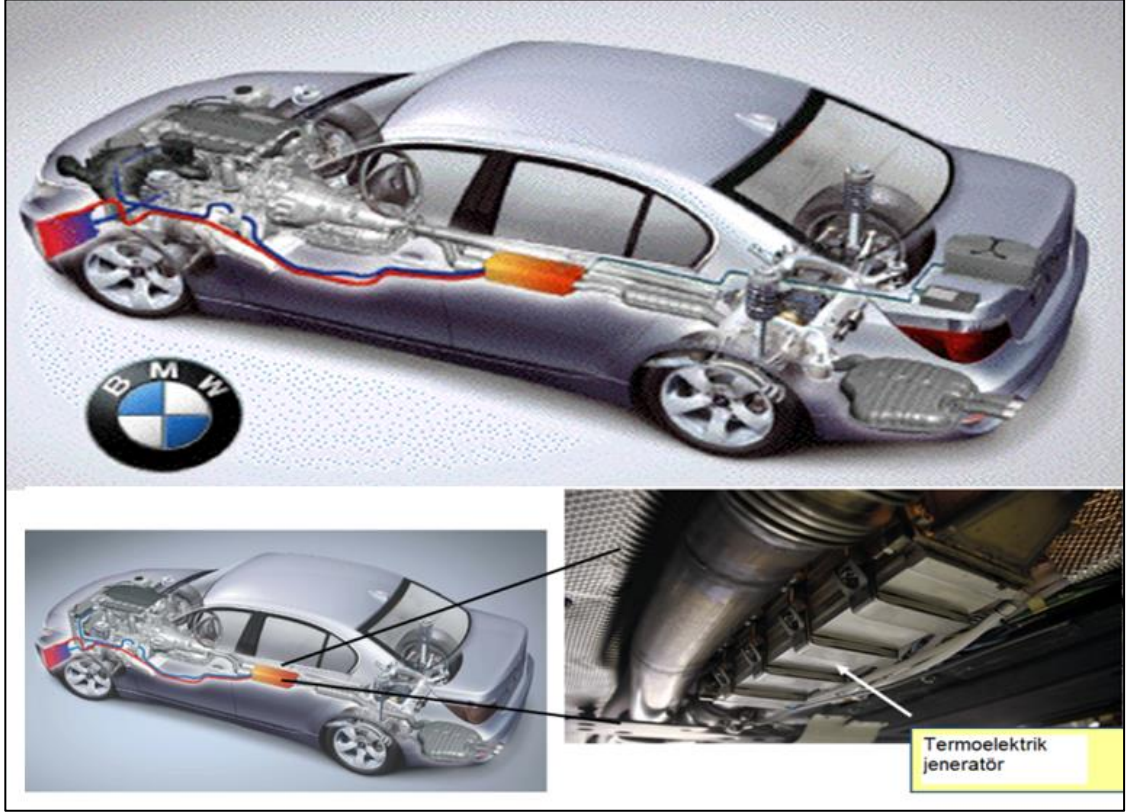
General Motor ve BMW Firmaları otomobillerde termoelektrik jeneratör kullanımı üzerine çalışmalar yapmaktadırlar. BMW firması otomobillerinde açığa çıkan ısının ölçümlerini

yapmış ve bölgeye göre sıcaklıkları belirlemiştir. Otomobilde ortaya çıkan ısının sıcaklık olarak dağılımı Şekil 1.6'da verilmiştir.



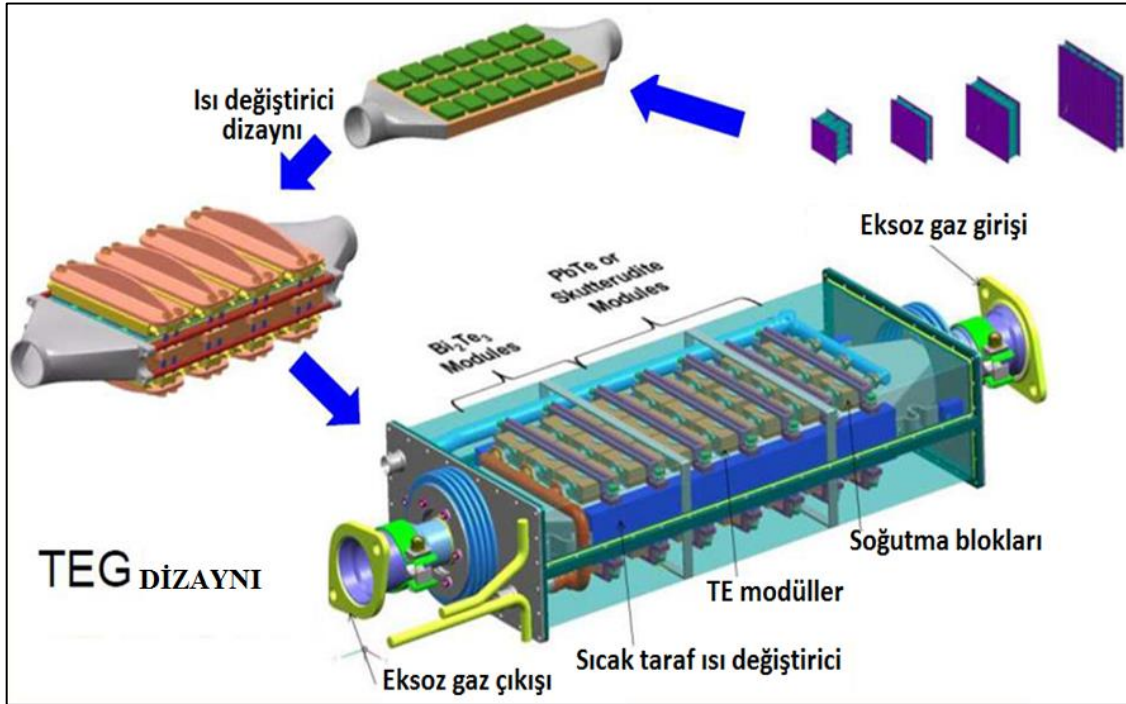
Şekil 1.6. BMW 318i MJ 04 marka araçta açığa çıkan ısının bölgelere göre değerleri (<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/sustainability.html>).

Farklı bölgelerin ısı dağılımları belirlenerek otomobile uygun tasarımda termoelektrik jeneratör üretilmiştir. BMW marka araçta kullanılan termoelektriklerin yerleştirilme bölgesi Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7. BMW marka araçta termoelektriklerin yerleştirilme bölgesi (https://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics_app_2011/monday/eder.pdf; <http://www.greencarcongress.com/2011/08/bmwthermal-20110830.html>; <http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/sustainability.html>).

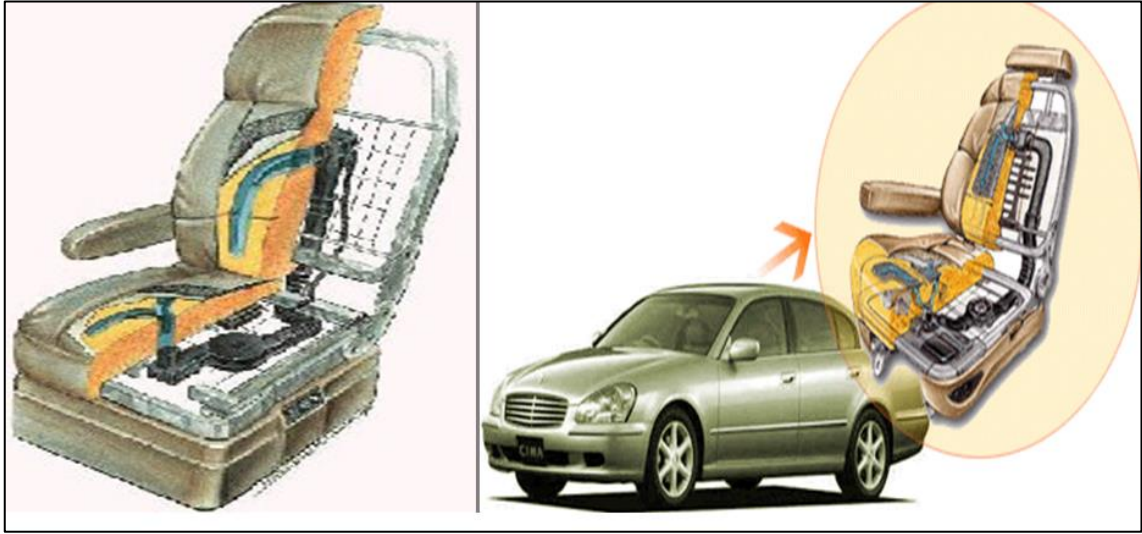
General Motor Firması otomobilin alt kısmına yerleştirilebilecek şekilde tasarladığı termoelektrik jeneratörün iç görünümü Şekil 1.8’de verilmiştir. Termoelektrik jeneratörde p-tipi ve n-tipi bağlantılar birbirini takip eden şekilde montajlanmıştır. Aracın herhangi bir engel veya çukura girmesiyle oluşan sarsıntıyla termoelektrik jeneratörün zarar görmemesi için sağlam bağlantılar yapılmış ve destekli olarak araca bağlanmıştır.



Şekil 1.8. General Motor'un ürettiği termoelektrik jeneratörün iç görünümü (http://www.sae.org/events/training/symposia/esvp/presentations/2011/john_fairbanks.pdf).

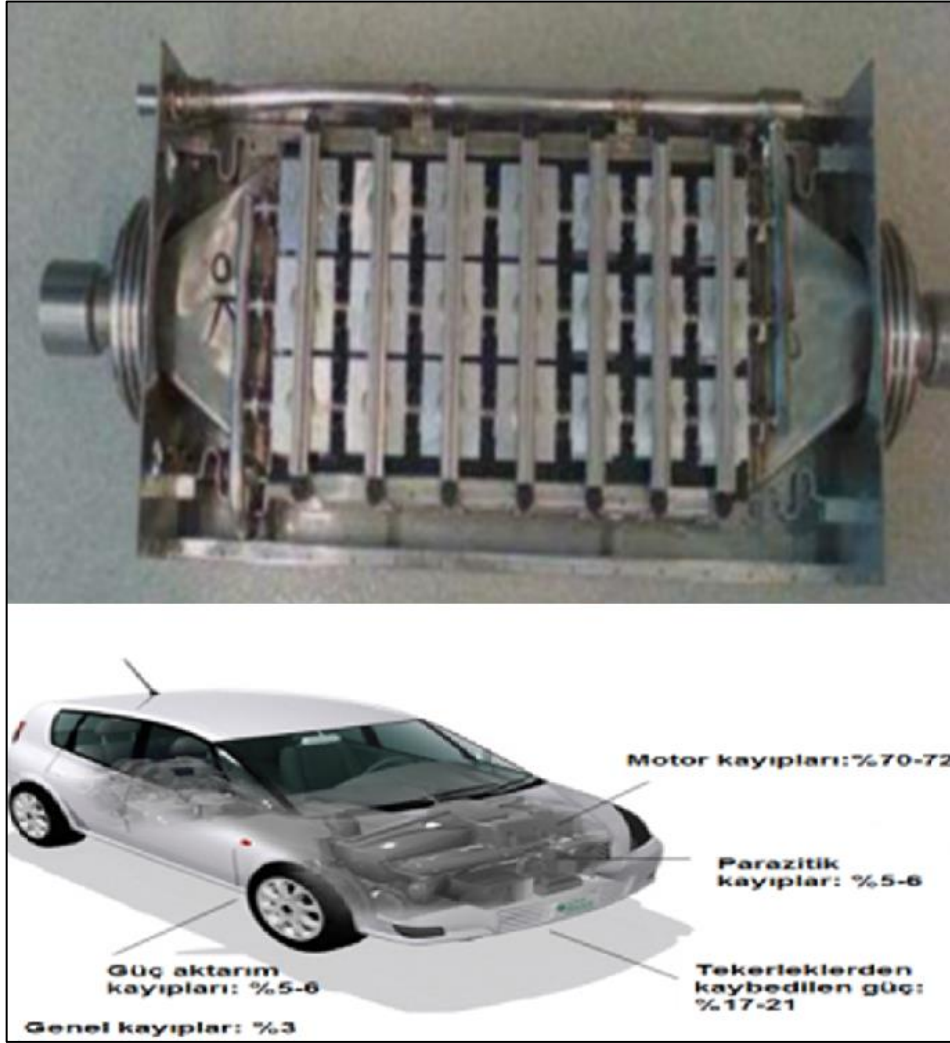
General Motor firması dışında BMW firmasında çalışmalar yapmaktadır. BMW firmasının ürettiği termoelektrik jeneratörün General Motor ürününden farkı ise tasarımı ortaya çıkmaktadır. BMW firması termoelektrik jeneratör içerisinde silindirik şekilde p-tipi ve n-tipi bağlantısı yaparak daha küçük bir alan kaplayan termoelektrik jeneratör üretimini tercih etmiştir.

Otomotiv sektöründe termoelektrik jeneratörlerin kullanıldığı diğer bir alan ise ısıtma ve soğutmalı koltuklardır. Bu termoelektrik jeneratör içeren koltuğun görünümü Şekil 1.9'da verilmiştir. Amerigon Incorporated şirketi 2009 yılında Jaguar XF Mid-Size Sports Sedans marka araç için bu çalışmayı uygulamıştır. Bu koltuklarda Peltier ve Thomson etkisi temeli kullanılarak termoelektrik jeneratör içinden elektrik akımı geçtiğinde elektronların ısıyı sıcak bölgeden soğuk bölgeye taşımakta veya ters akım verildiğinde soğuk bölgeden sıcak bölgeye hareket ederek her iki türde ısıtma ve soğutma yapabilmektedir (<http://www.theautochannel.com/news/2007/10/03/065429.html>).



Şekil 1.9. Amerigon Incorporated şirketinin ürettiği termoelektrik jeneratör içeren koltuk (<http://www.theautochannel.com/news/2007/10/03/065429.html>; <http://www.slideshare.net/sushmithapriyadarshini9/thermoelectricity-43790298>).

Michigan Üniversitesi ve Generals Motors (GM)'un ortak çalıştığı projede termoelektrik modül eksoz çıkışına yerleştirilerek dışarı atılan ısının enerjiye çevrimi çalışması termoelektrik jeneratör Şekil 1.10'da verilmiştir. Bu sistemle atık ısının geri dönüşümü sağlanarak otomobilin elektrikle çalışan kısımlarına enerji sağlayabilmektedir. Bu çalışmada da görüldüğü gibi; termoelektrik malzemelere ihtiyaç duyulan sektörlerin başında otomotiv sektörü de gelmektedir.



Şekil 1.10. GM firmasının ve BMW firmasının yaptığı termoelektrik jeneratör ve araçta kaybedilen ısı yüzdeleri (Uz, 2015, https://www.nytimes.com/2014/08/03/automobiles/new-frontier-in-the-efficiency-quest-cutting-heat-losses.html?_r=0).

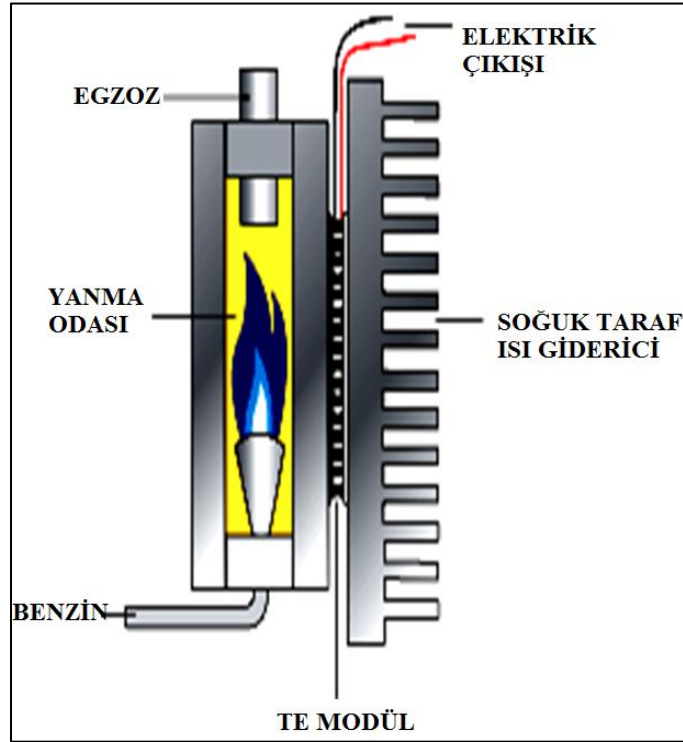
Geleneksel enerji üretiminde mekanik güç oluşturmak amacıyla buhar basıncı, rüzgar gücü kullanılarak elektrik üretimini sağlayan motorların dönme düzenekleri; bir çekirdekle ayrılmış biri sabit (dış çeper) diğeri hareketli silindirel (iç çeper, rotor), eş eksenli, iki ferro manyetik malzemeden oluşur. Bu motorlar elektriği güçlü bir şekilde dönme hareketine çevirirler. Güçlü dönme yaratmak için sadece mıknatıslardan yararlanır. Motor hiçbir mekanik aksam olmadan iki ana parça; sabit bobin ve rotorla bu işlemi yapar. Dış çeperdeki bobin iki hareketle rotoru döndürür. Önce sabit bobin rotorun içinde parçalar birbirine değmeden elektrik akımı üretir ve bobin hiçbir yere değmeden dönme eğilimi gösterir. Bobinin iç kısmındaki bakır tellerden elektrik geçince bakır teller üzerinde oluşan manyetik alanla bobin mıknatıs davranışı gösterir.

Rotor içinde p ve n tipi olarak yerleştirilen her dilimde manyetik alan etkisiyle mıknatıs gibi döner ve rotor çubuklarındaki akım mıknatısla farklı yöne hareket eder. Bu hareketle sistemi çalıştırır. Ortalama saniyede 30, dakika da 1800 devir gibi bir dönme meydana getirir. Bu motorlar pek çok sanayi alanında kullanılır. Bu motorlar elektriği kullanarak; testereleri, taşıma bantlarını, pompaları çalıştıran dönme gücüne çevirir (https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_motor). Bu motorların görünümü Şekil 1.11’de verilmiştir.



Şekil 1.11. Elektriği güçlü dönme hareketine çeviren motor görüntüsü (https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_motor).

Elektrik akımı ile dönme hareketi oluşturan bu motorlarda (DC Tip Motorlar) rotor tersine döndürüldüğünde ise rotorun oluşturduğu manyetik alanla bobin üzerinde elektronların hareketi sağlanarak elektrik akımı oluşturulabilmektedir. Bu temelde hidroelektrik santrali, kömürle, gazla ve nükleer yakıtla çalışan santraller, rüzgar, dalga, gel-git hareketli santraller de elektrik üretmek için dönme hareketi sağlanarak mekanik hareketle elektrik enerjisi üretilir. Jeneratörde dönme hareketinin sağlanmasında suyun potansiyel enerjisi, rüzgâr ve dalgaların jeneratör kanatlarına çarparak dönme sağlaması diğer yakıtla ısı oluşturularak suyun buhar basıncının kullanılmasıyla dönme hareketi oluşturulmaktadır. Şekil 1.12’de bir taraftan ısı propan yakıtla çalışan yakma bölümünde elde edilirken, yakılan yakıtın atılmasında eksoz bölümü, diğer tarafında ise soğuk kısım bulunur. Bu şemada görüldüğü gibi termoelektrik modül sıcak ve soğuk bölge arasına yerleştirilmiştir. Son aşamada ise elektrik çıkışı termoelektrik modülden alınır.



Şekil 1.12. Jeneratör iç kesiti (<http://slideplayer.com/slide/4784157/>; www.srmuniv.ac.in/openware_d_loads/u5Lecture-3.ppt).

Elektrik üretimini sağlayan bu santrallerde çevrim sağlanarak oluşturulan enerjinin yerini artık güneşten gelen ışık dalgalarının enerjisinin kullanımını esas alan fotovoltaiik malzemeler, ısı kaynağını kullanan termoelektrik, basınç etkisini kullanan piezo elektrik malzemeler almaktadır. Araştırmalarla bu malzemelerin elektrik üretim değeri ve verimliliği her geçen gün artmakta ve gelecekte önemli bir pazar haline gelme potansiyeli oluşturmaktadır. Özellikle termoelektrik jeneratör malzemelerin atık enerjinin geri dönüşümünde kullanılabilecek olması bu malzemelere ilginin artmasını sağlamaktadır.

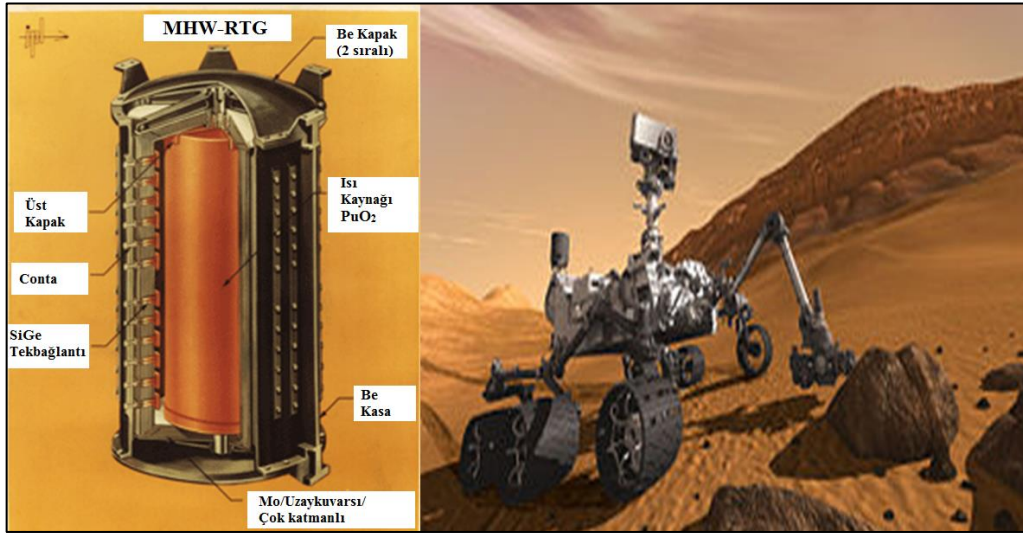
Gelecekte termoelektrik malzemelerin diğer kullanılacağı alan ise tekstil alanındadır. Termoelektrik sisteminin hem otomobillerde enerji üretme de hemde doğrudan koltuk kumaşının altına esnek özellikte çok ince film halinde yerleştirilerek ısıtma-soğutma yapabilme yeteneğinin olduğu koltuklar tasarlanmaktadır. Termoelektrik malzemenin flexible esnek ve çok ince film halinde üretimi sayesinde askeri elbiselerde ısıtma ve soğutma amaçlı kullanımı yani klimalı elbiselerin üretimi çalışmaları da devam etmektedir. Üretilen TEG (Thermoelectric Generator) giysisi Şekil 1.13’de verilmiştir.



Şekil 1.13. TEG giysisi (<http://www.ecouterre.com/u-k-military-developing-solar-powered-uniforms-that-generate-electricity/>; Kim vd., 2014).

Uzay araştırmalarında özellikle Mars'tan öte gezegenlerde güneş ışığı fotovoltaiik panelleri için çok zayıftır. Bunun yerine ilk çalışmalarda Pu_{238} kullanılarak oluşturulan ısı kaynağından termoelektrikler kullanılarak elektrik dönüşümü sağlanmıştır. Bu üretilen Radyoizotop Termoelektrik Jeneratörler NASA tarafından Apollo, Pioneer, Viking, Voyager, Galileo ve Cassini gibi çeşitli misyonlarda görev alan araçlarda kullanılmıştır.

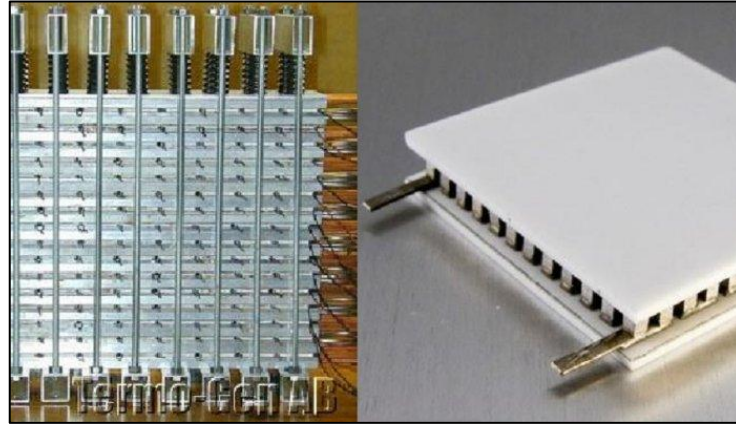
Voyager'in güç kaynakları çalışmaya başlamasından bugüne kadar 35 yıl geçmesine rağmen hiçbir parçası değiştirilmeden hala uzay çalışmalarında bilimsel keşitlere devam etmesini sağlamaktadır. Voyager'de kullanılan RTG görünümü ve Curiosity'e ait görüntü Şekil 1.14'te verilmiştir. Curiosity Mars'ta çok işlevli RTG termoelektrikler (MMRTG) kullanılarak çalışılan ilk keşit robotudur (<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/history.html>; <http://planetary-science.org/mars-research/mars-landings/curiosity/>).



Şekil 1.14. Voyager 1 ve 2’de kullanılan uzay aracında kullanılan radyoizotop termoelektrik jenaratör (RTG) ve Curiosity’e ait görüntü (<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/history.html>; <http://planetary-science.org/mars-research/mars-landings/curiosity/>).

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda termoelektrik malzemelerin kullanımının büyük katma değer sağlayabilen ürünler haline geldiği ve gelecekte daha farklı birçok alanda kullanım potansiyeli oluşturacağı görülmektedir. Bunun yanı sıra son yıllarda melez (hibrid) çok işlevli malzemeler üzerine de yoğun çalışılmalar yapılmaktadır. Fotovoltaik malzemeler güneşten gelen ışıkla fotoelektrik uyarılmayla (UV ve IR arası dalga boylarında) çalışmaktadır. Ancak bu sistemlerde güneşten gelen $\lambda=700$ nm üzeri boyutlu IR dalgalarının fotovoltaik malzemeyi ısıtması nedeniyle verim azalmaktadır. Bu nedenle fotovoltaik verimin artırılması ve IR dalgalarının emilerek ısınmayı önlemek amacıyla melez (hibrid) olarak termo-voltaik malzeme geliştirilmesi çalışmaları yapılmaktadır. Termoelektrik malzemelerin uzay çalışmalarında 200.000 saatten fazla devamlı çalışma verimiyle; kullanım alanları gittikçe genişleyen malzemeler olarak gelecekte önemli potansiyele sahiptir. Bununla beraber diğer alternatif enerji üreten malzemelere de destek olarak kullanımı TEG’lerin değerini arttırmaktadır.

Ticari olarak ençok kullanılan termoelektrik malzemeler bugün Peltier Soğutucu olarak bismut ve tellürit kullanılarak üretilmektedir. Bu modüllerin 3-4 mm kalınlıkta ve 40/40’tan 65/65 mm’ye kadar değişen ebatlarındaki ürünleri Şekil 1.15’te verilmiştir. Bu modüller de iç kısımda p-tipi ve n-tipi yarıiletken yerleştirilmiş ve üst ile alt kısım dielektrik Al_2O_3 plaka ile kapatılmıştır. Isı alttan üste doğru hareket ederken elektronlar yatay yönde hareket ederek elektrik akımını oluşturmaktadır.



Şekil 1.15. 20 Wattlık termoelektrik modül (Peltier Soğutucusu) (<https://www.linkedin.com/pulse/seebecks-teg-modules-electric-cars-powering-emil-mikhailoff>).

1.2. Termoelektrik Malzemelerin Gelişimi

Termoelektrik malzemelerden elektrik üretimi p-n tipi bağlanma ile iki uç arasında ısı farklılığı oluşturularak yaratılan potansiyel farkın etkisi ile elektronların sıcak bölgeden soğuk bölgeye akışı esasına dayanır.

Termoelektrik malzemelerin çalışmasında temel teorileri Seebeck, ters etki olarak bilinen Peltier ve elektrik akımının geçişi esnasında ısıyı absorblayan ve yayan Thompson Etkisi ile açıklanmaktadır. Bu malzemeler ısıyı elektrige, elektrigide ısı enerjisine tersinir olarak çevirebilen malzemelerdir (Madre, 2016).

Bu malzemelerin verimi ZT [Termoelektrik malzemelerin preformansı boyutsuz bir değer olan Figure of Merit katsayısı (ZT)] ile tanımlanmaktadır.

$$ZT = S^2 \sigma T / K \quad (1.1)$$

formülde S: Seebeck katsayısı (Birimi derece başına Volt'tur (VK^{-1}) veya ($\mu V/^{\circ}C$)/Termoelektrik Güç, σ : Elektrik iletkenliği ($\Omega^{-1} cm^{-1}$), K: Termal iletkenlik ($Wm^{-1} K^{-1}$) ve T: sıcaklık ($^{\circ}K$) olarak tanımlanmaktadır.

ZT değeri yüksek ve maliyeti düşük termoelektrik malzeme üretimi çalışmaları ilk bulunduğu günden bugüne kadar devam etmektedir (He vd., 2015). İlk olarak termoelektrik çalışmalarının temelini oluşturan; Estonyalı bilim adamı Thomas John Seebeck tarafından bulunan termoelektrik etki olarak bilinen kavram 1821'de iki farklı metal arasında ısıtma ile oluşan elektrik gücünün pusulayı saptırmasıyla ortaya çıkmıştır. Ancak ilk çalışmalarında bu etkiyi fark edemeyen Seebeck bu etkiyi fenomen olarak adlandırmıştır. Fizik alanında çalışan

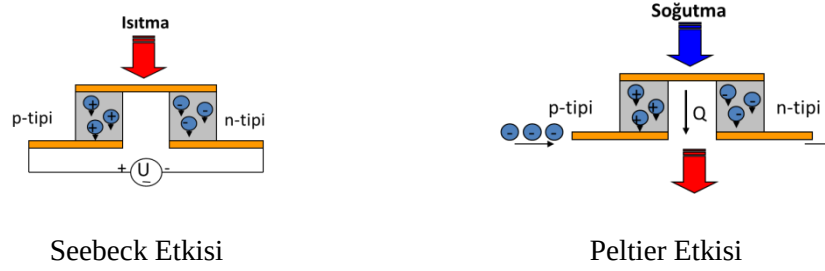
Danimarkalı Hans Christian Ørsted bu hatayı düzelterek bugün kullanılan ismiyle termoelektrik kavramını tanımlamıştır (Goldsmid, 2009).

Termoelektrik malzemeler konusunda ise ilk çalışmalar 1821-1823 yılları arasında Seebeck tarafından bizmut ve nikel gibi elementlerle başlamış ve Seebeck termoelektrik özelliklerine göre 35 metalin kullanılabilirliğini belirlemiş ve bunların kullanım sıralamasını yapmıştır (Seebeck, 1895). Seebeck elektromotor kuvveti olarak bilinen gerilimi hesaplayarak tanımlamalarını genişletmiştir. Termoelektrik etkinin açıklanmasında kendi adını alan Seebeck Etkisi ile elektrik üretiminin nasıl olacağını açıklamıştır. Buna göre, farklı homojen metal bir iletken ısı uygulandığında iki uç arasında gerilim potansiyeli oluşur. Bu oluşan gerilim farkı Seebeck etkisi olarak bilinir. Kinetik enerjileri sıcaklık arttıkça iletkenin bir ucundaki soğuk kısımda bulunan elektronlar sıcak uçtakinden daha az ısı enerjisiye sahip duruma gelir. Bu durumda oluşan sıcaklık farkıyla iletken elektronlar sıcaktan soğuğa doğru hareket ederler. Seebeck elektromotor kuvveti olarak bilinen gerilim (V_0) değerinin hesaplanmasında

$$V_0 = \alpha \times (T_H - T_C) \quad (1.2)$$

formülü kullanılmaktadır. Burada α malzemelerinin arasındaki Seebeck katsayısı ($\mu V/^\circ C$), T_H ve T_C sıcak ve soğuk bölgenin Kelvin cinsinden sıcaklıklarıdır. Seebeck elektromotor kuvvetinin birimidir (Zheng, 2008). Bu Seebeck katsayısı kullanılarak sıcaklığa bağlı termoelektrik malzemenin verimi boyutsuz bir değer olan Figure of Merit katsayısı (ZT) ile hesaplanmaktadır. Termoelektrik malzemelerde ZT değerinin uygulamalarda birden büyük olması durumunda etkili çalışılabileceği belirtilir. Bu nedenle termoelektrik malzemelerde Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek fakat termal iletkenliğin düşük olmasıyla $ZT=1$ ve üzerinde değerlere ulaşılması mümkün olabilmektedir.

1834’de Peltier yaptığı termoelektrik çalışmalarında iki metalin birleşim yerinden akım geçirildiğinde, akım bir yönde aktığında birleşim noktasında ısının yutulduğunu, akımın yönü ters çevrildiğinde ise ısının açığa çıktığını göstermiş ve termoelektrik malzemelerde bu davranış Peltier Etkisi olarak isimlendirilmiştir. Peltier katının yüzeyindeki elektronların hareketi sırasında ısıyı bir uçtan diğer uca doğru taşıdığını göstermiştir. Peltier etkisi temel alınarak p-n tipi birleşimlerinin seri bağlanmasıyla termo elektrik soğutucu modüller oluşturulmuştur. Böylece termoelektriklerin ısıtma ve soğutma amaçlı olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır. p-n tipi termoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda p-tipi termoelektrik malzemelerin ZT değeri 1.6 ya kadar, n-tipi malzemelerde ise 1.4 değerine kadar ulaşılmıştır. Termoelektrik malzemelerde çalışma aralığı 100-1000 $^\circ C$ sıcaklıklar arasındadır (Altenkirch, 1911). Şekil 1.16’da Peltier ve Seebeck etkilerinin şematik gösterimi verilmiştir (Rowe, 1995).



Şekil 1.16. Seebeck ve Peltier etkisinin oluşumu (Rowe, 1995).

Seebeck'ten 12 yıl sonra 1835'te, Fransız bilim adamı Jean Charles Athanase Peltier'e karşıt bir etkiyi keşfetti. İki farklı iletken kullanılarak yapılmış bir sisteme elektrik akımı uygulandığında halkanın bağlantı noktalarından birinin ısındığını ve diğerinin soğuduğunu gözlemlemiştir. Fakat Peltier bulgularını Seebeck'inkilerle ilişkilendirememiştir.

1838 yılında ise Heinrich Lenz antimon ve bizmuttan oluşan metal kablolar sisteminin bağlantı noktasına bir su damlası koymuş ve elektrik akımının bu sistemde geçerken suyun donmasına ya da erimesine neden olduğunu göstermiştir. Bu çalışma soğutucu sistemlerinde kullanılan termoelektrik malzemelere öncü olmuştur. Lenz bu çalışmayla aslında Peltier etkisinin doğasını da anlatmıştır (Mahan vd., 1997).

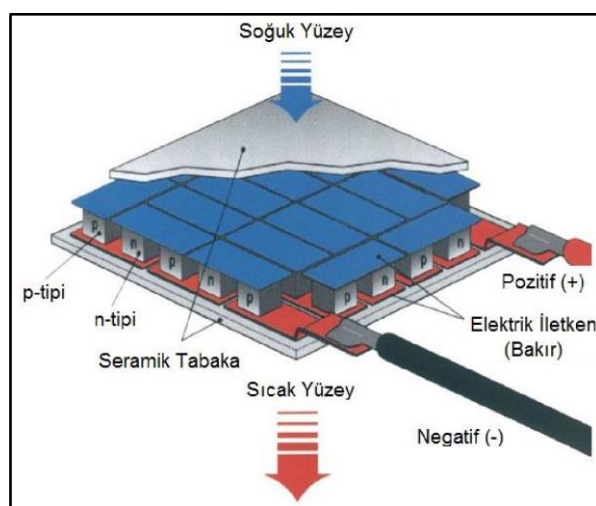
1950 yıllarında Thomson (Thomson, 1851). Seebeck ve Peltier'in çalışmalarını ilerleterek elektrik akımı ve sıcaklık farkının tek parçalı iletken malzemeden geçerken ısıyı absorbe ettiğini veya tersine yaydığını ortaya çıkarmıştır (Heikes ve Ur, 1961). Thomson yaptığı çalışmalar ve Thomson'un çalışmalarının devamında yapılan çalışmalar incelendiğinde; Thomson etkisi olarak ifade edilen kavramın iki farklı iletken arasında sıcaklık farkı olması durumunda akımın yönüne bağlı olarak açığa çıkan joule ısısının yanında oluşan ısı olduğu ortaya konulmuştur. (Çınar, 2013; Demirel vd., 2013).

Her üç bilimsel teorisinde gösterdiği sonuç belirli ısı kaynaklarının kullanılarak elektrik üretililebileceği, elektrik akımı kullanılarak ısıtma ve soğutma yapılabileceğidir. Bu üç çalışma termoelektrik malzemelerin çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Seebeck çalışmalarında Zn, Sb içerikli mineraller ve PbS, Co gibi minerallerden oluşan bir sıralamayla çalışmış, daha sonra ZnSb, CdSb gibi elementler çalışmaları izlerken Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$, SnTe, CuNi alaşımları ile PbTe üzerine çalışmalarla devam edilmiştir (Egli, 1960).

1950'de transistör uygulamaları için geliştirilen sentetik yarı-iletken malzemelerin termoelektrik uygulamalar için de uygun özelliklerde olması termoelektrikler için önemli bir ilerleme sağlamıştır. Bu yeni malzemelerin ortaya çıkmasıyla modern peltier soğutucular

diyebileceğimiz, p ve n tipi yarı iletken malzemelerin iki elektriksel yalıtkan plaka arasında elektriksel olarak seri ve termal olarak paralel bağlanmasıyla oluşturulan peltier modülleri oluşturulmuştur. Çok katlı modüllerin oluşturulmasıyla ticari peltier soğutucuların 170 °K sıcaklığa kadar inmesi mümkün olmuştur. Bugün, malzemelerin katı hal teorisi, termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi için önemli bir model sunmaktadır. Yeni ve daha verimli termoelektrik malzeme üretim çalışmaları bu model çevresinde halen devam etmektedir.

Termoelektrik malzemelerde günümüzdeki p-n tipi bağlanmalar incelendiğinde Şekil 1.17’de sıcak ve soğuk yüzey arasındaki devrede tasarımın nasıl yapıldığı kesit olarak verilmiştir. Termoelektrik devre modülünün alt ve üst tarafında sıcak ve soğuk bölgeler bulunmaktadır. Sıcak tarafta yaratılan elektron delik çifti ısı absorblar ve soğuk taraftaki ısıyı iterek ilerler. Net voltaj termoelektrik ayakların tabanı boyunca oluşur. Bir başka açıdan değerlendirilirse, termoelektrik devrede giren ısı, elektronların bir kısmının enerji düzeylerini artırır ve bu şekilde elektronların aktivasyon enerjisi artar. Malzemede belirli bir enerji olarak hareket eden ve serbest kalan bu elektronlar arkalarında boşluklar (delikler) meydana getirirler. Bu elektronların dielektrik dış devre arasında akmasıyla elektrik enerjisine dönüşüm olur. Termoelektrik devrelerin üst ve altındaki plakalarda sıcaklık farkı olduğu sürece, elektronlar ve arkada bıraktıkları boşluklar devamlı yer değiştirir. Bu sayede modüle bağlı elektrik motoru da sürekli olarak dönmeye devam eder.



Şekil 1.17. Termoelektrik sistemin şematik olarak gösterimi (Koumuto vd., 2006).

1909-1911 yıllarında Altenkirch termoelektrik teorisi ve soğutma üzerine yeni açıklamalar getirmiştir. İyi termoelektrik malzemelerin geniş seebeck katsayısına ve düşük termal

iletkenliğe sahip olduğunu ortaya koymuştur (Kozanoğlu, 2006). Altenkirch'in çalışmalarının temelini 1885'te Rayleigh'in termoelektrik jeneratörlerin verimliliği ve hesaplamaları oluşturmuştur (Kurosaki vd., 2006). Ayrıca Peltier'in tespit ettiği devre sisteminde bağlantı noktalarında meydana gelen ısı geçişini daha kolay bir şekilde sağlamanın yöntemini geliştirmiştir. Bu özellikler sayesinde figure of merit olarak bilinen ve ZT değeri olarak hesaplanan termoelektrik malzemenin verim hesabını aşağıda verilen formüllere göre yapmıştır.

$$Z = \frac{\alpha \cdot \sigma^2}{\lambda} \quad (1.3)$$

Z sembolü ile gösterilen ve termoelektrik malzemeler için merit katsayısı olarak belirlenen 1.3'te verilen formülasyonla hesaplanır. Burada verilen λ değeri termal iletkenliği tanımlarken Z değeri 1/°K olarak değerlendirilmiştir. Mutlak sıcaklık değeri T (Kelvin) olarak verilir ve bu sıcaklığa bağlı olarak Z değeri değişim göstermektedir. Faydalı olarak karşılaştırma yapılabilecek olan boyutsuz merit katsayısı ZT değeri olarak kullanılacaktır (Kozanoğlu, 2006; Rowe, 1995).

1920-1970 yılları arasında termoelektrik malzemeler üzerine önemli alanlarda kullanılan teknolojilerde ve sivil kullanımın yanında askeri alanda kullanımı amacıyla gerekli soğutma enerjileri üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

1930'ların sonuna gelindiğinde 100 $\mu\text{V}/^\circ\text{K}$ 'lik Seebeck katsayısına sahip sentetik yarıiletkenler elde edilirken 1947'de Telkes verimi yüksek yeni bir jeneratör üretmiştir (Kozanoğlu, 2006). 1940'ların sonunda Charles Crussard Thermoelectric Power olarak bilinen (TEP) etkiyi metaller ve alaşımların mikroyapısını çalışırken bir analiz yöntemi olarak kullanmıştır (Rowe, 1995).

1949 yılında Abram Fedorovich Ioffe ZT (figure of merit) olarak bilinen termoelektrik malzemelerin verimini gösteren değerini özellikle termoelektrik soğutucu ve yarıiletken termoelementler üzerindeki çalışmalarını yapmıştır. Ioffe aslında gelecek çalışmalar için önemli bir aşama olan yarıiletken termoelektrik malzemelerin temelini atmıştır (Ioffe, 1957). Ioffe bu çalışmalarıyla ev tipi soğutucularda bu malzemelerin kullanılabileceğini ifade etmiştir. Bu çalışmaların devamında pekçok malzemeyle çalışılmış ve Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 alaşımından oluşan malzemelerle en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Soğutucularda kullanılan malzemelerden daha dayanıklı ve uzun süre kullanılabilir olduğu ortaya koyulan bu alaşımlar kullanım imkânı bulmuştur (Perez vd., 2009).

H. Julian Goldsmid 1954 yılında Bi_2O_3 tipi malzemeyle sıfır derecenin altına soğutan soğutucular üzerine çalışmıştır. Termoelektrik güç faktörünün belirlenmesinde, yüksek

mobilitenin öneminin vurgulanmasında, yarıiletkenlerdeki düşük kafes termal iletkenliğin ve etkili kütle kombinasyonlarının belirlenmesinde Goldsmid ilk değerlendirmeleri yaparak bu alandaki çalışmalara öncü olmuştur. Tüm bu özelliklerin termoelektrik malzemelerde özellikle uygun katkılama ile sağlandığını ilk olarak ortaya koyan kişi olması bu alandaki çalışmalarda önemli bir yol alınmasını sağlamıştır (Vedernikov ve Iordanishvili, 1998). Böylece modern termoelektrik malzemelerin değerlendirilmesinde başlangıç çalışmalarının yapılması sağlanmış ve devam eden çalışmalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamıştır.

1956'lara gelindiğinde Ioffe ve ekibinin çalışmaları sonucunda 1,5'lere ulaşan ZT değerlerini elde etmişlerdir. Bu çalışmalardan sonra 1960'lı yıllarda pek çok alanda gereksinimler meydana gelmiş ve bu alandaki gereksinimlerin bir sonucu olarak ilk RTG (Radyoizotop Termoelektrik Jeneratörler üretilmiştir (Kozanoğlu, 2006).

Gelişen endüstri ile beraber sıfır derecenin altında soğutma gereksinimi, buzdolapları ve ısı makinalarında kullanılacak termoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarla, bu malzemeler üzerinde çalışmaların yoğunlaşmasına ve laboratuvarlarda $ZT > 1$ olan termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi, kullanımı konuları da önem kazanmıştır.

1960-1990 arası ZT'nin 1 civarında olan üretimler ticari çalışmalar için en iyi değerler olarak kabul edilmiştir. Bu üretilen malzemeler $(Bi_{1-x}Sb_x)_2$ ve $(Se_{1-y}Te_y)_3$ alaşımlarından oluşmaktadır. 1990'larda termoelektrik malzeme üreten şirketlerin güç üretimi ve ısıtma uygulamalarında kullanım amaçlı yüksek performanslı ileri teknoloji malzemeler üzerinde araştırmalarının artmasına destek sağlanması bu alanda termoelektriklerin geliştirme çalışmalarının artışında büyük bir etki oluşturmuştur. İlk çalışmalarda ZT değeri ~ 1 düzeyinde bulunurken, 1980' lerde 1,5 değerlerine ulaşmıştır.

ZT değerinin birin üzerinde olabileceği bulunduğundan sonra bu değer artırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Verimlilikte iyileştirmeler sağlanırken yapılan çalışmalarda kazanılan tecrübeler ile Northwestern Üniversitesi'nde $ZT = 2,2$ düzeyinde ve ısı kaynağı 750-900 °K'den (630-480 °C) oda sıcaklığına kadar düşürülmesi başarılmıştır (Smith vd., 1980).

Biswas vd.'nin yaptığı bu çalışma bulk termoelektriklerde fonon saçılımının kontrolüyle termoelektrik gücün artabileceğini göstermiştir. PbTe ile 915 °K'de 2,2'lik ZT değerine ulaşılması yapılacak çalışmalar için yol gösterici olmuştur. $ZT > 3$ değerine ulaşılması durumunda çalışmalarda çok ileri bir aşamaya gelineceği ve istenilen ölçüde ısı dönüşümü yapılabileceği bununla çok büyük ölçeklerde uygulanabilme potansiyeli oluşturacağı düşünülmektedir (Biswas vd., 2012; Goldsmid ve Douglas, 1954).

2. TERMOELEKTRİKLERDE YARIİLETKENLERİN ÖNEMİ

Termoelektrik malzemelerde p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin daha verimli ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılabileceğinin ortaya çıkması ile termoelektriklerde yarıiletkenler önemli bir yer bulmuştur. Günümüzde elektronik alanında kullanılan kendine has elektriksel özellikler gösteren yarıiletkenler elektronik devrelerin olduğu her yerde kullanım bulmaktadır (Biswas vd., 2012).

Bu malzemeler bilgisayarlardan buzdolaplarına, elektronik devrelerden telefonlara kadar pek çok alanda kullanım imkânı sağlamaktadır. Malzemelerde sahip olması gerekli olan ana özellikler temelde elektriksel, mekanik ve fiziksel olarak kullanım yerine göre belirli aralıklarda bu özellikleri göstermelidir. Termoelektrik malzemelerde sahip olması beklenen ve enerjinin üretiminin temelini oluşturan elektriksel özelliklerdir (Gonzales, 2013).

Başka bir açıdan bakarsak termoelektrikte olayların meydana gelişi elektron teorisiyle açıklanabilmektedir. Bu da iki iletken malzemenin bir araya getirilmesi sırasında elektronların Fermi enerji seviyelerinin eşit olduğu noktaya kadar akışıyla oluşur. Fermi enerjisi yüksek olan malzemeden Fermi enerjisi düşük olan malzemeye bir akış vardır ve bu akışta Fermi enerjisi düşük olan malzeme diğer malzemeyle karşılaştırıldığında negatif yük aldığı kabul edilir.

Malzemeler birbiriyle bağlantı halinde olursa bu iki malzeme arasında bir kontak oluşur. Bu kontak sıcaklığın değişimiyle değişir. Yani malzemeye verilen artan ısı miktarları elektronların Fermi enerjisini aşmasını sağlar ve daha yüksek seviyelere uyarılmalarına neden olur. Sonuçta enerjisi yüksek pozitif yani Fermi enerji seviyesinin üstündeki malzemeden negatif bölgeye elektronların akışıyla bir akım oluşur. Enerjisi yüksek malzeme zamanla enerjisi azaldıkça soğuma gösterir.

Elektriksel özellikler açısından malzemeleri kendi içerisinde sınıflandırıldığında iletkenliklerine göre üç farklı gruba ayrılır. Özdirencin (ρ) 10^7 ohm.cm olması metallerde, 10^{-10} ile 10^{-20} ohm.cm aralığında yalıtkanlarda ve $\rho \geq 10^{10}$ ohm.cm değerlerini sağlayan yarıiletken malzemelerde olmak üzere üç ayrı grup altında toplanırlar. Metallerin iletkenliği sıcaklıkla artarken yarıiletkenlerde elektronların yoğunluğu sıcaklıkla artmaktadır. Bu davranış yarıiletkenlerin metallerden farklı davranış göstermelerine ve birçok farklı alanda kullanılmalarında önemli hale gelmelerine neden olmaktadır (Biswas, 2012. Callister, 2012).

Özdirençle (ρ) elektriksel iletkenlik (σ) arasındaki ilişkiyi gösteren $\rho=1/\sigma$ formülü kullanılmaktadır.

Yarıiletkenler, metaller ve yalıtkanları öz dirençlerindeki farklılıklarıyla değerlendirmek her zaman doğru olmamaktadır. Bunun nedeni ise yarıiletkenlerin farklı durumlar karşısında yalıtkanlara veya metallere benzer davranış göstermeleridir. Bu farklılıkların ise band teorileriyle çözümlemesi daha doğru sonuçlar vermektedir (Onaran, 2009).

Kullanılan malzemeye bağlı olarak mekanik davranışların yanısıra elektriksel özellikler yarıiletken tip yapılarda daha etkindir. Elektriksel özellikler çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Bu sorunların giderilmesi ve istenilen malzemelerin üretilebilmesi ise periyodik tablodaki atomların elektronik yapılarının ayrıntılı olarak incelenerek yapılarındaki değişimlerinin gözönüne alınmasıyla mümkündür (Callister, 2012; Yu ve Cardona, 1998).

Malzemelerde elektriksel özellikler atomik boyuttaki oluşumları etkileyen elektron dizilimi ve bağ yapısı gibi etkilerle meydana gelen iletkenlik, yalıtkanlık ve yarıiletkenlik özelliklerdir. Elektronik sanayinin temelini oluşturan yarıiletkenler katkılı ve katkısız olarak iki gruba ayrılır. Katkısız yarıiletkenlik kavramı malzemenin ana yapısında bulunan bünyenin temelinde sahip olduğu bir özelliktir. Katkısız yapılara atomik boyutta farklı katkılar yapılarak sağlanan ve iletkenlik özelliğinin artışına neden olabilen yapılar katkılı yarıiletken yapılardır (Gonzalez vd., 2013).

Yarıiletkenler de çalışma prensibi valans bandında yer alan bir elektronun ısı uyarılma veya farklı bir uyarılma enerjisi sonucu yasak band enerji aralığını aşarak geçmesiyle iletim bandına geçişiyle sağlanabilmektedir. Bunun sonucunda ise valans bandından çıkan bu elektronun yerinde bir delik (hol) oluşur. Çıkan elektronun oluşturduğu boşluk ve karşıdaki elektronun yoğunlukları aynıdır. Bu olay yarıiletkenlerde has yarıiletkenlik olarak adlandırılır. İletim bandında bulunan bu elektronun yoğunluğu (n) ve valans bandında oluşan boşluk yoğunluğu (p) birbirine eşit olduğu gibi çarpımlarında sabittir. Bu ifade ‘mass-action’ yasası olarak tanımlanır ve

$$n = p \quad (1.4)$$

$$n \cdot p = n_i^2 \cdot (T) \quad (1.5)$$

eşitliği ile formüle edilir. Burada n_i , has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur. Bu ifadede yer alan taşıyıcı yoğunluğu, elektron ve holün etkin kütlelerine, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Bir yarıiletken için etkin kütleler ve yasak enerji aralığı neredeyse sabit olarak kabul edildiği zaman taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$ sadece sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilir.

Elektron ve hol etkin kütlelerinin eşit olduğu durumda Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer almaktadır. Ancak etkin kütlelerin farklı olduğu durumda bir banda doğru kayma gösterir (Yu ve Cardona, 1998). Dolayısıyla sıcaklık artışıyla elektronlar gerekli termal enerjiyi alır ve yarıiletken malzeme atomlarından ayrılarak iletkenlik bandına geçer ve serbest olarak hareket edebilir hale gelirler.

2.1. Katkısız Yarıiletkenler

Katkısız yarıiletkenlerin en bilineni saf silisyum ve germanyumdur (Gonzalez vd., 2013; Callister, 2012). Bunun yanı sıra periyodik tabloda 4 A grubu elementlerinden gri kalayda yasak enerji band aralığının küçük olması nedeniyle yarıiletkendir. Ancak aynı grupta yer alan elmas yapısına sahip karbon geniş enerji band aralığıyla yalıtkan özellik göstermektedir (Yu ve Cardona, 1998).

Katı malzemelerde serbest elektronlar ve delikler ters yönde hareketle elektrik akımını sağlamaktadır. Ama termoelektrik malzemeler yönünden metaller ve yarıiletkenler ön plana çıkmaktadır. Bu yapılarda elektronlarla sadece elektrik yükü değil aynı zamanda termal enerjinin taşınımında mümkün olmaktadır (He vd., 2015).

Isı enerjisi olan yarıiletken malzemelerde elektronlar ve delikler yük taşıyıcı mekanizmalardır. Elektron ve deliklerin yoğunluğu ısı değişiminden etkilenmektedir. Isısal ve yük dengeleyici olarak adlandırılan bu mekanizmaların dışında ışık, elektriksel alan ve basınç gibi serbest yük taşıyıcı mekanizmalarda mevcuttur. Bu tür yapılar denkleştirilmiş yük taşıyıcıları olarak sınıflandırılmıştır (Erdoğan, 2002).

Metallerde elektronlar atomlar etrafında elektron bulutu şeklinde bulunur. Bu yapıda serbest elektronlarla atomların yoğunluğu birbirine eşit konumdadır. Saf yarıiletkenlerde ise temelde bulunan atom konsantrasyonu elektronların konsantrasyonundan çok fazladır. Bu nedenle yarıiletken malzemelerde dış etkiler özelliklerin değişmesine neden olabilmektedir Fizik alanında yapılan çalışmalarda Kuantum teorisine göre izole edilen atomlarda elektronların enerjisinin kesikli olarak değiştirilebildiği görülmüştür (http://www.bayar.edu.tr/besergil/5_yari_iletkenler.pdf; <http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.YariIletkenler.pdf>).

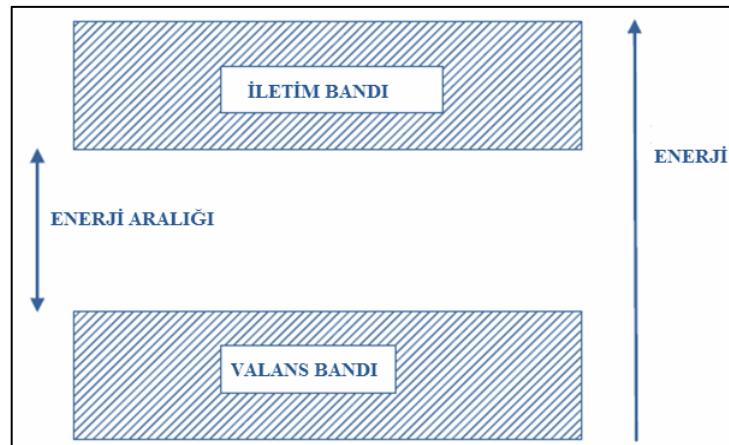
1954 yılında Nobel Kimya ödülünü alan Linus Carl Pauling kimyasal bağlanmanın doğasını anlatarak kompleks maddelerin yapılarını çözmemize yol gösterici olmuştur. Pauling ilkesi olarak adlandırılan bu kuram bir atomda birden fazla elektronun aynı quantum sayıları setine sahip olamayacağını göstermektedir. Bu ilkeye göre bir atomda yer alan herbir enerji seviyesinde en fazla iki ters yönlene spinlere sahip elektronların yerleşmesi mümkündür. Eğer

yarıiletken bir malzeme meydana gelmiş ise atomların birbirine çok yakın bir konuma gelmesi durumunda komşu atomlar kuvvetli elektrik alanının etkisinde kalarak valans elektronlarının enerji düzeyinin farklı enerjilerde bandlara ayrılmasına sebep olur. Valans elektronlarından meydana gelen band valans bandı olarak adlandırılır (Kortla ve Papanicolaou, 1999).

Yarıiletkenlerdeki band teorisini inceleyecek olursak; bir atomun etrafında belirli enerji düzeylerinin bulunduğunu görmek mümkündür. Eğer iki atom bir araya gelirse her birinin sahip olduğu enerji düzeyi enerji seviyelerine göre yüksek ve alçak enerjiye göre ayrılır. Bu sayede atomların etrafında elektronların daha fazla olduğu alanları yani orbitalleri meydana getirirler. Kristal yapı içerisinde artan atom sayısı ile bu atomların etkileşimi dolayısıyla enerji düzeyleri de artar ve band yapıları meydana gelir. Valans bandı elektronlarla dolu en yüksek işgal edilmiş enerji bandı olarak görülürken iletkenlik bandı işgal edilmemiş enerji bandı olarak değerlendirilir.

İletkenlik bandı açıklanacak olursa bir anlamda valans bandından kopan ve akım taşıyabilecek seviyede olan elektronları bünyesinde bulunduran band olarak değerlendirilir. Elektronların bu banda geçişi malzemenin iletken malzeme olarak değerlendirilmesini sağlar. Buda her malzeme için değişir. Çünkü her malzemenin sahip olduğu atomların enerjileri farklıdır. Valans bandı ise son yörünge olarak değerlendirilir. Elektriksel olaylar ise ancak malzemenin son yörüngesindeki elektronlarla meydana gelmektedir.

Şekil 2.1’de katı malzemelerde bulunan valans ve iletim bandı yerleşimi verilmiştir. Bu iki band arasındaki ilişkiler nedeniyle katı malzemeleri elektriksel özellikler açısından farklı sınıflandırmalarda yapılabilmektedir.



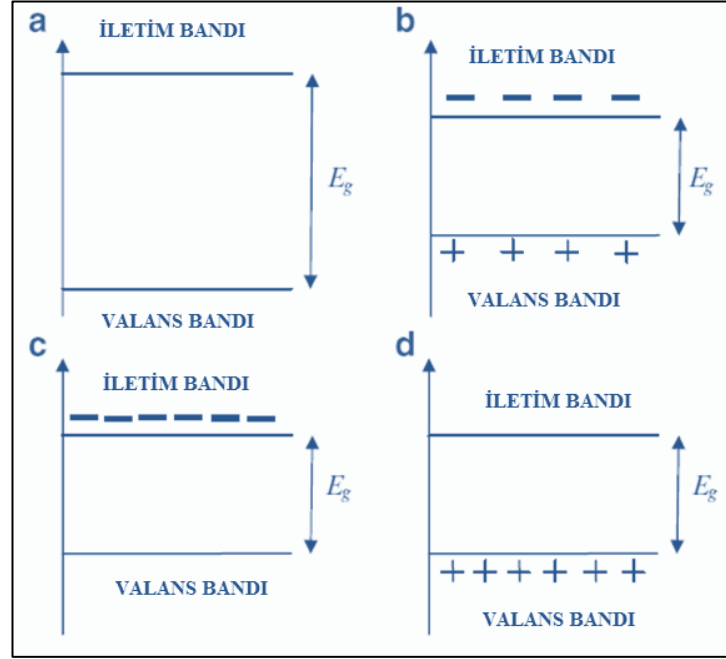
Şekil 2.1. Basit enerji band diyagramı (He vd., 2015).

Eğer valans bandı tamamen dolu iken iletim bandı tamamen boş ise malzeme yalıtkan olarak değerlendirilir. Bu tür malzemelerde iki bant arası mesafe çok büyük olduğu için oda sıcaklığında valans bandından iletim bandına elektronların transferi yani atlamaları mümkün değildir. Eğer bu iki bant üstüste bulunuyorsa iletken olarak sınıflandırılmakta ve tüm metaller bu grupta yer almaktadır.

Yarıiletken malzemelerde ise valans ve iletim bandı arasındaki yasak enerji aralığı yani enerji band aralığı yalıtkanlar kadar geniş değildir. Bu tür malzemelerde elektronların belli bir enerjiyle valans bandından iletim bandına aktarımı mümkün olmaktadır. Yarıiletkenler mutlak sıfırda yani 0 °K'de valans bandı tamamen dolu iken iletim bandı boş olan ve bu nedenle yalıtkan gibi davranış gösteren kristal yapıları malzemelerdir. Yasak enerji band aralıklarının sahip olduğu değerden dolayı ısı etkileriyle erime noktalarının altında elektriksel özellikler gösterirler.

İletim ve valans bandları arasında kalan alan yasak band aralığı veya enerji band aralığı olarak tanımlanır. Saf yarıiletken yapıları bu yasak band aralığında yer almaz. Ancak farklı yarıiletken malzemelerde bu aralığın genişliği 0,1 eV'tan 5 eV'lara kadar değişim gösterebilmektedir. Bu yapı sıcaklık değişiminden etkilenmektedir (Kortla ve Papanicolaou, 1999; Cafer, 2000).

Yarıiletkenlerde ısı etkisiyle yasak bant aralığının değişmesi aynı zamanda atomlar arasındaki bağların kopması ve bu elektronun açığa çıkması olarak sonuçlanabilir. Bu elektronun atomlar arası bağdan kopması bir delik (boşluk) oluşmasına neden olur. Sonuç olarak iletim bandında serbest elektron ortaya çıkarken valans bandında serbest bir delik oluşmuştur. Yarıiletkenlerde bu olayın terside oluşması mümkündür. Bu durum yük taşıyıcı elektron- delik çiftlerini meydana getirir. Burada elektronlar (n) ve delikler (p) olarak adlandırılır (Kulbachinskii ve Kaminskii, 2004). Band diyagramlarındaki farklılıkların farklı malzemeler için nasıl değiştiği Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Enerji bant diyagramları (a) Yalıtkanlar için, (b) kendinden yarıiletken için , (c) n-tipi yarıiletken için, ve (d) p-tipi yarıiletken için (He vd., 2015).

Seebeck etkisi ya da ısılıçifti (thermocouple) etkisi iki iletkenin oluşturduğu halkanın iki bağlantı noktasına sıcaklık farkı uygulanmasıyla oluşur ve bu Seebeck katsayısı (α) olarak ifade edilmektedir. Seebeck katsayısı her malzemenin kendine özgü özelliğidir ve her malzeme farklı bir seebeck katsayısına sahiptir. Malzemenin bir tarafı diğer tarafına göre ısıtıldığında sıcak tarafta daha çok elektron Fermi enerji seviyesini geçebilecek enerjiye sahip olacaktır. Fermi enerji seviyesini geçen, serbest halde dolaşabilen yüksek enerjili elektronlar malzemenin içerisinde yayılım gösterirler ve ısı akışına göre elektron yayılımı sıcak taraftan soğuk tarafa doğru olmaktadır. Bu yayılım malzeme içerisinde yerleşik bir voltaj farkına neden olur. Uygulanan sıcaklığın her derecesine göre malzemede yaratılan bu voltaj farkı malzemenin seebeck katsayısını (α) verir. Fermi enerji seviyesini aşan elektronların ortalama enerjileri yayınımlarını etkileyeceğinden ve elektronların enerjilerinin malzemenin fermi enerji seviyesiyle ilişkili olduğundan;

$$E_{av}(T) = \frac{3}{5}E_{FO} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{FO}} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

elektronların ortalama enerjisi E_{FO} : Sıfır °K'deki fermi enerji seviyesi seebeck katsayısı her malzeme için özel bir değere sahiptir. Seebeck katsayısı birim sıcaklığa göre oluşan birim gerilim (voltaj) değeridir. Formüle edildiğinde;

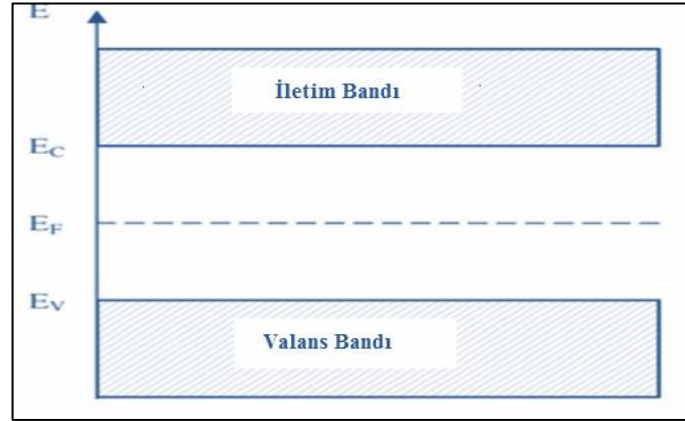
$$\alpha = \frac{dV}{dT} \quad (2.2)$$

Verimli bir termoelektrik etki yaratmak için seebeck katsayısı mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Yukarıda bahsedilen durum serbest elektron teorisi temel alınarak düşünülmüştür. Fakat gerçekte bütün malzemeler serbest elektron teorisine göre davranış göstermezler. Bazı malzemelerde enerjiyle birlikte örgü titreşimleri de artmaktadır. Bu örgü titreşimleri elektronların ortalama serbest yolunun büyüklüğünü yayınımlarını ters yönde etkileyebilir ve bazı metallerde elektron yayınımlarının yönü soğuktan sıcak bölgeye doğru olabilir. Bu durumda seebeck katsayıları negatif olacaktır. Seebeck etkisi bağlantı yapılan malzemeler farklı ise gözlemlenebilir, bağlantı oluşturulan malzeme aynı ise oluşan iç voltaj farkıda aynı olacağından Seebeck etkisi gözlenmeyecektir. Farklı malzemeler kullanıldığında her malzemenin içerisinde oluşan voltaj farkının aralığı kadar bir değer gözlemlenir.

P-tipi yarı iletkenlerde yük taşıyıcılar pozitif yüklü (boşluklar) "hole"lerdir. n-tipi yarı iletkenlerde ise yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlardır. Elektron ve hole hareketi farklı yüklü oldukları için zıt olacaktır ve seebeck katsayıları bu iki malzeme için zıt işaretlidir. Böylelikle sistemin ($\alpha_p - \alpha_n$) farkı maksimum olmaktadır. Holeler negatif yöne doğru enerjilerini taşıırken, elektronlar pozitif yöne doğru enerjilerini taşır. Bu taşıma hareketi ile birlikte ısı enerjisi de taşınmış olur. Ters yönde taşımada ise ısıya da ters yönde hareketi sağlanmış olur. Sistemin Peltier soğutması haricinde soğutma gücünü etkileyen iki faktör bulunmaktadır. Bunlar Peltier soğutmasını engelleyici şekilde çalışır ve sistemin soğutma gücünü azaltır. Bu faktörler ısı iletimi ve Joule ısıtması olarak tanımlanmaktadır (Uz, 2015).

Has yarıiletkenlerde elektron band yapısı, sıfır kelvinde tam dolu valans bandı ile göreceli olarak dar bir yasak bandını ayırdığı tamamen boş iletim bandından meydana gelmektedir. Yasak bant genişliği ise genellikle 2 eV'tan küçük olmaktadır.

Pauli ilkesi gereği katı bir malzemede mutlak sıfır değerinde elektronlarının uygun bir şekilde bütün enerji düzeylerini doldurması durumunda en üst seviye Fermi enerji seviyesi (EF) olarak adlandırılmaktadır. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, elektron ve hol etkin kütlelerinin eşit olduğu durumda Şekil 2.3'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Etkin kütlelerin farklı olduğu durumda ise bandlardan birine doğru kayma gözlemlenir.

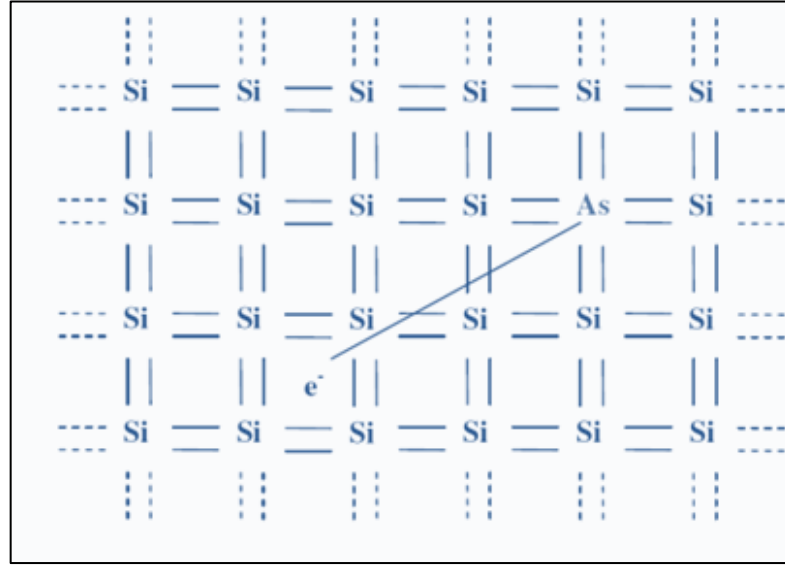


Şekil 2.3. Has yarıiletken malzemeler için Fermi enerji seviyesi.

2.2. Katkılı Yarıiletkenler

Katkılı yarıiletkenlerde elektronların ve hollerin yoğunluğu birbirine eşittir. Fakat birçok uygulamada sadece bir tek taşıyıcı tipi etkin olacaktır. Katkılı yarıiletkenlerde termal denge, elektron ve hol yoğunlukları diğer taşıyıcı yoğunluklarından farklıdır. Bunun nedeni bu yapıların özel katkı ve kirlilik atomlarının kontrollü bir seviyede ilave edilmiş olmasıdır. Yarıiletkenlerde katkılama işlemi önemlidir. Çünkü taşıyıcının yalnızca bir tipi etkin olacaktır. Bir yarıiletken uygun katkı maddeleri ile katkıldığında çoğunluk taşıyıcıları elektronlar veya holler olan bir yapı elde edilebilir (Gonzales vd., 2013; Derun, 2005). Bu elektron ve hollerin dağılımı değiştirilebilmektedir. Buna bağlı olarak Fermi enerjisi katkılanan atomlara bağlı olarak değişir. Elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğundan fazla olduğu durumda n-tipi yarıiletkene donör tipi (verici) atomlar ilave edilirken, boşluk yoğunluğunun fazla olması durumunda p-tipi yarıiletkene akseptör (alıcı) atomlar ilave edilmiştir. Fermi enerji seviyesi elektron ve hol konsantrasyonlarının yanı sıra donör ve akseptör ilaveleriyle de değişmektedir.

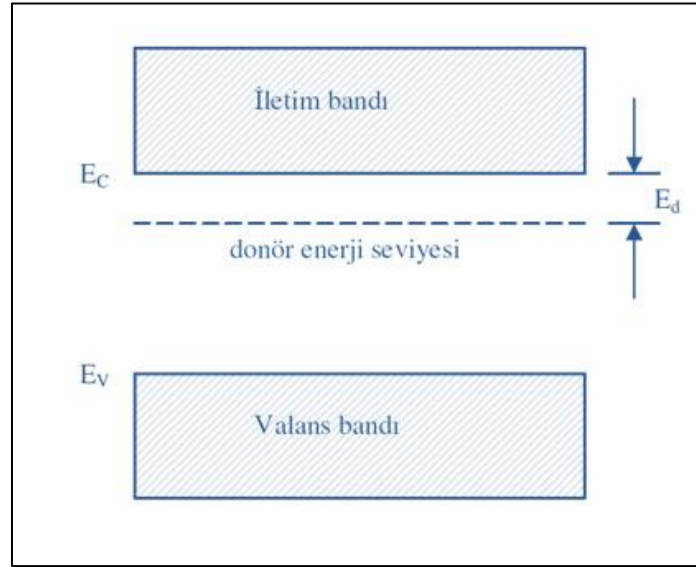
Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge elmas kristal yapısındadırlar. Silisyum kristalinin her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup valans elektronu dört adet olmaktadır. As, P, Sb, N gibi V. grup elementleri ise beş valans elektron sayısına sahiptirler. Bir katkı elementi olarak bu gruptan arsenik (As) atomu kullanıldığında arsenik atomunun dört elektronu, Si atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar ve geriye bir valans elektronu kalır. Bu elektron bağ yapmaz, ancak çok zayıf bir kuvvetle As atomuna bağlıdır. As atomu ortamdan temin edebileceği ısı enerjisi ile kolayca iyonlaşabilir. Arsenik atomunun beşinci elektronu, kristal yapısı içinde arsenik atomundan ekstra bir elektron kazanır. Silisyum kristaline arsenik atomunun katkılanmasıyla oluşan yapının ve serbest elektronun oluşumunun basit çizimi Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Silisyumdan oluşan yapıya As katkılanması.

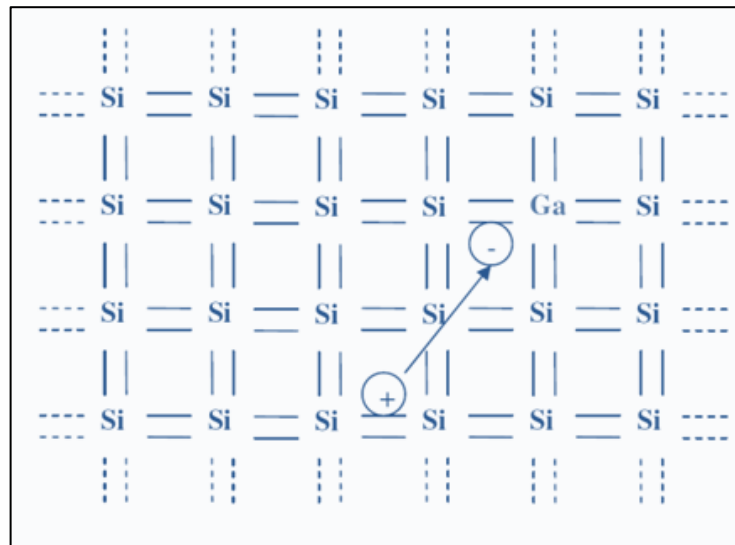
Fazla valans elektron yüküne sahip atom katkılanan böyle yapılara elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan fazla olduğu için n-tipi yarıiletken tanımı yapılır. Yapıya katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyelerine de donör enerji seviyesi adı verilmektedir. (Gonzales vd., 2013; Chen ve Ren, 2013; Dai vd., 2013).

Şekil 2.5'te donör enerji seviyesi enerji aralığında iletim bandının biraz aşağısında bulunur. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, katkı yoğunluğuna bağlı olarak yasak enerji aralığının orta kısmından iletim bandına doğru kayma yapar. Küçük bir enerjiyle donör atomlarının iyonlaşmasıyla birlikte donör elektronları iletim bandına geçerler. Bu geçişi sağlayacak gerekli enerji, katkı atomunun iyonlaşma enerjisi olarak tanımlanır.



Şekil 2.5. Bir yarıiletkenindeki donör enerji seviyesinin gösterimi.

Akseptör (alıcı) atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesi akseptör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Bir akseptörün iyonlaşmasıyla bir boşluğun serbest kalabilmesi için yani boşluk oluşumu için enerji verilmesi gerekir. Şekil 2.6'da basit çizimi verilen kristal yapıya üç valans elektronuna sahip Ga yarıiletkeni katılandırıldığında yapı içerisinde yaptığı bağlardan sonra bir elektronu eksik kalır. Bu eksiklik nedeniyle ortaya çıkan elektron boşluğu yük taşıyıcı olarak görev yapar.

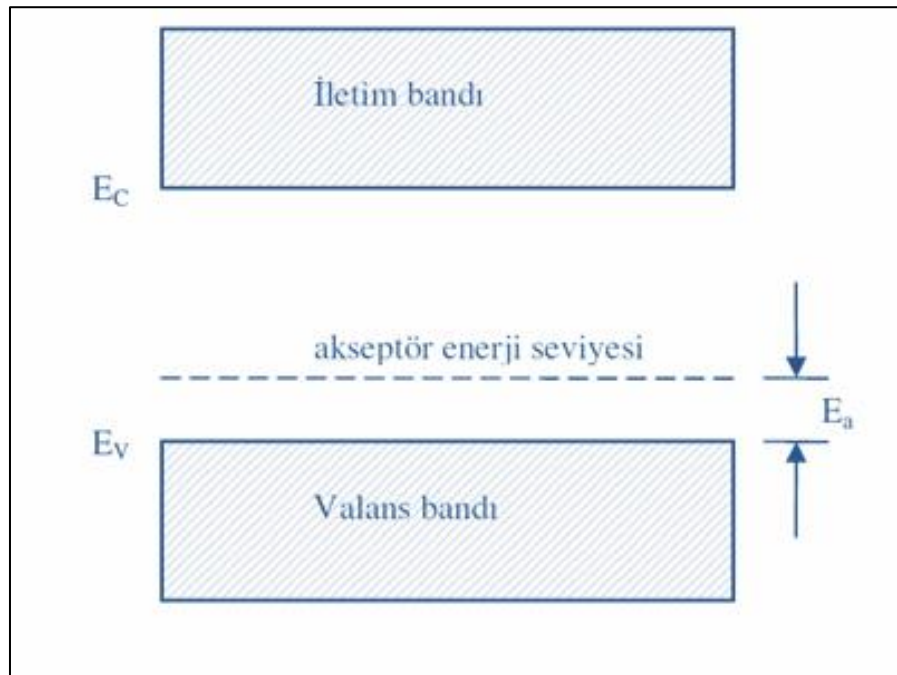


Şekil 2.6. Bir Si kristaline Ga atomu katılanma durumu.

Şekil 2.7’de akseptör seviyeleri enerji bant aralığında valans bandına yakındır. p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, katkı yoğunluğuna bağlı olarak yasak enerji aralığında valans bandına doğru bir kayma yapar (Gonzales vd., 2013; Dresselhaus vd., 2007; Kanatzidis, 2010; Bagheri-Mohagheghi vd., 2009).

Silisyuma Ga doplanması örneğinde olduğu gibi yer değiştirme sonucu yarıiletkene katkılanan bir element kovalent bağla bağlanma yapar. Ancak yapıda oluşan boşluğa bir elektron yerleşerek Ga’un net yük durumunu negatif hale getirir. Bu olaya bağlı olarak elektronun enerjisi valans bandında yer alan elektronlardan fazla olacaktır.

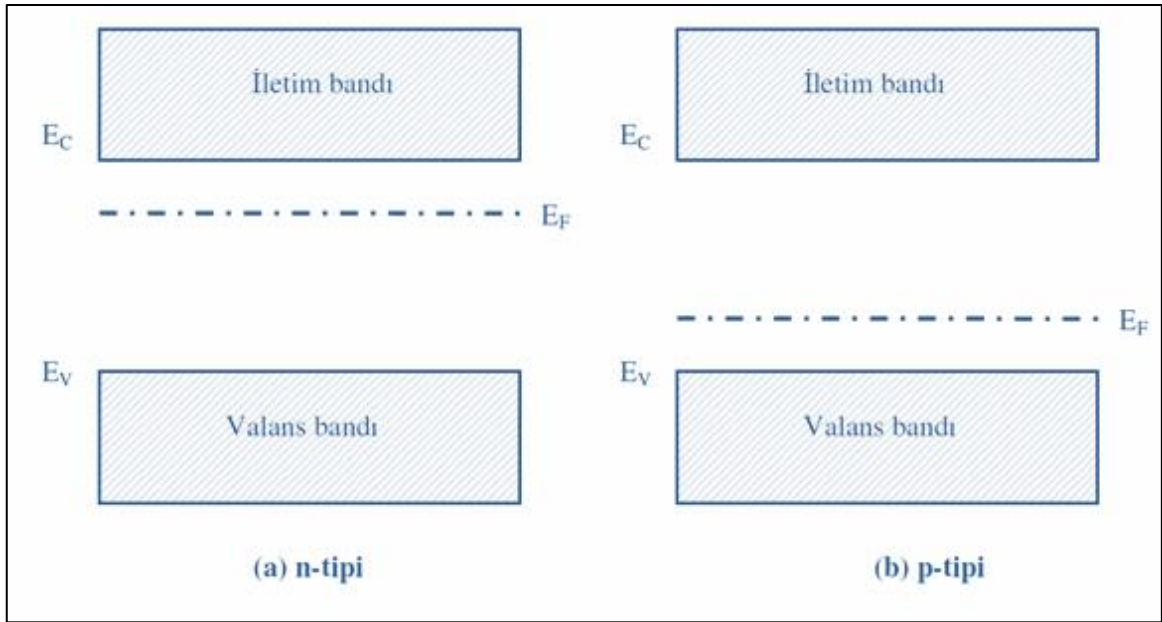
Bunun yanısıra boş pozisyonu işgal eden elektron iletim bandına geçmek için gerekli enerjiyi sağlayamaz ve bu nedenle enerji seviyesi iletkenlik bandının çok altında valans bandına daha yakın bir seviyede yer alır . Bu nedenle valans bandından elektronların daha kolay ve daha düşük enerjiyle atlayabileceği bir seviye oluşur. Bu enerji band oluşumuna bu nedenle alıcı band yapısı adı verilmektedir (Gonzales vd., 2013. Kanatzidis, 2010. Alam ve Ramakrishna, 2013).



Şekil 2.7. Bir yarıiletkendeki akseptör enerji seviyesinin gösterimi.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n-tipi yarıiletkende iletim bandına, p-tipi yarıiletkende ise valans bandına yakındır. Bu band enerji seviyesinin oluşumunu gösteren çizim Şekil 2.8’de şematize edilmiştir. Katkılarının yoğunluğu çok arttığında Fermi enerji seviyesi iletkenlik bandının tabanı üzerine doğru çıkmaya başlar. n-tipi yarıiletkenlerde iletkenlik

bandında yer alan elektron yoğunluğu iletkenlik bandında yeralan hol yoğunluğundan fazla ise Fermi seviyesi iletkenlik bandına yakın olur. Ancak hollerin yoğunluğu elektron yoğunluğunu geçerse Fermi enerji seviyesi valans bandına yakın olur (Gonzales vd., 2013; Kanatzidis, 2010; Sağlam ve Ateş, 2007).



Şekil 2.8. Bir katkılı yarıiletkendeki Fermi enerji seviyeleri (a) n tipi (b) p tipi.

Elektron ve hol yoğunlukları uygun katkılama yapılarak arttırılabilir veya azaltılabilir (Kanatzidis, 2010; Bagheri-Mohagheghi vd., 2009)

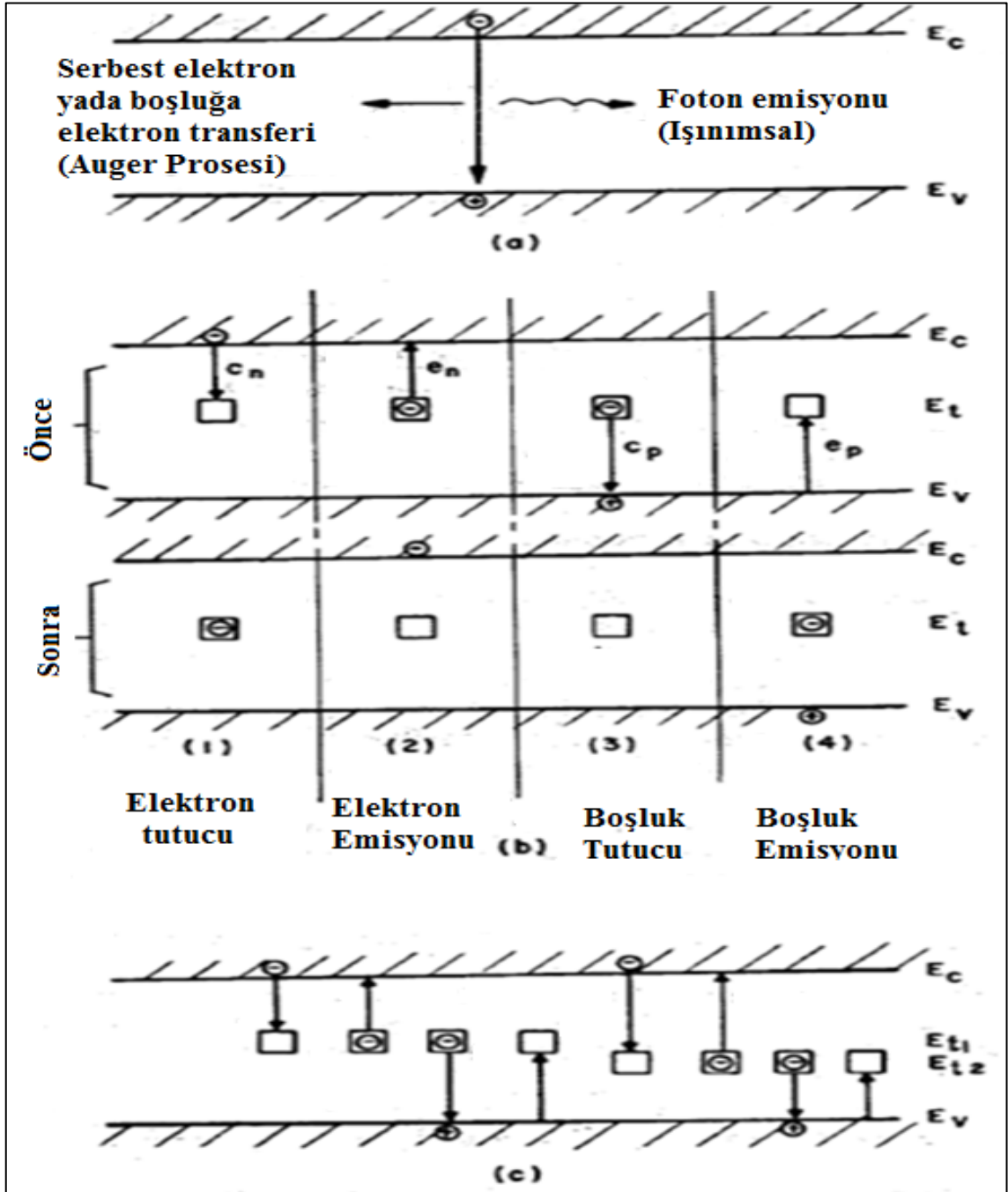
2.3. Yeniden Yapılanma Prosesi

Bir fiziksel sistem ele alındığında sistemin termal denge durumları malzemenin enerji değişimleri açısından önem kazanmaktadır. Fiziksel sistemin termal denge durumları bozulduğunda sistem kendini onarmaya ve dengeye ulaşmaya çalışır. Elektron- boşluk (hole) ikilisinin bantlar arası değişimi bu dengeyi sağlamaya çalışır. Elektronların iletim bandından valans bandına geçişini sağlayan mekanizma ise; foton emisyonu (ışınımsal) veya elektron boşluk değişimiyle meydana gelen enerji transferiyle (Auger Prosesi) gerçekleşmektedir (Şekil 2.9 (a)).

Şekil 2.9 (b)'deki aşamaları inceleyecek olursak; sonraki proses çarpışma iyonizasyonunun, önceki proses ise direk taşınımın tersidir ve bu mekanizmalar en çok direk enerji aralıklı III-V bileşenleri için önem arz etmektedir.

Şekil 2.9 (b) tek aşamalı yeniden yapılanmayı gösterir. Bu ise bant aralığında yer alan tek bir tuzak enerji seviyesindedir.

Şekil 2.9 (c)'de ise çoklu yeniden yapılanma mevcuttur. Buradaki bant aralığında birden fazla tuzak seviyesi mevcuttur. Tek aşamalı yeniden yapılanma; elektron tutucu, elektron emisyonu, boşluk tutucu ve boşluk emizyonu olmak üzere dört aşamayla tanımlanır ve bu aşamalar Şekil 2.9 (b)'de gösterilmektedir (Sze, 1981).



Şekil 2.9. Yeniden yapılanma prosesi (a) banttan banda yeniden yapılanma (b) tek seviyeli yeniden yapılanma (c) çok düzeyli yeniden yapılanma (Sze, 1981).

2.4. Termoelektrik Özellikler Açısından Malzemeler

Metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar termoelektrik performansları açısından değerlendirildiğinde birbirinden farklı değerler gösterirler. Yalıtkanlar üzerine yapılan çalışmalar termoelektrik özelliklerinin iyi olmadığını göstermiştir. Yarıiletkenler ele alındığında ise sıcaklıkla Seebeck katsayısı ve termal iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Metaller termoelektrik özellikleri açısından değerlendirildiğinde ZT değerinin yarıiletkenlerden düşük yalıtkanlardan ise yüksek bir değere ulaşarak bu yalıtkanlar ve yarıiletkenler arası bir performans sergilediği ortaya koyulmuştur (Önengüt, 2006).

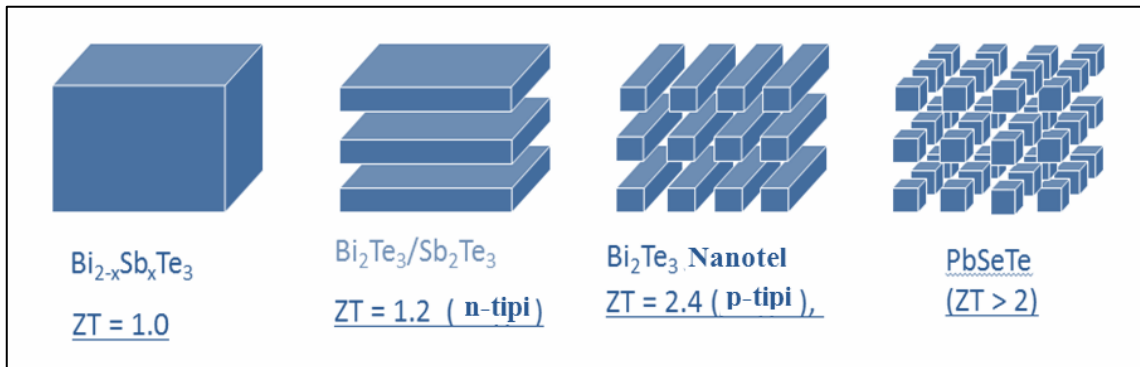
İyi bir termoelektrik malzeme üretiminde yapıda istenilen özelliklerden ilk olarak yüksek ZT değeri sağlaması, termoelektrik modül uygulamasında sıcaklık aralığının olabilecek en geniş aralıkta olması, maliyet olarak ucuza mal edilebilir olması ve en son olarakta üretim şartlarının kolay ve sürdürülebilir olması gereklidir. Ayrıca üretim kapasitesi yönünden fazla olması kısa zamanda daha fazla ürün eldesi sağlayarak hem maliyet hem de zaman açısından avantaj oluşturacaktır. 1800'lerde başlayan ve günümüze kadar artarak gelen çalışmalar ele alındığında termoelektrik malzemenin değerlendirilebilmesi için ZT değerinin en az 1 olması gerektiği ve bu değerin artmasıyla daha üstün özelliklere sahip termoelektrikler elde edildiği gözlemlenmiştir.

1990'lı yıllardan itibaren termoelektrik malzemelere duyulan ilgiyle beraber yeni fikirler ortaya koyulmuştur. Mühendislik çalışmaları ZT değerlerini geliştirmek için umut vermiştir. Bu çalışmalar özellikle son zamanlarda nanoteknoloji gelişimi sayesinde nanometre boyutlarında yapılan çalışmalarda artış göstermiştir (Chen ve Ren, 2013). Bu çalışmalardan bazıları başarılı, bazıları başarısız olsa bile tüm yapılanlar daha karmaşık termoelektrik malzeme sınıflarının ortaya çıkmasını sağlamıştır (Aydoğan, 2011). Dünya çapında artan nüfus ve sanayileşmeyle birlikte enerji ihtiyacıda artmaktadır ve bu artış alternatif enerji kaynaklarının ticari uygulamaları için çalışılmasını da sağlamıştır (Sze, 1981). Bu doğrultuda dünyada yapılan çalışmalar daha düşük maliyetli ve çevre dostu özelliklere sahip termoelektrik malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır.

Bugün gelinen noktada en önemli termoelektrik malzemelerin üretiminde; Bi-kalkojenitler (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 gibi), kurşun telluritler (PbTe , Na-doplu $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ gibi), inorganik kloratlar ($\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{46-y}$ ve $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{136-y}$ genel formüllerindeki elementler), 4. Grup magnezyum bileşimleri ($\text{Mg}_2\text{B}_{\text{IV}(\text{B}_{\text{IV}}=\text{Si,Ge,Sn})}$ bileşikleri), silisidler, sketterudit termoelektrikler ($\text{(Co,Ni,Fe)(P,Sb,As)}_3$ formunda yapılar vb.), oksit termoelektrikler ($(\text{SrTiO}_3)_n(\text{SrO})_m$ gibi oksit bileşikleri, Na_xCoO_2 vb.), elektriksel iletken organik malzemeler, silikon-germanyum, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş (kademeli) malzemeler, nanomalzemeler termoelektrikte kullanılan grupları oluştururken, farklı kristal yapılarda ilk çalışmalara göre yüksek ZT

değerleriyle başarılı uygulamalarının olduğu ispatlanmıştır (Demirel, 2013). Tellurit, Sb, Ge ve toprak alkalilerle katkılanan bileşikleri temel alan termoelektrik malzemeler yüksek sıcaklıklarda istikrarlı olmamaları, toksik ağır metallerin çevreyi tehdit etmesi, yüksek çevrim maliyeti gibi dezavantajlar göstermiştir. Bu nedenle gelecek araştırmalarda karmaşık metal oksitler, sülfidler ve nanoyapılı silisidler üzerinde çalışmaların devam etmesi gerekliliği belirlenmiştir (Dai vd., 2013; Dresselhaus vd., 2007). Termoelektriklerde ZT değeri boyut değişiminden etkilenmektedir. Bu boyut değişimine göre ZT değerlerindeki farklılıklar Şekil 2.10'da verilmiştir (Uz, 2015). Yapının tek kristal, tabakalı, fiber veya kübik yapılarda olmasının verimlilikte önemli etkisi bulunmaktadır. En iyi ZT değeri fiber ve kübik şekilli küçük bloklardan oluşan yapılarda olmaktadır.

Malzemede tane boyutu arttıkça nüfuz edilen alan ve kristal yapıda etkileşimler artmaktadır. Elektron alıp veren yapısı nedeniyle değişen özelliklerinden faydalanılan yarıiletken mekanizmalarında malzemenin boyut değişimi iletkenlik, elektriksel özellikler, manyetik özellikler ve güç faktörü gibi mekanizmalara etki etmektedir. Dolayısıyla ZT değeri hesaplanırken kullanılan girdiler değiştiği için malzemenin verimi dolayısıyla ZT değeride değişim göstermektedir (Güneş ve Özenbaş, 2015).



Şekil 2.10. Boyut değişimine göre değişen ZT değerleri (Uz, 2015).

ZT değerinin yüksek olması malzemenin iyi termoelektrik özelliğe sahip olduğunu göstermemektedir. Yüksek ZT değerine sahip olan bir malzeme dar sıcaklık aralığında çalışmakta ise bu yüksek verim sağlamamaktadır. Bu nedenle üretilen termoelektrik malzemenin gerçek verimi aşağıda verilen formül kullanılarak tespit edilir (Snyder, 2008).

$$\omega = \frac{1}{4} \frac{(T_h - T_c)^2}{L} PF \quad (2.3)$$

Formülde çıkış güç yoğunluğu (PF) ise malzeme ve homojen uçlarla bölünen sıcaklık farkının karesidir. $PF=S^2 \cdot \sigma$. Ayrıca $w=W/A$ bu denklemin çıkış noktasıdır ve çıkış gücünün (W) kesit alanına (A) oranını ifade eder. Bu denklemde birim alandaki güç PF'ye W'nin oranıdır (Snyder ve Toberer, 2008).

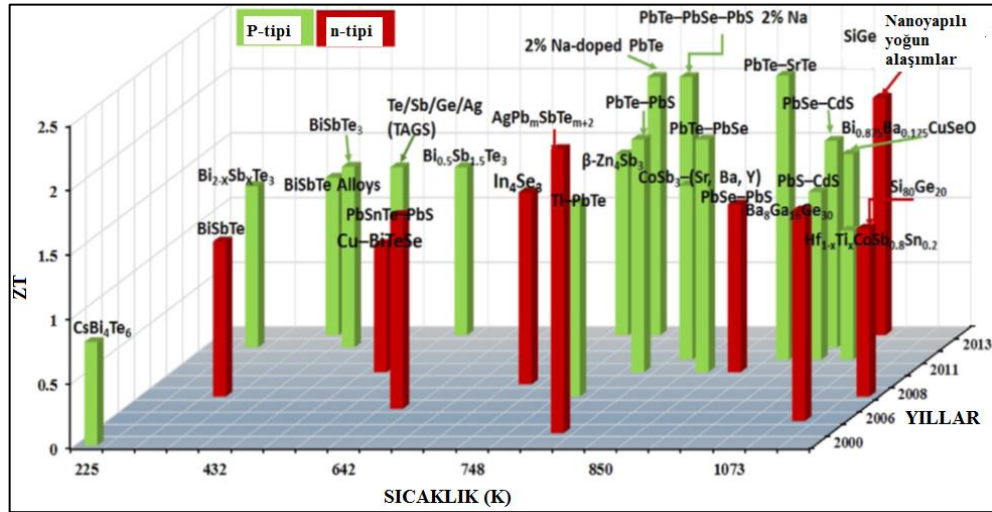
Bu veriler temel alınarak çok iyi termoelektrik özelliğe sahip olmayan ama kullanım alanları geniş oksit malzemelerle yüksek sıcaklık termoelektrik enerji dönüşümlü malzemeler üretilmiştir. Üretilen malzemeler oksidasyon ortamında daha yüksek kararlılığa sahip olmakta ve daha dayanıklı, uzun ömürlü kullanım sağlamaktadır (Bell, 2008). Oksit termoelektrik malzemeler p-tipi için tabakalı kobaltitler ($Ca_3Co_4O_9$, Na_xCoO_2 , $Ca_{27}Bi_{0,3}Co_4O_9$ v.b.) ve diğer p-tiplerinden ($LaCoO_3$, $LaCuO_4$, $CuAlO_2$ v.b.) oluşurken, n-tipi oksitler $SrTiO_3$, $CaMnO_3$ (samarium, niobiyum, lantanyum, yitriyum vb katkılı örnekleride dâhil olmak üzere), ZnO (Al veya Sn katkılı örnekleride mevcut) gibi malzemeler termoelektrik malzeme olarak çalışılmıştır. Verimlilik değerlerine göre p-tipi oksitlerle yapılan çalışmalarda verimin yüksek olduğu gözlenmiştir (Derun, 2005). p-n tipi bağlanmanın yanısıra ısının yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye geçmesi ve p-n tipi bağlanma arasında elektron akışının sağlanarak daha verimli elektrik üretiminde farklı ısı aktarma prosesleri de kullanılmaktadır. Elektrik üretiminde termoelektriklerin çalışabilmesi için gerekli sıcaklıklar daha aşağılara çekilerek elektrik üretimi çalışmaları da devam etmektedir. Isının en verimli şekilde n-tipinden p-tipine aktarılması veya tersi olarak yapılan devrelerde ısının ve elektronların ısı farkıyla oluşan potansiyel farkla akışının sağlanmasında modül tasarımında bağlanma elemanlarının da etkili olduğunu belirlenmiştir.

Termoelektrik malzemelerin gelişim trendi incelendiğinde literatürde son 15 yıl içerisinde Web of Science verileri baz alınarak yapılan araştırmalar; yıllık yayın sayısının 500'den 2000'lere ulaştığını göstermektedir. Bu çalışmaların enerji üretim sektöründe yoğunlaşarak devam edeceğini göstermiştir (Snyder, 2008). Ayrıca termoelektrik malzemelerle ilgili araştırmalar disiplinler arası çalışmalara zemin sağlayan bir alan olması itibarıyla gelişmeye açıktır (Min, 2006).

Termoelektrik malzemelerde kullanılan elementler ilk başlarda Bi, Te, Se ve Te gibi elementler iken bugün bu elementlerin insan sağlığına zararlı olması nedeniyle oksit bazlı malzeme üretimi daha öncelikli olmuştur. Kullanılan elementlerin ZT değerine göre grafiği Şekil 2.11'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde p-tipi malzemelerin daha yüksek ZT değerlerine ulaştığı ve daha yüksek sıcaklıklarda kullanım alanı bulduğu görülmektedir. Ayrıca p-tipi malzemeler üzerine daha fazla çalışma yapıldığı ve daha yoğun kullanıldığı elde edilen verilerle görülmektedir. 2000 yılına kadar 1-1,5'lik ZT değerine sahipken 2013'lere gelindiğinde bu

değerler 2,5'lere ulaşmaktadır. Özellikle 750 ila 1100 °K aralığında yapılan çalışmalardan daha yüksek verim elde edildiği görülmektedir. Genellikle; Bi, Te, Pb, Sr, Sb, Cu, Ge, S, Zn, Ba, Hf, Co, Se ve Na gibi malzemelerle çalışılmaktadır. Zehirli etkileri olan elementler geçiş elementleriyle birlikte çalışılmaktadır. Ancak zehirli malzemelere alternatif malzemeler çalışmalarda yer almaya ve yüksek ZT ve yüksek sıcaklık değerlerine sahip yapılarda kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Bu da göstermektedir ki termoelektrik alanında alternatif, ucuz, zehirli olmayan ve kolay ulaşılabilir malzemelerin üretimi her geçen gün artmaktadır.

ZT değerlerinin ikiye kadar ulaştığı malzemelerde özellikle nanoteknolojinin gelişmesi ile daha verimli termoelektrik malzemelerin üretilebileceği görülmektedir. Fotovoltaiklerde kullanılan silisyum ve germanyumun termoelektriklerde de kullanımı ile gelecekte melez termovoltaiik malzemelerinde artacağını göstermektedir.



Şekil 2.11. Termoelektrik malzemelerde kullanılan elementler ve yıllara göre sıcaklığa bağlı olarak değişen ZT değerleri grafiği (Fitriani, 2016).

Termoelektrik malzemelerin elektrik üretim kapasitesi, verimliliği ve maliyetlerinin düşük olması tercih edilmesini sağlamaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda polikristal ve nano boyutta kristal içeren malzemelerin daha verimli olduğu belirlenmiştir. Üretim yönteminin termoelektrik davranışları etkilediği ve belirli oranlarda katkı elementlerinin verimi arttırdığı çalışmalarda tespit edilmiştir. Ancak farklı hammaddelerle sinterleme davranışlarının belirlenerek kontrollü kristalizasyonla üretilen çok küçük nano boyutlarda homojen ve uygun mikroyapıda üretilen termoelektrik malzemeler üzerinde çalışma olmaması ve bazı katkı elementlerinin farklı kristal yapılarda denenmemiş olması literatür araştırmalarıyla belirlenmiştir.

Termoelektrik malzemelerle ilgili ilk çalışmalar ve temel yapılar incelendiğinde klasik tellürit yapıların yüksek ZT değerleri sağlamasına rağmen yüksek sıcaklıkta kullanıma uygun olmamaktadır (Maha vd., 2013). Ayrıca ilk termoelektrik malzemelerin içerdiği elementlerin insan sağlığına zararlı olması nedeniyle daha çok oksit seramiklere doğru gelişme olmuştur (Dehkordi vd., 2015). Oksit içerikli termoelektrik malzemeler üzerine yapılan ilk çalışmalarda Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 ve PbTe gibi çevreye zararlı termoelektrik malzemelere göre avantajları olmasına rağmen ZT değerleri düşük olmuş ve kullanım olanağı bulamamışlardır.

Ancak 1999 yılında Terasaki ve arkadaşları tarafından tabakalı oksit NaCo_2O_4 malzemesinin yüksek güç faktörüne sahip olması bu malzemeler üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Terasaki ve arkadaşları termoelektrik malzemelerde taşıyıcı yoğunluğunun yüksek termoelektrik güce neden olan tek etmen olmadığını ve farklı mekanizmalarında yüksek termoelektrik etki oluşmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. Tabakalı iletken yapıların termoelektrikler için umut vadeden malzemeler olduğunu ve termoelektrik gücün farklı mekanizmalarla arttırılabileceğini göstermişlerdir (Ge vd., 2015).

2000 yılına gelindiğinde S. Li, R. Funahashi ve arkadaşları NaCo_2O_4 yapısındaki sodyumun yüksek sıcaklıklarda buharlaşması ve hava ortamında bu yapının higroskopik özelliği olduğunu tespit etmişlerdir. Bu özellikleri nedeniyle NaCo_2O_4 'ün güç jeneratörlerinde kullanım alanının sınırlandığı ortaya koyulmuştur (Delorme vd., 2012).

Sonrasında yapılan çalışmalar incelendiğinde tabakalı kobalt oksit yapıları üzerine yapılan çalışmalar termoelektrik özellikler açısından gelişme göstermiş ve bu malzemelere ilgiyi arttırmıştır. Bunların başında ise uyumsuz yapıda kobalt oksitler ailesinden olan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapıları gelmektedir (He vd., 2015). İlk sentezlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısı 1968'de elde edilmiş olup $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\delta=0.33$) formülasyonuna sahip bu yapıya ait JPDS Card numarası 21-139 olarak oluşturulmuştur. Sonrasında ise tek kristal olarak üretimi 1970'li yıllarda yapılan çalışmalar 2000'li yıllara kadar termoelektrik performans açısından önemli aşama kaydedilememiştir (Terasaki vd., 1999). Bu yapılarla ilgili asıl verimli çalışmalar incelendiğinde Masset vd. (2000), Li vd. (1999) ve Shikano ve Funahashi (2003) gibi çalışmalarda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının termoelektrik özellikler açısından yüksek değerler gösterdiği tespit edilmiştir (Ge vd., 2015; Maha vd., 2013).

2002 yılında R. Funahashi ve arkadaşlarının $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ malzemesi ile yüksek sıcaklıkta $1,1'$ in üzerinde ZT katsayısı elde etmesi kobalt oksit bazlı (Co_2O) termoelektrik malzeme üretimi üzerine çalışmaları hızlandırmıştır (Li vd., 2001; Smaczynski vd., 2007; Liou vd., 2008).

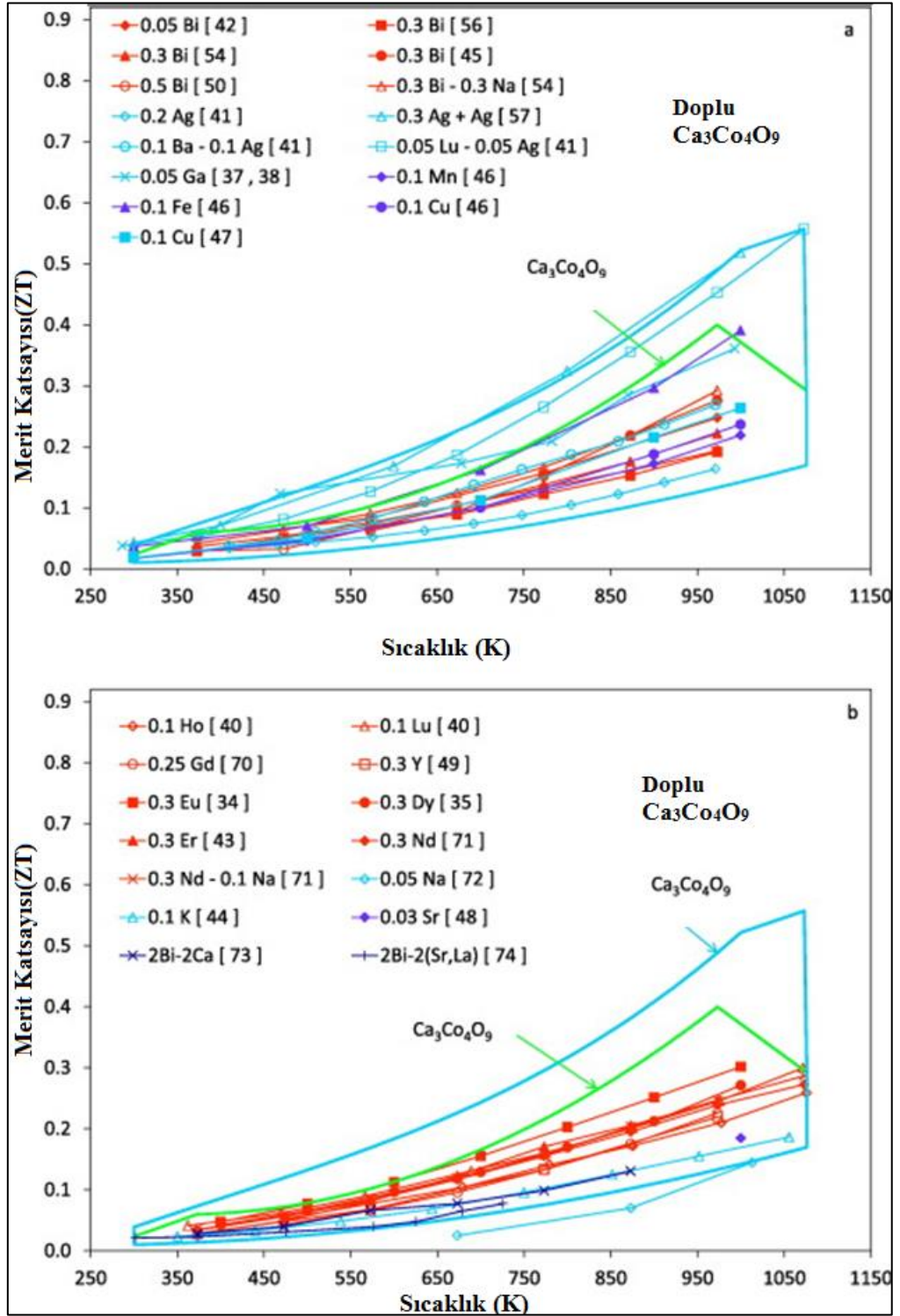
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 , SrTiO_3 , CaMnO_3 gibi yapıların yüksek performans gösterdiği çalışmalar ortaya koyulduktan sonra bu malzemeler üzerine çalışmalar önem kazanmıştır (He, vd., 2015). Son yıllarda termoelektrik malzemelerde en çok üzerinde durulan yapı ise $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve bu yapıların termoelektrik verimini artırma yönündedir. Çünkü bu yapılar geniş Seebeck katsayısı göstererek iyi bir termoelektrik malzeme olmaya aday olmuştur (Pei, 2008. Leigny, 2000. Funahashi, 2002).

Geleneksel olarak katı hal sinterleme, sol jel ve spark plazma vb. yöntemlerle üretilen kristallerde elementlerin kaynakları genel olarak Ca için CaO , CaOH_2 , CaCO_3 , CaSO_4 , CaCl ve kalsiyumlu asetatlar, Co için ise Co_3O_4 , CoO , CoCl , CoO_2 , Co_2O_2 'den sağlanmaktadır (Terasaki vd., 1999; Leigny vd., 2000; Funahashi ve Masahiro, 2002; Tang vd., 2013).

Tabakalı kobaltitlerin sahip olduğu yapısal durumları pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunların başında stokiyometri gelmektedir. Bu nedenle başlangıç malzemelerinin doğru seçilmesinin çalışmaların nihai sonuçları üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Ca-Co-O'den oluşan termoelektrik oksitler iki çok özel bileşene sahiptir. Bunlar $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ve $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapılarıdır. Bu yapılar termoelektrikler için gelecek vaad eden malzemelerdir. Bu yapılar farklı değişik optik, manyetik ve elektrik özellikler sunarak oksit yarıiletkenler için avantajlı malzemeler haline gelmektedir. Elektriksel özelliklerin önemli olduğu malzemelerin elektriksel, yayınma ve hatalı özelliklerinde tane boyu, morfoloji ve üretim yöntemi gibi değişimler önemli etkiye sahiptir. Bu açıdan bu malzemelerde değiştirilebilen bu özelliklerin termoelektrik gücü artırmasına yönelik çalışma imkânı olması enerjinin dönüşümüne ve depolanmasına da olanak sağlamaktadır. Literatürde genel olarak üretilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristalleri p-tipi oksit termoelektrik malzemeler olarak kullanılmıştır (Fergus, 2012).

Şekil 2.12'de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısına farklı katkılarla elde edilen sıcaklığa bağlı ZT değerleri verilmiştir. Bu yapılara katkılama yapılması termoelektrik özelliklerde etkili olmakta, artan sıcaklıkla ZT değerinde arttığı, bununla verimi arttırdığı görülmektedir.



Şekil 2.12. Ca₃Co₄O₉ yapılarının ZT değerinin değişen şartlarda gösterdiği gelişim (Uz, 2017).

Termoelektrik malzeme üretimi çalışmalarında genel olarak katı hal sinterleme (Seetawan, 2014. Cao, 2010. Carvillo, 2015), sprey biriktirmeli bizmut selenit ince film, sıcak pres, soğuk pres ve sinterleme, sol jel (Altın vd., 2014; Fergus, 2012; Baran vd., 2015; Constantinescu, vd., 2015), sprey pirolizle ince film oluşturma ve elektroforez çöktürmeyle ince film oluşturma, spark plazma, ince film kaplama ve reaksiyon sinterleme gibi yöntemlerin tek başına veya birlikte kullanımıyla üretim çalışmaları yapılmıştır (Anwar vd., 2015; Güneş ve Özenbaş, 2015; Boyle vd., 2015; Snyder ve Toberer, 2008).

Delorme vd. ise 2015'te katı hal reaksiyon ve spark plazma sinterlemeyi birlikte kullanarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısına Co_3O_4 ilave etmiştir. Üretilen $(1-x)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/x\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozisyonunda stokiometrik olarak $x=0,5$ ve $1000\text{ }^\circ\text{K}$ 'de çalışmışlardır. Termoelektrik verim ise $2,5$ 'luk ZT değerlerine ulaşmıştır.

Bir diğer çalışmada mikron ve nano boyutta kullanılan başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Sonuçta iki farklı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ partikül oluşumu elde edilmiştir. Sonuçlar kıyaslandığında en iyi ZT değerleri nano boyutlu CaO ve mikron boyutlu Co_3O_4 'ten sentezlenen örnekten elde edilmiştir. $1000\text{ }^\circ\text{K}$ 'de $0,21$ ZT değeri ölçülmüştür. Katı-hal sinterlemedeki öğütme ve hazırlık işlemlerini içeren çalışmalarda Liou vd. 12 saat, Parasoetsopha vd. 2014'te 20 saat ve Altın vd. 2014'te 16 saatlik sürelerle ulaşırken, sinterlemede 36 saatlere kadar çıkmıştır (Boyle vd., 2015; Nozariasbmarz vd., 2013; Snyder ve Toberer, 2008). Ayrıca tüm bu üretim süreçlerinde öğütme ve kristalizasyon kontrolü zorluğu bulunmaktadır. Bunun yanısıra literatürde sinterlemede tane büyümesinin önemli olduğu bunun ürünün termoelektrik özelliklerini etkilediği belirtilmektedir. Bu açıdan öğütme ve sinterlemenin termoelektrik malzeme üretiminde önemli bir etken olduğu belirlenmiştir (Maha vd., 2013).

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerin üretilmesinde birçok çalışmada katı hal sinterlemesi tercih edilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan birçok çalışmada başlangıç hammaddeleri CaCO_3 , Co_2O_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vb. malzemeler olmakla beraber, uzun sürelerde tekrar eden ön kalsinasyon işlemine tabii tutulmaktadır. Daha sonra kalsine tozlar şekillendirilerek çok uzun süreler de sinterlenmektedir (Prasoetsopha vd., 2014; Snyder ve Toberer, 2008).

Kullanılan elementler ve geliştirdikleri özellikler açısından literatür incelendiğinde Ou vd. (2012) yaptıkları çalışmada $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Co}_4\text{Cu}_y\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{La}$) kristal yapısında Na ve La katkılarını denemişlerdir. Sol-Jel yöntemiyle ürettikleri tozu spark plazma ile sinterlemişlerdir. Cu ve La katkısının elektrik iletkenliği arttırdığı Seebeck katsayısını az bir değerde azalttığını, Cu ve Na ilavesinin ise elektrik iletkenliği ve Seebeck katsayısının hafif bir oranda azalttığını bulmuşlardır (Ou vd., 2012; Music vd., 2015).

Fergus ve arkadaşları (2012) termoelektrik malzemelerde oksit malzemelerin kullanımı üzerine araştırmasında oksit termoelektrik malzemelerde son çalışmaların, p-tipi tabakalı kobaltitler ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Na_xCoO_2 , LaCoO_3 , LaCuO_4 , CuAlO_2), n-tipinde ise SrTiO_3 , CaMnO_3 , ZnO oksitleri temel yapı alınarak farklı katkı atomu ilaveleri yapıldığını termoelektrik özelliklerde etkilerinin araştırıldığını belirtmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısında ZT değeri üzerinde en büyük etkinin Ag katkılanmasıyla olduğu belirtilmiştir. Cu katkısının Co yerine geçtiğinde elektrik iletkenliğini artırdığı ancak Seebeck katsayısını azalttığı belirtilmiştir. Lantanit grubundaki elementlerin Nd, Eu, Ho, Dy, Er, Yb ve Lu katkısının ise termoelektrik özellikleri geliştirmediği fakat elektrik iletkenliğini azalttığı belirtilmiştir. Na ilavesinin ise iletkenliği artırdığı ancak Seebeck katsayısının artışının çok düşük olduğu fakat Mn ilave edilmesiyle Seebeck katsayısının arttırılabileceği belirlenmiştir. Na ile beraber Nd ilavesinin kristalin termoelektrik özelliklerini geliştirdiği, termal iletkenliği azalttığı, K katkısında Na gibi elektriksel iletkenliği artırdığı fakat Seebeck katsayısında çok daha az artış sağladığı, termal iletkenliği artırdığı belirlenmiştir. Ba ilavesi elektrik iletkenliğinde ve termoelektrik özelliklerinde azalma etkisi yapmıştır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısında Eu^{+3} , Nd^{+3} , Bi^{+3} , Y, Yb, Gd katkılanması etkili bir şekilde termoelektrik özelliği geliştirmektedir (Aydoğan, 2011; Leigny vd., 2000).

Na_xCoO_2 tabakalı yapılarında Na_x olarak verilmesi Na içeriğinin artışıyla veya azalmasıyla yapının özelliklerinin farklılık göstermesidir. Na_xCoO_2 yapısının elektriksel iletkenliği $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısından daha yüksektir. Aynı zamanda Na_xCoO_2 'ye göre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısı termoelektrik modüllerde daha iyi kararlılığa sahiptir.

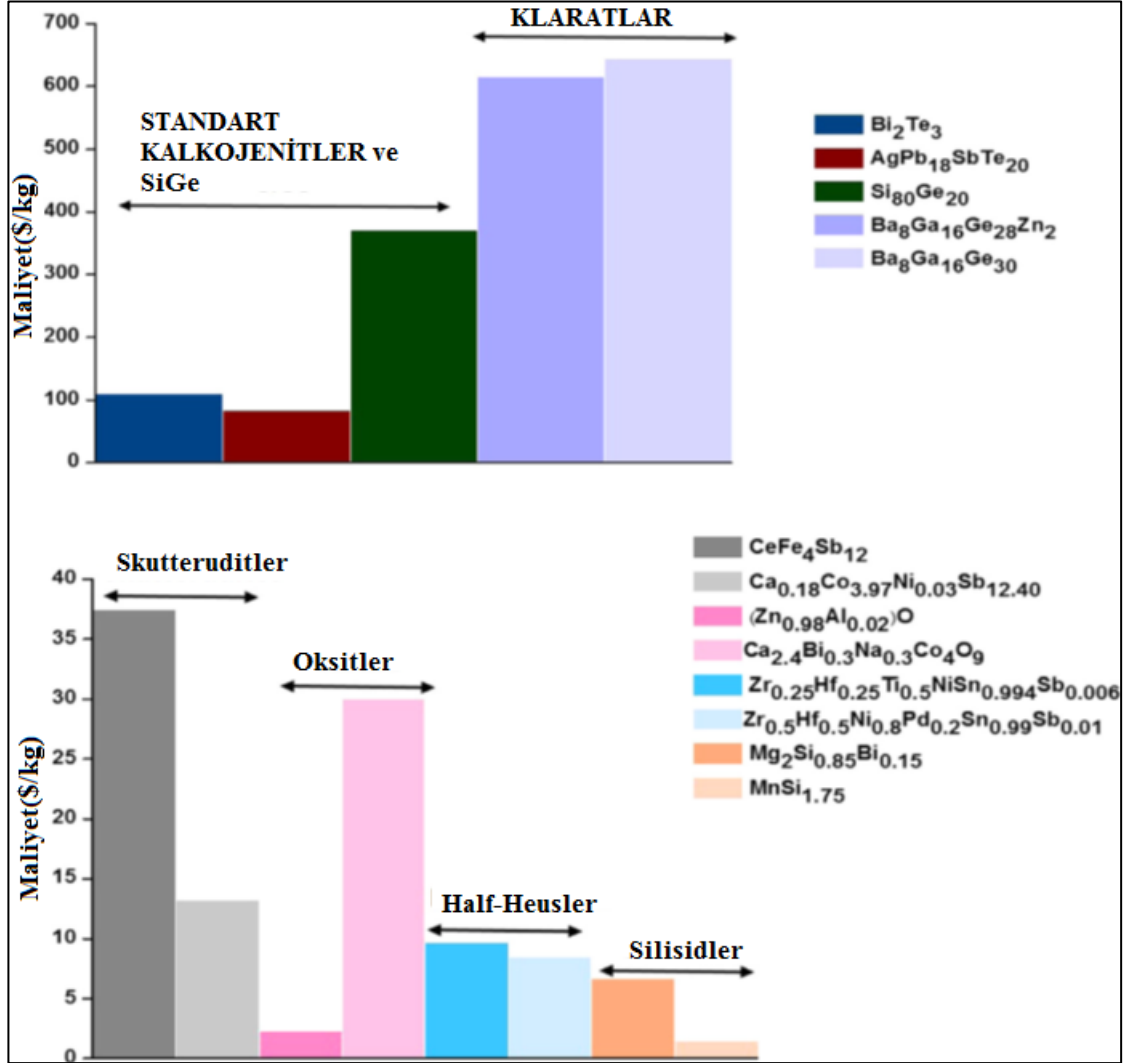
Pinitsoontorn vd. (2010), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının termoelektrik özelliğinin geliştirilmesinde katkı atomlarının etkili olduğunu ve Ca yerine Na, Bi, Y, Sr, Ag, nadir toprak elementleri veya Co yerine Mn, Fe, Cu katkılarının katkılандığını belirtmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ yapısında ($X=0,05$ ve $0,1$) Mn, Fe ve Cu katkılarının Co yerine geçmesi halinde ZT değerinin arttığını ve en büyük ZT değerinin $0,4$ ile 1000°K 'de olduğunu belirtmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısına Cr, Fe, Ni, Cu ve Zn katkısını sol-jel yöntemiyle hazırlayarak manyetik özelliklerini incelemişler ve manyetik davranış üzerinde bu katkılarının etkisi olmadığını tespit etmişlerdir.

Pei vd. (2008) $\text{Ca}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_{9-x}\text{S}$ kristalini sol-jelle üretmiş ve sıcak presleme yapmışlardır. Nd katkısının elektrik ve termal iletkenliği azalttığı Seebeck katsayısını arttırdığı belirlenmiştir. Nd ve Na katkısının yer alan atom olarak bulunmasının termal iletkenliği azalttığını ve 1073°K 'de ZT değerinin $0,29$ olduğunu belirlemişlerdir (Agilandeswari ve Kumar, 2014; Taylor vd., 2014).

Li vd. (2001) çalışmalarında $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-x}\text{S}$ yapısında Ca ve Sr oranlarını değiştirerek termoelektrik özellikleri değiştirmişlerdir. Noudem vd.(2008) yaptıkları çalışmada $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ malzemelerini bulk ve köpük malzeme gibi üreterek termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Açık porların kafes titreşimlerinde oluşan fonon dalgalarını etkilediği ve termal iletkenliği azaltarak termoelektrik verimi arttırabileceği ancak porların yeterince küçük olması halinde daha başarılı olacağını belirtmişlerdir. Bir diğer kristal yapı ise CaMnO_3 n-tipi termoelektrik malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu yapıya La, Dy katkılama ile hem elektriksel iletkenlik hemde termoelektrik özellikler gelişmektedir. Bu yapıya lantanitlerin katkılanması ile ZT değerinin belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Chen v.d (2012) USA'da her yıl 3000TW atık ısı enerjisi oluştuğunu bununla 1,72 milyar varil petrole eşit olduğunu belirtmekte ve devasa rakamlara eşit olduğunu söylemektedir. Bu enerji dönüşümünün çözümünde termoelektrik malzemeler olduğunu belirtmiştir. 2012 itibariyle termoelektrik malzemelerde henüz $\text{ZT} \geq 3$ 'e ulaşılmamıştır. En yüksek ZT değeri Pb, Te, Se, Bi, Sb, Ag element karışımları ile hazırlanan malzemelerde $\sim 2,2$ olmuştur (Pinitsoontorn vd., 2010; Nong vd., 2011).

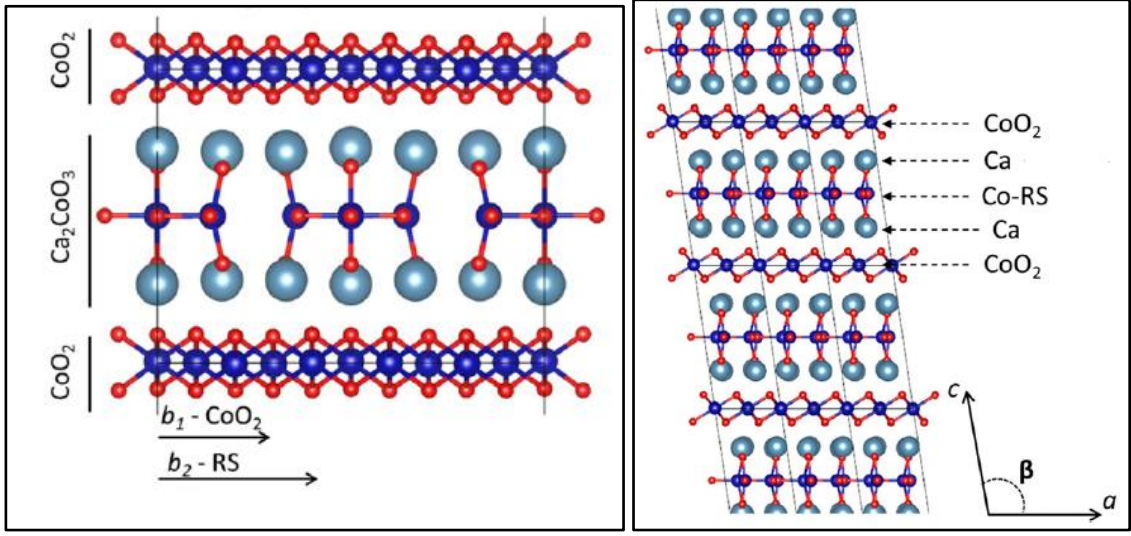
LeBlanc (2014) yaptığı çalışmada termoelektrik malzemelerin maliyetlerini analiz ederek karşılaştırmıştır. Buna göre en ucuz üretim maliyetinin oksit termoelektriklerde olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda LeBlanc Termoelektrik malzemeler daha iyi hale geldikçe pazarının 5 Milyon \$, Dünya pazarında ise 50 Milyon \$'lık bir pazarı olacağını öngörmektedir.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ türü yapılar CdI_2 ve CoO_2 tipte iki tabakadan meydana gelmektedir. Bu uyumsuz tabakalardan oluşan kobalt oksit yapıları termal ve elektriksel olarak farklı özellikler sergilemektedir. Bu nedenle klaratlar, skutterudit yapılar ve antimonun yanı sıra bu yapılar üzerine yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Şekil 2.13'de bu çalışmalarla ilgili gelişmeler gösterilmektedir (Fitriani vd., 2016).



Şekil 2.13. Farklı termoelektrik malzemelerin başlangıç yapılarına göre maliyet grafiği, (Fitriani, 2016).

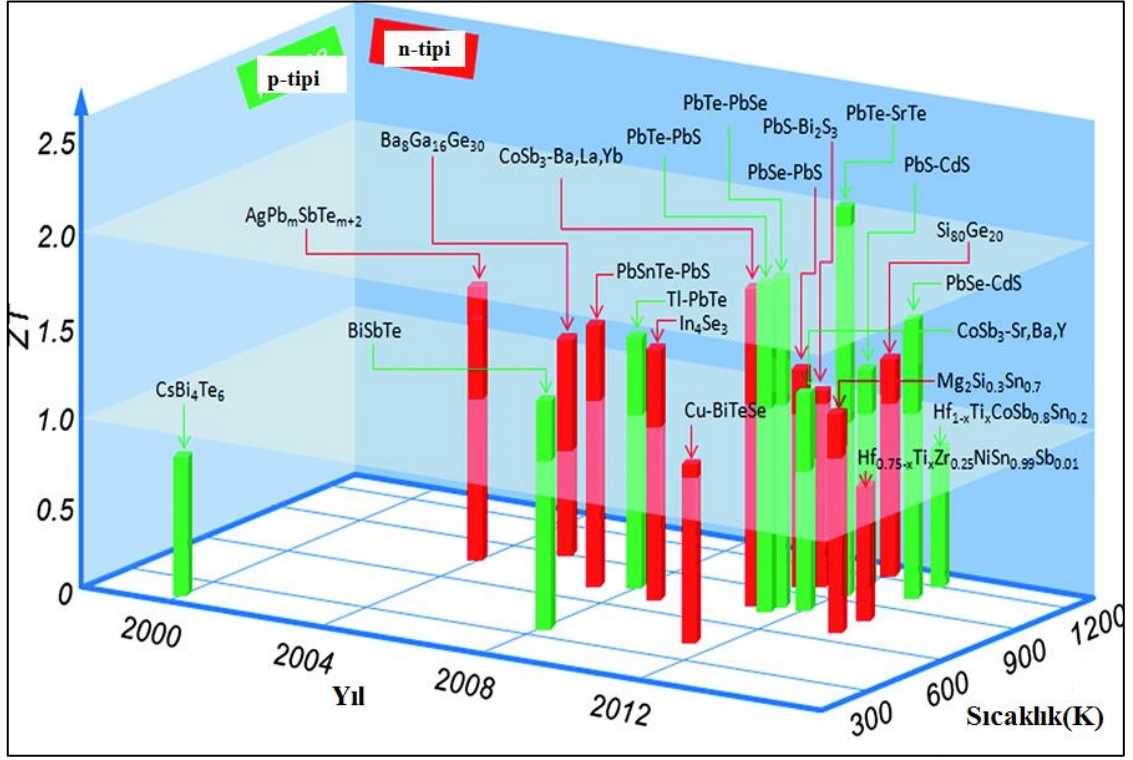
Şekil 2.14’de gösterilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının Baran ve arkadaşları 1000 °K’e kadar kimyasal olarak etkilenmeyen ve 300 °K’de yüksek termoelektrik performans gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kafes parametrelerinde c-ekseni yönünde meydana gelen değişim malzemenin özelliklerinin değişmesinin nedeni olarak açıklanmıştır. Bu iki tabakanın kafes parametrelerinden b-ekseni ile oluşturduğu altın oran (~1.618) yakalandığında c-ekseni yönünde istenilen yığılmanın meydana geldiğini belirlemişlerdir (Baran vd., 2015).



Şekil 2.14. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısı (Baran vd., 2015).

Bu iki monoklinik hücrede kayatuzu tabakası yapısında olan Ca_2CoO_3 yalıtkandır ve farklı yönlerde farklı elektriksel özellikler gösteren önemli bir kristal yapıdır. Bu yapı; sıcaklık, tane boyu, sinterleme, manyetik değişimler ve katyon katkısı gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bu etkiler termoelektrik özelliklerin değişmesine neden olmaktadır. Değişen özelliklerden faydalanılarak bu malzemelerin termoelektrik değerleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Katı-hal sinterleme ile üretimde Altın vd. 2014'te $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ile yapılan çalışmada malzemenin 50-300 °K arasında paramanyetik, 20 °K altında ferromanyetik özellik gösterdiğini ve 0,5'lik bor katkısının direnci arttırdığı sonucunu elde etmişlerdir.

2014 yılına kadar pek çok araştırmacının çalıştığı termoelektrik malzemeler ve bu malzemelerin göstermiş olduğu performansı p-tipi ve n-tipi malzemeler açısından değerlendiren Zhao ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada elde ettikleri verileri gösteren grafik Şekil 2.15'te verilmiştir. Yaptıkları çalışmaya göre 2000-2012 yılları arasında çalışılan malzemeler ve termoelektrik performansları üzerine gelişmeleri belirtmişlerdir.



Şekil 2.15. Yüksek performans termoelektrikler ve sıcaklığa ve yıllara göre ZT değerlerinde elde edilen değişim (Zhao, 2014).

Termoelektrik malzemelerin veriminin uygulanan sıcaklık ve malzeme tipine göre istatistiksel değerlerinin 2013 yıllarına kadar ele alındığı bir başka çalışmada p ve n tipi yarıiletken malzemeler Zhao vd. tarafından incelenmiştir. Şekil 2.15'deki veriler incelendiğinde en yüksek ZT değerinin p-tipi malzemelerle elde edildiği görülmektedir.

Ayrıca Fitriani vd.'nin ele aldığı literatür çalışmalarıyla kıyaslandığında zehirli ve düşük sıcaklık malzemelerine alternatif malzemelerle uygulanan çalışmaların her geçen gün arttığı görülmektedir. Bu veriler göstermektedir ki termoelektriklerin daha düşük maliyetli ve her ortamda yüksek verimle çalışabileceği yapıların önümüzdeki yıllarda enerji sektörü içindeki yeri artacaktır. Bu da temiz ve yenilenebilir kaynaklara ulaşımı daha kolay ve elde edilebilir maliyetlere çekecektir.

3. MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan hammaddeler nanometrik tane boyutunda ve ayrıca mikron tane boyutunda olmak üzere iki farklı tane boyutunda kullanılmıştır. Hammaddelerin tane boyutuna göre sinterleme ve faz oluşumu etkisinin belirlenmesi yanında oksit olarak ve doğrudan doğal kalsiyum kaynağı olan kalsit (CaCO_3) kullanılarak faz oluşumuna etkisi araştırılması için iki farklı formda kullanılmıştır. Çalışmalarda farklı tane boyutu ve farklı kristal formda kullanılan hammaddelerle hazırlanan başlangıç karışımlara göre dört aşamada deneysel çalışmalar yapılmıştır. Termoelektrik özellikte stokiometrik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısı oluşturmak amacıyla kullanılan hammaddelerde oksit formda CaO , Co_3O_4 ve doğal olarak ise kalsit (CaCO_3) tercih edilmiştir.

Birinci aşamada nano tane boyutlu hammaddeler kullanılarak stokiometrik karışım hazırlanmış ve NT1 olarak isimlendirilmiştir. İkinci aşamada mikron altı boyutlarda birinci aşamada kullanılan hammaddelere göre biraz daha büyük tane boyut dağılımında hammaddelerle karışım hazırlanmış ve NT2 olarak kodlanmıştır. Üçüncü aşamada hammadde olarak CaO yerine doğal olan kalsit (CaCO_3) kullanılarak stokiometrik reçete hazırlanarak NT3 kodlaması yapılmıştır. Son aşamada ikinci aşamada kullanılan CaO ve Co_3O_4 kullanılmış ancak diğerlerinden farkı ise kobalt (Co_3O_4) oranının % 5-6 oranında artırılarak stokiometriden sapma yapılarak ayrı olarak kobalt oksit oranı artırılmıştır. Bu son aşamada hazırlanan karışım NT4 olarak kodlanmıştır. Hazırlanan stokiometrik karışımların hazırlanma aşamalarında ve çalışmalarda izlenen yöntem ve kullanılan cihaz, ekipmanlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Deneysel çalışmalarda yapılan analizler aşağıda sırasıyla yazılarak açıklanmıştır.

1. Kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu
2. Karışım hazırlanması ve karakterizasyonu
3. Isıl işlemler (katı hal sinterleme)
4. Termal analizler(TG/DTA, TMA, STA, DSC)
5. Sıcaklık XRD Uygulaması, Faz Analizleri (XRD), Tane Boyut Analizleri ve Presleme
6. Mikroyapı Analizleri (SEM/Scanning ElectronMicroscope/Taramalı Elektron Mikroskobu)
7. Termoelektrik özellikler LFA(Laser Flash Analysis), Dörtlü Prob., PPMS (Physical Properties Measurement System/Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi), örneklerin absorpsiyon spektrumu (UV Spektrofotometre (Absorbance/Wavelength))
8. Renk Ölçümleri ($L^* a^* b^*$) yapılarak elde edilen analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

3.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Hammadde ve numunelerin içerdiği oksit oranlarının belirlenmesi için kimyasal analizleri XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PANalytical Marka AXIOS Model XRF cihazı kullanarak malzemelerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Şekil 3.1’de DPÜ İLTEM Laboratuvarlarında yer alan ve çalışmada kullanılan XRF cihazının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1. PANalytical - AXIOS XRF cihazı.

Çalışmanın ilk aşamasında kullanılan CaO ve kobalt oksit nanometrik tane boyutunda ve % 99,9 saflıktadır. Sonraki aşamalarda daha kolay temin edilebilen ve seramik sektöründe kullanılan ucuz Co_3O_4 ve kalsit (CaCO_3) kullanılarak düşük maliyetli üretim tercih edilmiştir. Ucuz hammaddeler kullanılarak daha düşük maliyetlerde hammadde kullanımıyla nihai termoelektrik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzeme üretiminde maliyetleri düşürmek hedeflenmiştir. Nano boyutta kullanılan kobalt oksit ve kalsiyum oksit tozların 10-20 gr fiyatları ~2000-3000 TL iken sektörde kullanılan Co_3O_4 ’in fiyatı 1kg’ı ~800-1000 TL arasında değişmektedir. Çalışmalarda kullanılan mikrozine kalsit (CaCO_3)’in ton fiyatı ~150-200 TL’dir. 100gr.’lık bir reçete için düşünürsek fırın maliyetleri dahil olarak nano tozlara kıyasla ~20 kat daha düşük maliyet sağlanmaktadır.

Porselen sektöründe kullanılan ve kalsine edilmemiş kalsitin içerdiği oksit oranı bileşimini tespit etmek amacıyla XRF analizi uygulanmıştır. Çizelge 3.1’de kalsitin XRF analiz sonuçları ağırlıkça yüzde bileşimlerine göre verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kalsinasyon öncesi kalsitin XRF analiz sonucu.

Oksit	Ağırlıkça Oranı (%)
SiO ₂	0,48
CaO	54,98
Fe ₂ O ₃	0,11
ZnO	0,01
ZrO ₂	0,01
A.Z.	44,41

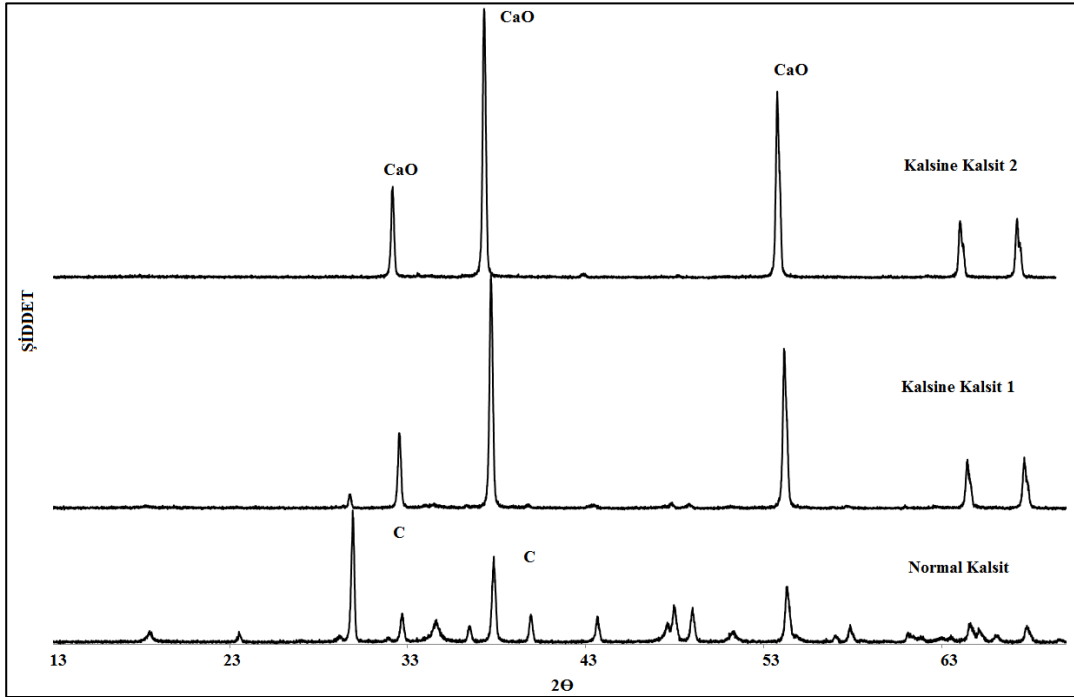
Kalsit (CaCO₃) kalsine edilerek çalışmalarda CaO kaynağı olarak kullanılmıştır. Örneklerin mineralojik içeriğinin belirlenmesi için yapılan XRD analizinde kullanılan cihaz Şekil. 3.2’de verilmiştir. Faz analizleri Rigaku marka Miniflex model XRD cihazıyla 30 KV ve 15 mA’da Cu K α X-ışını kaynağı kullanılarak analiz edilmiştir. XRD verilerinin mineralojik ve faz analizleri için irdelenmesinde cihazla birlikte kullanılan JADE 6 yazılımı ile PDF (toz difraksiyon dosyası) veri tabanlarının taranmasıyla inceleme yapılmıştır.



Şekil 3.2. Rigaku Miniflex marka XRD cihazı.

Kalsite uygulanan termal analizle belirlenen dönüşüm noktasının bitiş sıcaklığı 900 °C’de olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta kalsine edilmiştir. 900 °C sıcaklıkta yapılan kalsinasyon sonrası elde edilen kalsine kalsitin XRF analizi yapılmış ve CaO oranı ~% 55 olarak belirlenmiştir. Kalsine edilen örneğin faz analizi yapıldığında çok az kalsit kaldığı belirlenmiştir.

Tekrar kalsinasyon işlemine tutularak faz analizinde CaO faz oluşumu sağlanmıştır. Kalsitin saf CaO fazı oluşumu için iki defa kalsine edilmesiyle elde edilen faz paternlerini gösteren Şekil 3.3'te XRD paternleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Kalsine ve normal kalsitin XRD paternleri.

İkinci aşama reçete çalışmalarında kullanılan kobalt oksitin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Kobalt kaynağı olarak kullanılan hammadde % 99 üzerinde Co_3O_4 içermektedir. Birinci aşamada kullanılan kobalt kaynağı hammaddeden farkı tane boyutu ve kobalt kaynağı olarak CoO_2 bileşeni yerine Co_3O_4 'ün tercih edilmesidir.

Çizelge 3.2. Co_3O_4 'e ait XRF analiz sonucu.

Oksit	Ağırlıkça Oranı (%)
Co_3O_4	99,44
SiO_2	0,31
SO_3	0,08
MgO	0,057
Al_2O_3	0,053
Fe_2O_3	0,033
Na_2O	0,027

Kullanılan hammaddelerin tane boyutlarının belirlenmesinde Malvern marka Mastersizer 3000 model tane boyu analiz cihazı kullanılmıştır. Kalsit ve kobalt oksitin tane boyut dağılımı Çizelge 3.3'te verilmiştir. Kalsitin % 90'ının ~60 µm ve kobalt oksitin tane boyutunun % 90'ının 10 µm altında olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.3. Kalsit ve kobalt oksitin tane boyu analizi.

	D 10(µm)	D 75(µm)	D 90(µm)
Kobalt	0,726	4,114	5,918
Kalsit	1,103	7,425	10,124

Hammaddelerin kimyasal, mineralojik analizleri ile tane boyut dağılımları tespit edildikten sonra stokiometrik karışım hazırlanması ve hazırlanan karışımların şekillendirilmesi çalışmaları yapılmıştır.

3.2. Karışım Hazırlama ve Karakterizasyon

Termoelektrik özellikte $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristalleri oluşturmak amacıyla birçok farklı hammadde ve hazırlama yöntemleri kullanılabilmektedir. Literatürde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ üzerine yapılan çalışmalarda 2008 yılında Liou ve arkadaşlarının $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısını elde etmek için başlangıç malzemeleri olarak CaCO_3 , $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, CuO ve Al_2O_3 'ü kullanarak sitokiyometrik bir karışım hazırladığı görülürken, Baran ve arkadaşları 2015'te CaCO_3 ve Co_3O_4 'ü kullanmış, Wong ve arkadaşları 2011'de CaCO_3 , Co_3O_4 ve ZnO 'in termoelektrik özellikler ve faz oluşumları üzerine etkilerini incelemiştir (Zhao vd., 2014; Wu vd., 2012).

Güneş ve Özenbaş'ın 2015'te $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Delorme ve arkadaşlarının 2015'te CaCO_3 ve Co_3O_4 'ü, Demirel ve arkadaşlarının 2015'te CaCO_3 , CoO , Sb_2O_3 ve B_2O_3 'ü kullandıkları belirlenmiştir. Bunun yanında farklı malzemelerle farklı üretim yöntemleri kullanılan pek çok çalışmada literatürde yerini almıştır. Ve bu çalışmaların dışında değişen üretim parametreleriyle farklı özellikler elde edilmiş ve yeni çalışmalarla bu özellikler iyileştirilmeye devam etmektedir (Bhaskar vd., 2015; Dikwa vd., 2014; Liou vd., 2008).

2015 yılında Contantinescu ve arkadaşları CaCO_3 , Co_2O_3 ve Mn_2O_3 'i, Noudem 2008'de Co_3O_4 ve CaCO_3 'i, Delorme ve arkadaşları 2012'de yaptıkları çalışmada CaCO_3 ve CaO nanotozlar ile Co_3O_4 ve Co_3O_4 nanotozları başlangıç malzemeleri olarak kullanarak sitokiyometrik olarak hesaplamalarla başlangıç reçetelerini oluşturmuşlardır (Bhaskar vd., 2015. Delorme vd., 2015. Wong vd., 2011). Ayrıca literatürde oksit bazlı seramik malzemelerin daha

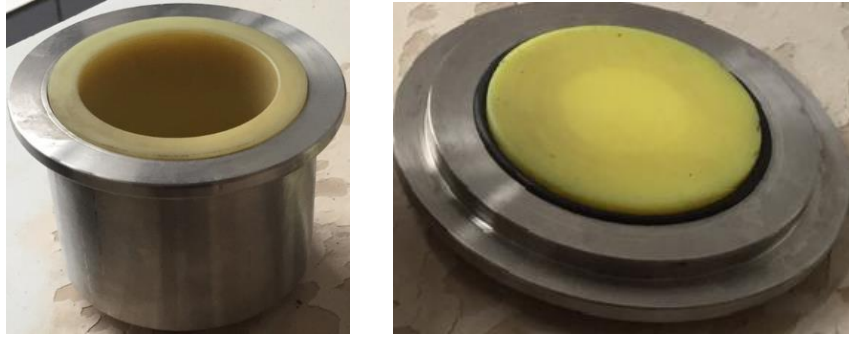
yüksek sıcaklıklarda daha kararlı davrandığı için tercih edilmesinin sanayide daha geniş kullanım alanı sağladığı belirlenmiştir. Bu tespiti dayanarak 700-900 °C'ler arasında çalışılan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının farklı üretim şartları ve malzemelerle daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasında hazırlanan reçeteler de kullanılan hammaddelerin önemli olduğunu göstermektedir (Mei vd., 2012; Madre vd., 2016).

Bu aşamada başlangıç reçetesinin hazırlanması öncesinde üretim şartlarının nasıl olması gerektiğinin belirlenmesi amacıyla literatür araştırması yapılmıştır. Bu doğrultuda Samson ve arkadaşları 2011'de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ üretiminde bilyalı değirmende öğütme yaparken, Tian ve arkadaşları 2014'te $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ yapısını çalışırken zirkonya bilya ve porselen kavanoz kullanarak istenilen tane boyutuna ulaştıkları görülmüştür. Kenfaui ve arkadaşları (2015) agat bilyeli öğütücü ortam kullanmışlardır. Delorme ve ekibi ise (2015) agat öğütme ortamında başlangıç malzemelerini hazırlamışlardır. Constantinescu ve arkadaşları (2015) bilyalı öğütlemeyle hazırladıkları başlangıç karışımını etüvde kuruttuktan sonra elle öğütme yapmışlardır.

Tüm bu çalışmalar ışığında bu çalışma sırasında kullanılacak malzemeler ve öğütme ortamları tespit edilerek zirkonya bilya ile gezegensel değirmende öğütme yapılarak sonrasında karışım etüvde kurutulmuş ve agat havanda elle topaklanmanın dağıtılması işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme ortamı kullanımı için gezegensel değirmen ve zirkonya bilya seçilmesinin nedeni literatürde yapılan çalışmalarda daha küçük tane boyutuna inilebilmesinde olumlu sonuçlar alınmasıdır. Öğütme ortamı olarak kullanılan gezegensel değirmen RETSCH marka PM 200 model öğütücüdür. Şekil 3.4'te öğütme işleminde kullanılan gezegensel hareketli cihaz ve Şekil 3.5'te öğütmede kullanılan kestamit metal kavanoz görünümü verilmiştir.



Şekil 3.4. Gezegensel değirmen görüntüsü.



Şekil 3.5. Gezegenel değirmen kavanozu.

Öğütme için 25 ml saf su ve zirkonya bilya kullanılarak gezegenel değirmende 400 rpm ile 2 saat 10 dk. beklemeli öğütme yapılmıştır. Öğütme sonrası değirmen saf suyla yıkanarak malzeme boşaltılmış ve tekrar saf suyla yıkanan tepsilere yerleştirilmiştir. 80 °C’de etüvde kurutulan örnekler agat havanda tekrar topaklanmalar öğütme yapılarak dağıtılmıştır.

3.3. Isıl İşlemler (Katı Hal Sinterleme)

Katı hal sinterleme işlemi protherm marka PL1600 model kamara fırında 5 °C/dk’lık ısıtma ve soğutma rejimiyle tepe sıcaklıkta farklı sürelerde bekletme ile yapılmıştır. Örneklerin şekli ve fırına yerleşim düzeni Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. Örneklerin şekli ve fırına yerleşim düzeni.

Sinterleme öncesi ve sonrasında örneklerin ağırlık ve boy, en yükseklikleri Mitutoyo marka dijital elektronik kumpasla ölçülerek bulk yoğunluk hesapları yapılmıştır. Bu aşamadaki yoğunluk ve ebat ölçümleri diğer reçete çalışmalarında da aynı standartta yapılmıştır. Elde edilen örneklerin bulk yoğunluk değerleri hesaplamaları yapılmıştır.

3.4. Termal Analizler (TG/DTA, TMA, STA, DSC)

Termal analiz yöntemleri ile minerallerin bozuşma ve kristallerin oluşma sıcaklıklarının tespit edilmesi sağlanırken camsı faz geçiş sıcaklığı ile ergime sıcaklıkları da belirlenebilmektedir. Bu sayede sinterleme sıcaklığı ve ısı rejimi oluşturulması sağlanarak kristallerin kontrollü olarak çekirdeklenmesi ve büyütülebilmesi de mümkün olmaktadır.

Termal davranış altında malzemenin endotermik ve ekzotermik reaksiyonları ile birlikte değişen ölçüleri de sıcaklığa bağlı ölçülebilmektedir. Bu sayede malzemelerin termal davranışları hakkında bilgiler edinilir ve bileşimlerine ait sonuçlarla malzemenin karakteristik özellikleri hakkında tahminler yapılabilir.

Isının emilimi malzemede faz değişimi meydana getirir. Termal analizle bu belirli kritik sıcaklıklardaki değişim değerleri belirlenir. Eşit zaman aralıklarında malzemenin ısıtılıp soğutulmasıyla elde edilen sıcaklık zaman arasındaki ilişki, soğutma-ısıtma eğrilerinin çizimi ve pişirme aşamasında olabilecek reaksiyonların yorumlanmasıyla uygun sinterleme şartları belirlenebilmektedir.

Çalışmalarda termal analizler kullanılarak fiziksel özelliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenebilmesi ve en iyi fiziksel özellikleri elde edebileceğimiz sıcaklık noktalarını tespit etmek mümkün olmaktadır. Malzemeler önceden tanımlanmış ısıtma veya soğutma programlarına tabi tutularak termal davranışların detaylı tespiti yapılabilmektedir (Speyer, 1994). Termal analiz yöntemleri arasında DTA (Diferansiyel Termal Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), TG (Termogravimetrik Analiz), STA (Simultane Termal Analiz), TMA (Termo Mekanik Analiz) ve dilatometre yer almaktadır.

DTA analiziyle referans madde ve örnek arasındaki sıcaklık artışıyla meydana gelen ısı akışı farklı olmaktadır. Bu farklı ısı akışı ölçülerek örnekte herhangi bir kimyasal reaksiyon veya faz değişimi olup olmadığı tespit edilmektedir. Burada malzemede meydana gelen endotermik ve egzotermik reaksiyonlar çukurlar ve tepciklerle gösterilir. Endotermik reaksiyonlar çukurlarla gösterilirken egzotermik reaksiyonlar oluşan tepe şeklinde piklerle görülmektedir. Endotermik reaksiyon malzemenin ısı aldığını egzotermik reaksiyon ise ısı vererek değişimin olduğunu belirtir.

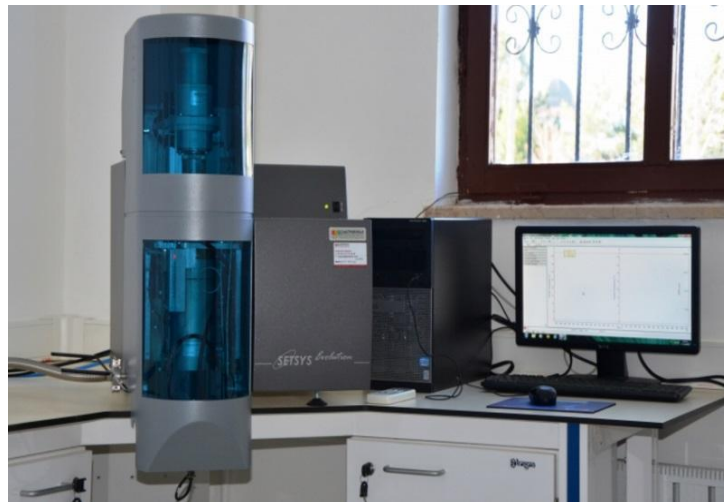
Çalışmada Setaram marka Labsys Evo model cihaz kullanılmıştır. TG-DTA analizleri bünyelere ait öğütülmüş toz numunelerden hazırlanarak termal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için 10 °C/dk'lık ısıtma rejimiyle oksidatif atmosferde oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir. STA ile kontrollü sıcaklık programı ile örnekteki yapısal

değişiminin, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca örneklerin ısı kapasitesi (CP) değerleride elde edilen verilerle hesaplanmıştır. Kullanılan STA Cihazı Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. STA cihazı.

Bir diğer termal analiz yöntemi olarak kullanılan TMA cihazı, kontrollü sıcaklık ve yük uygulanarak örnekteki boyutsal değişiminin, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak belirlenmesinde tercih edilmektedir. Çalışmalarda Setaram marka Setsys Evo model TMA cihazı kullanılmıştır. DPÜ İLTEM laboratuvarlarında bulunan TMA cihazı Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. TMA cihazı.

Termal analizlerin doğruluğunun belirlenmesinde bir diğer STA cihazıda Seramik Araştırma Merkezi'nde (Eskişehir) bulunan Netzsch marka cihazla desteklenmiştir. Hazırlanan bünyelerle ait öğütülmüş toz numunelerin oda sıcaklığından 1200 °C'ye 10 °C/dak.'lık bir hızla oksidatif bir atmosferde ısıtılması Netzsch Marka STA 449 f3 Jupiter model cihazda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan cihaz Netzsch STA görünümü Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Netzsch STA 449 f3 Jupiter TG-DTA cihazı (<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter/>).

Sonuçların birbirini desteklemesi amacıyla kullanılan bir diğer TG-DTA analiz cihazı ise DPÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarlarında yer alan Perkin Elmer Marka TG-DTA cihazıdır. TG-DTA cihaz görüntüsü Şekil 3.10'da verilmiştir. Oksijen ortamında TG-DTA analizi için Perkin Elmer marka cihaz kullanılmıştır. Cihazla 10 °C/dk'lık ısıtma rejimiyle oksidatif atmosferde oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar ısıtma hızında analiz yapılmıştır.



Şekil 3.10. Perkin Elmer TG-DTA cihazı.

3.5. Sıcaklık XRD Uygulaması, Faz Analizleri (XRD), Tane Boyut Analizleri ve Şekillendirme

Mouyane ve arkadaşlarının 2014'te CaMnO_3 termoelektrik malzemeler üzerine yaptığı çalışmada yüksek sıcaklık taramasıyla yapılan HT-XRD analizlerinden yola çıkılarak DPÜ İLTEM Laboratuvarlarında bulunan PANalytical - Empyrean marka XRD ile Anton-Paar Yüksek Sıcaklık Aparatı ile 25-1400 °C' ye kadar yüksek sıcaklık faz analizleri (HT-XRD) yapılmıştır. Faz analizleri toz numuneler üzerinde yapılmıştır. X-ışını difraksiyon cihazında 5-70 dereceler arasında 2 derece/dakika hızla 40 kV ve 30 mA'de Cu $K\alpha$ X-ışını kaynağı ile difraksiyona tabi tutulmuşlardır. Mineralojik ve faz analizleri için XRD verilerinin irdelenmesinde başvurulacak yöntem cihazla birlikte kullanılan JADE yazılımı ile PDF (toz difraksiyon dosyası) veri tabanlarının taranması ile yapılan incelemelerdir. Cihaza ait görüntü Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. PANalytical - Empyrean marka XRD.

Sıcaklık XRD analiziyle malzemenin termal analizlerindeki eğrilerden elde edilen 10 sıcaklık noktasında meydana gelen değişimler ve oluşan farklı fazlar gözlemlenmek istenmiş, bu doğrultuda seçilen sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. En uygun faz gelişim sıcaklığının belirlenmesinde yol gösterici olacağı düşünülerek HT-XRD yapılmış ve elde edilen veriler kıyaslanarak çalışma için ön değerlendirme yapılabilmesine olanak sağlamıştır. Bu çalışma için Panalytical marka XRD ile 5-70°'ler arasında 0,02 ile 0,3°/dk ile Cu K α X-ışını kaynağı kullanılarak difraksiyona tabi tutulmuşlardır. Malzeme soğuduktan sonra son aşamada da oluşan fazın gözlemlenmesi için sıcaklık XRD analizinden sonra soğuyan örneğin de oda sıcaklığındaki XRD analizi yapılmıştır.

NT2 reçetesinde termal analizlerle belirlenen ilk sıcaklık değeri 450 °C en üst sıcaklık değeri ise 1200 °C tespit edilmiştir. Bu örneklerin XRD analizleri SAM(Seramik Araştırma Merkezi)'da yüzey XRD'si Rigaku marka Rint 2200 model X-ışını difraksiyon cihazında 2 θ 5-70° arasında 2°/dk ile 40 kV ve 30 mA'de Cu K α X-ışını kaynağı ile difraksiyona tabi tutularak incelenmiştir.

Elde edilen reçetelere ait tozun tane boyu dağılımı DPÜ İLTEM laboratuvarlarında bulunan Malvern marka Mastersizer 3000 cihazıyla yapılmıştır. Tane boyut ölçüm cihazının görüntüsü Şekil 3.12’de verilmiştir. Tane boyut ölçüm yöntemi kullanılarak hammadde ve karışım tane boyutları belirlenmiş ve ürünlerin tane aralığı değerleri kontrollü olarak çalışılmıştır.



Şekil 3.12. Malvern marka tane boyut dağılımı ölçüm cihazı.

Ayrıca çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda Zetasizer ile nano boyutta analiz yapılmıştır. Zetasizer ile nano boyutta tane dağılım analizi 5nm–5µm aralığında yapılmıştır. Bu işlem için Malvern marka Zetasizer cihazı kullanılmış ve Şekil 3.13’te cihaza ait görüntü verilmiştir.



Şekil 3.13. Malvern marka zetasizer (http://arge.erdogan.edu.tr/merlab/?page_id=265).

Stokiometrik hazırlanan toz karışımlar 15x2 mm boyutunda silindirik pelet şeklinde 4 ton basınçla presleme yapılarak şekillendirilmiştir. Bu basınç değeri tespit edilirken yapılan ön

Çalışmalarda 0,5-1-2-3 ve 4 ton basınçla şekillendirmeler yapılarak numunenin dağılmadan kaldığı ve yüksek bulk yoğunlukta olduğu pres basıncı olarak belirlenmiştir. Her sıcaklık değerinde sinterleme için üçer örnek hazırlanarak örneklerin standart sapmaları göz önüne alınarak çalışılmıştır. Bu şartlar pelet şeklinde hazırlanan tüm örnekler için standart olarak belirlenmiştir. Örnekler 15x2 mm ebatlarında silindirik numuneler elde edilmek üzere özel olarak yaptırılan kalıpla manuel olarak Carver marka hidrolik presle preslenmiştir. Prese ve kullanılan kalıba ait resimler şekil 3.14'te verilmiştir.



şekil 3.14. Pelet örnekler için kullanılan Carver marka hidrolik pres ve kalıplar.

3.6. Mikroyapı Analizleri (SEM/Scanning ElectronMicroscope/Taramalı Elektron Mikroskobu)

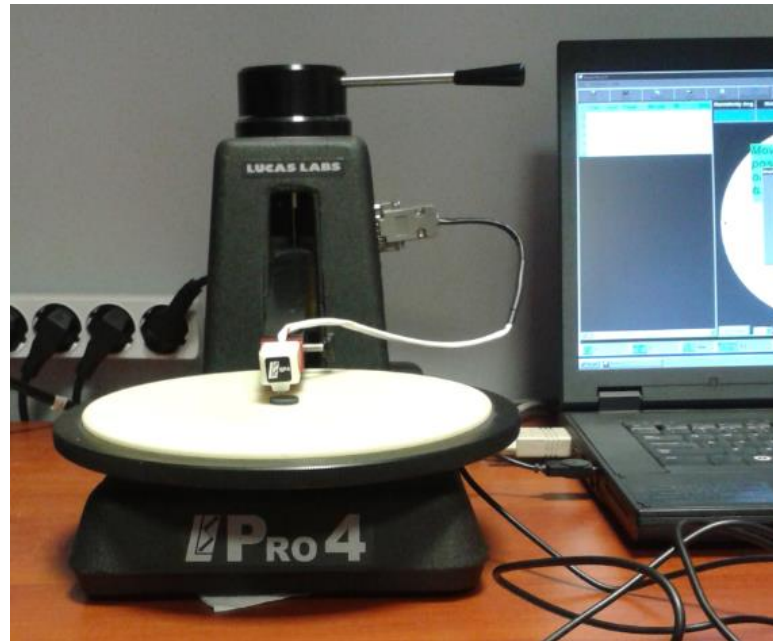
NT2 kodlu örneklerin XRD analizinden sonra mikro yapıları incelenmek üzere SEM (Scanning Electron Microscope) mikroyapı analizi yapılmıştır. Örneklerin BSE (Back Scattered Electron) ve SE (Secondary Electron) görüntüleri çekilmiş aynı zamanda EDX ve mapping çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan mikroskop Zeiss Supra 50 VP ve ZEISS Evo 50EP markadır. şekil 3.15'te SEM cihazlarına ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.15. Soldan sağa ZEISS Supra 50 VP ve ZEISS Evo 50 EP SEM cihazları.

3.7. Termal, Elektriksel ve UV Özelliklerin Ölçümü

NT2 kodlu reçeteye yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirençlerini tespit etmek üzere dörtlü prob testi uygulanmıştır. Kullanılan cihaz Lucas Labs Pro4 marka Model: Pro4-640N cihazıdır. Ayrıca Pro 4 yazılımıyla veriler okunmuştur. Ölçüm sırasında alınan görüntüler ve cihaz görüntüsü Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.16. Lucas Labs Pro4 marka Model: Pro4-640N cihaz görünümü.

NT2 kodlu karışımın termal iletkenlik ve termal difüzyon değerlerinin tespit edilmesinde LFA(Laser Flash Analysis) analizi kullanılmıştır. Kullanılan Netzsch marka LFA 457 Microflash™ model LFA cihazının görüntüsü Şekil 3.17’de verilmiştir. LFA cihazında yapılan analizlerle elde edilen değerler kullanılarak termal iletkenlik ve termal difüzivite hesaplanmaktadır. Bu değerlerin hesaplanmasında kullanılan formüller aşağıda açıklanmıştır.

Termal iletkenlik için;

$$k = \lambda \cdot C_p \cdot d \quad (3.1)$$

formülasyonu kullanılarak hesaplama yapılmaktadır. Bu formülasyonda C_p : ısı kapasitesini, d : yoğunluğu ve λ : termal difüzivite değerini ifade etmektedir (Huang, 2009). Fizik alanında kullanılan ısı iletkenlik ya da termal iletkenlik kavramı bir malzemenin sahip olduğu ısı iletebilme özelliğini tanımlar ve k harfi ile ifade edilir. Termal difüzivite değerinin belirlenmesinde ise ısı kapasitesi ve yoğunluğa bağlı değerlere göre hesaplanır ve formülü;

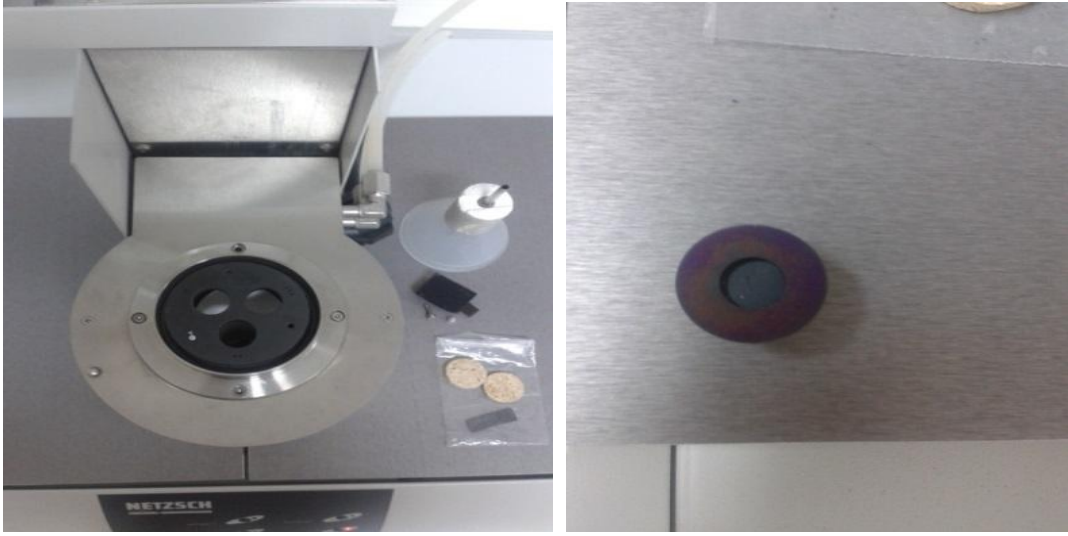
$$\alpha = \frac{k}{d \cdot C_p} \quad (3.2)$$

şeklinde dir. Termal difüzivite değeri bir malzemenin sıcak ve soğuk olan iki ucu arasındaki ısı akışının ölçümüyle ifade edilebilmektedir. Burada k : termal iletkenlik, d : yoğunluk, C_p : ısı kapasitesi ve α : termal difüziviteyi göstermektedir. (https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_diffusivity).



Şekil 3.17. Termal iletkenlik ve termal difüzivite ölçümlerinde kullanılan LFA 457 cihazı.

LFA analizleri 50 °C'den 1000 °C'ye kadar 100 °C'lik artış aralığında ölçümler alınarak yapılmıştır. LFA ile malzemenin termal iletkenlik (Bolt/mK) ve termal difüzyivite (mm^2/sn) değerleri ölçülmüştür. Testler ASTM-E-1461 DIN EN 821, DIN 30905 standartlarına göre yapılmıştır. Numunelerin ölçüm cihazına yerleştirilmesi ve çekim aparatları Şekil 3.18'de verilmiştir. LFA çekimi argon atmosfer ortamında çekilmiştir.



Şekil 3.18. LFA analiz cihazında numune yerleşim yeri ve çekim aparatları.

Manyetik ve ısı özelliklerinin ölçümünde Quantum Design PPMS (Physical Properties Measurement System – Quantum Design) cihazı kullanılmıştır. Bu analiz çalışmalarına bağlı olarak iki farklı cihazla analiz yapılmıştır. Kullanılan cihazlara ait görüntüler Şekil 3.19 ve 3.20'de verilmiştir.

Şekil 3.19'da verilen PPMS (Physical Properties Measurement System – Quantum Design) cihazı 7T'lık alana kadar 1.9K–400K arası; $\pm 0.5\%$ sıcaklık hassasiyetiyle ölçüm yapmaktadır. Sistemin DC (Direct Current /Doğru Akım) duyarlılığı 2.2×10^{-5} emu' dur.

Manyetik özelliklerin ölçümü için Şekil 3.20.'de verilen Quantum Design PPMS cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.20'de verilen ise PPMS 9T cihazıdır. ± 9 tesla aralığında M-H ölçümleri yapılmıştır. Cihazın DC duyarlılığı 2.2×10^{-5} emu'dur.

Çalışmada iki farklı cihazın kullanılması manyetizasyon yapılan cihazın sıcaklık ölçüm aparatlarının çalışmalar esnasında çalışmamasıdır. Bu nedenle çalışmalar iki farklı laboratuvarda tamamlanmıştır.



Şekil 3.19. Quantum Design PPMS 7T cihazı.



Şekil 3.20. Quantum Design PPMS 9T cihazı.

3.8. UV Spektroskop Çalışmaları

Elektromanyetik spektrum ışık enerjisinin Planck sabitindeki radyasyon frekansı ile ilişkilendirilebilmesine olanak sağlar. Bu formüle edildiğinde;

$$\Delta E = h \cdot f \quad (3.3)$$

denklemleriyle hesaplamalar yapılmaktadır. Burada h ; Planck Sabiti f ; x-ışınının frekansı olarak değerlendirilir. Bu frekansa karşılık gelen formül ise;

$$f = c/\lambda \quad (3.4)$$

eşitliğinde verilmiştir. Bu eşitlikte c ; ışığın hızı λ ; ışığın dalga boyunu ifade etmektedir. Buradan

$$\Delta E = h \cdot V = h \cdot c/\lambda \quad (3.5)$$

genel formülüne ulaşılır. Işığın dalga boyunu karakterize etmek için dalga boyu, frekans ve enerji değerlerini ölçmek gerekir. Bu sayede frekans ve enerji değerleriyle dalgaboyu tespit edilir ve buda renk spektrumunda malzemenin hangi bölgeye karşılık geldiğini tespit etmemizi sağlar.

UV spektrum değerleri geçiş metal oksitlerinde yük aktarımıyla meydana gelen değişimin gösterilmesine yardımcı olmak üzere analizler yapılarak elde edilmiş ve elde edilen verilen aşağıdaki hesaplamalardan faydalanılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Absorpsiyon katsayıları (α) arasındaki ilişki bir foton enerjisi ($h\nu$) (dalga'nın enerji hali) olayıdır ve aşağıdaki şekilde formüle edilmektedir.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.6)$$

Tauc ilkesine göre yukarıdaki eşitlik kullanılarak örneklerin optik band aralıklarını hesaplamak mümkündür. Burada verilen değerlerden E_g band aralığını gösterirken n olarak verilen üstel değer geçişin türüne bağlı olarak tespitini sağlamaktadır. Bu değere göre $n=1/2$ ise direk izinli geçiş, 2 ise indirek izinli geçiş $3/2$ ise direk yasaklı geçiş olarak değerlendirilmektedir (Agilandeswari, 2015). Bu eşitlikte yer alan $h\nu$ değerine karşılık olarak $(h\nu)^2$ alınırsa elde edilen grafikten foton enerji eksenindeki eğriden çıkarımla Tauc eşitliğine göre optik band aralığı hesaplamaları yapılabilmektedir. (Tauc vd., 1966; Güngör ve Adriaenssens, 2011).

UV analizleri Shimadzu marka UV–VIS 1200 model spektrofotometreyle yapılmıştır. UV/VIS Spektrofotometre ile yarıiletken malzemelerin optik özelliklerini incelemek için absorbans, geçirgenlik ve yansıma spektrumları alınmakta ve yasak enerji aralıkları belirlenmektedir. Kullanılan cihaza ait görüntü Şekil 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.21. UV analizleri için kullanılan Shimadzu marka UV–VIS 1200.

3.9. Renk Koordinat Değerleri Ölçümleri

Renk ölçümleri için malzemedeki farklılıkları kantitatif olarak tespit edebilen CIE sistemiyle ölçüm yapılmıştır. Örneklerin renk analizleri Konika Minolta 3600d spektrofotometreyle L^* , a^* , b^* değerleri ölçülerek elde edilmiştir. DPÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarlarında yer alan cihaza ait görüntü Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22. Çalışmada kullanılan Konika Minolta 3600d spektrofotometre.

Burada üç boyutlu bir koordinat ekseni olarak tanımlanan sistemde L^* (parlaklık ekseni), a^* (kırmızı-yeşil) ve b^* (sarı-mavi ekseni)’den oluşan üç değer ölçülmüştür. Bunu yapmaktaki amaç Kurt Nassau’nun 1978’deki çalışmasından yola çıkılarak minerallerin ışığın belirli enerjilerini absorplayabilme ya da direk emisyonu maruz bırakma gibi etkin mekanizmalara sahip olduğunun renk değerlerinin rakamsal ölçümüyle gösterilebilmesidir. Bu sayede kullanılan malzemenin yarıiletken olması durumunda gelen ışık enerjisiyle yüksek enerji seviyelerine uyarılan atomların renk değerlerinde neden oldukları değişimin tespit edilebilmesinde yol göstermektedir (Nassau, 2001).

4. SONUÇLAR

4.1. Nanoboyutta Hammadde Kullanılarak Üretilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Termal analiz yöntemi, örneklerin faz dönüşümleri ve kristal oluşum sıcaklıklarının belirlenmesinde önemli bir metottur. Faz oluşum sıcaklıklarının belirlenerek istenen fazın hangi sıcaklıkta oluştuğunun bilinmesi ve o fazın gelişiminde etkili parametrelerin tespiti yapılarak kolayca fazların gelişimi kontrollü olarak sağlanabilmektedir. Nanoboyutta hammaddeler kullanılarak hazırlanan NT1 kodlu karışımın TG-DTA analizi Şekil 4.1’de verilmiştir. Termal analiz sonucu elde edilen DTA/TG eğrilerinden faz dönüşüm sıcaklıkları tespit edilerek bu belirlenen kritik sıcaklıklara göre örneklerin sinterlemesi yapılmıştır. Termal analizle belirlenen kritik sıcaklık noktalarına göre malzemede meydana gelen reaksiyonlara göre faz değişimlerinin tespit edilmesi amacıyla sinterleme işlemi sonrası faz analizleri yapılarak reaksiyonlara göre faz oluşumlarının hangi tür olduğu tespit edilmiştir. Termal analizlere göre kritik sıcaklıkların belirlenerek fazların tespit edilmesinde literatürde termoelektrik malzeme üzerine çalışma yapan Mouyane ve arkadaşlarının sıcaklık XRD’siyle yaptığı çalışmalarda sıcaklığa bağlı olarak elde ettiği fazlar incelenerek çalışmalarda hazırlanan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşum parametrelerinin incelenmesinde temel alınmıştır. Bir diğer termoelektrik malzeme olarak $\text{CaO-Co}_2\text{O}_3$ oksitlerinin sıcaklığa bağlı faz oluşumlarını araştıran Delorme ve ark. 2012 ve 2015’te yaptıkları çalışmalarda bu oksitlerin faz diyagramları üzerine literatürde yapılan en kapsamlı çalışmalardan biri olduğu belirlenmiş ve $\text{CaO-Co}_2\text{O}_3$ oksitlerin sıcaklığa bağlı faz oluşumlarının incelenmesinde ve yorumlanmasında temel çalışma olarak ele alınmıştır. Literatürde bir başka termoelektrik malzeme üzerine yapılan çalışmalarda ise; Smaczynski vd. (2007), Güneş ve Özenbaş (2015) ve Sedmidubsky vd. (2012) termoelektrik malzeme üretmek için hazırlanan karışımın termal analizle belirlenen kritik sıcaklık noktalarında faz oluşumları ve sıcaklığa bağlı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısında meydana gelen değişimler ortaya koyulmuştur. Literatür araştırmaları temel alınarak termoelektrik malzeme üretmek amacıyla termal analizleri yapılan karışımların endotermik ve egzotermik reaksiyon dönüşüm sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda malzemede meydana gelen faz değişimleri ile kütle kayıp oranları tespit edilerek çalışmalarda mümkün olabildiğince saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı elde edilebilmesinde kontrol edilmesi gereken parametrelerin tespiti ve kontrollü kristalizasyonla üretimin sağlanması hedeflenmiştir. Her belirlenen kritik sıcaklığa göre faz değişimi ve gelişimi detaylı araştırılmıştır.

Literatürdeki termal analiz çalışmaları ele alındığında; 736-767 °C’lerde meydana gelen endotermik reaksiyonun CaCO_3 ’in CaO ’e bozunmasının ve daha sonra oluşan CaO fazının Co_3O_4 ile reaksiyona girmesi ve etkileşimiyle bağlantılı olduğu belirlenmiştir (Güneş ve Özenbaş, 2015).

Ancak termoelektrik malzeme üretmek için hazırlanan karışımın hazırlama, üretim şartları ve karışımın tane boyutu ile tane boyutu dağılımı gibi parametrelerin fazların ve reaksiyonların oluşum sıcaklıklarının farklı olmasına neden olmaktadır. Smaczynski ve arkadaşlarının 2007’de kalsiyum kobaltitler üzerine yaptıkları çalışmada belirledikleri reaksiyon parametrelerinin elde edilen üründe değişiklikler meydana getirdiği hatta başlangıç malzemelerinde yer alan Ca:Co oranının bile nihai ürünün kompozisyonunu dolayısıyla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşumunun stokiometrik olmayan yapısını etkileyebileceğini göstermişlerdir. Termoelektrik malzeme üretiminde kullanılmak amacıyla hazırlanan karışımlarda Ca/Co oranının 1,5 ile 0,75 arasında değiştiğini ortaya koyan çalışmaların yanısıra Ca:Co:O=2:2:5 gibi değişen oranlarda hazırlanan karışımlarda elde edilen fazların ve analiz sonuçlarının farklı üretim şartlarında değiştiği ve üretim şartlarına bağlı istenilen fazların elde edilebileceği tespit edilmiştir (Song, 2015).

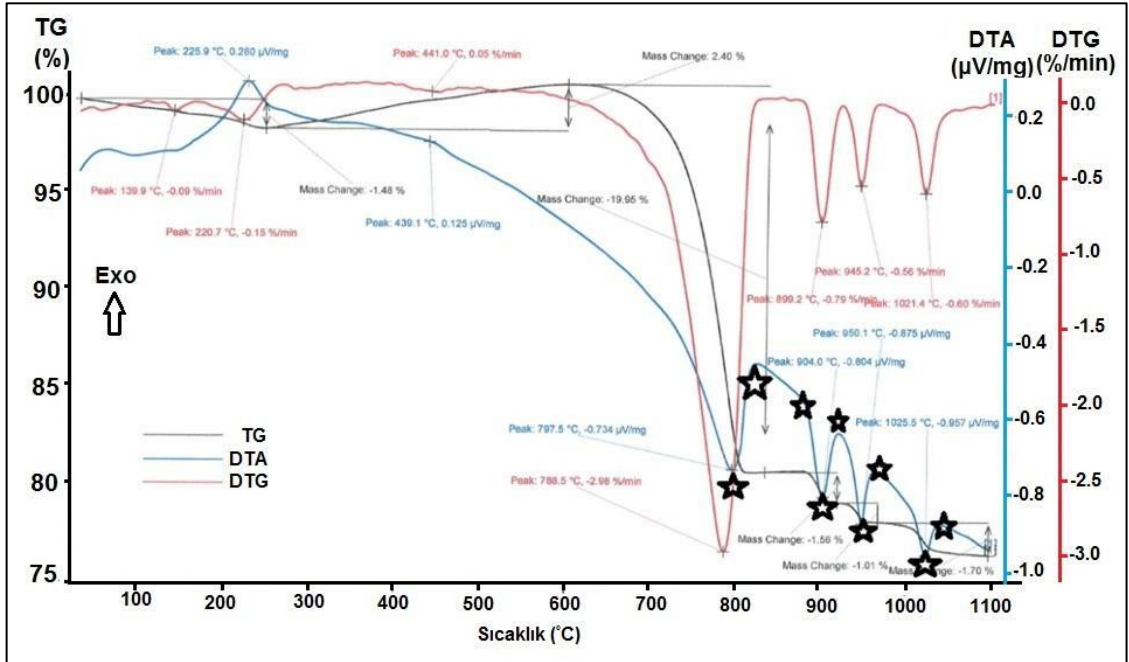
Bu kapsamda, hazırlanan karışımın stokiometrisi ve üretim parametrelerindeki değişim göz önüne alınarak hazırlanan her karışım için termal analiz çalışması yapılarak, faz oluşumları ile kritik sıcaklık noktalarının belirlenmesi ve üretilmek istenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının geliştiği en uygun sıcaklık aralıklarının belirlenmesi amacıyla termal analize göre sıcaklık değerlerinin ortaya koyulması gerektiği tespit edilmiştir. Yapılan literatür çalışmaları sonucu termoelektrik malzeme üretmek için hazırlanan karışımın farklı sıcaklıklarda sinterlenmesinde ortaya çıkacak fazların $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının yanı sıra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Co_3O_4 , CaO , CoO , CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CaCo_2O_4 , Ca_xCoO_2 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, vb. fazlarında diğer fazlar olarak oluşabileceği görülmüştür (Masset vd., 2000; Funahashi vd., 2000; Miyazaki vd., 2000; Schulz ve Töpfer, 2016, Song vd., 2015).

Nanoboyutlu hammaddeler kullanılarak hazırlanan karışımın DTA/TG termal analiz sonucu Şekil 4.1’de işaretlenerek verilmiştir. TG-DTA analizinden elde edilen eğrilerde endotermik ve ekzotermik reaksiyonlara göre kritik sıcaklık noktaları işaretlenmiştir. Bu belirlenen sıcaklıklar endotermik ve ekzotermik olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir. Nanoboyutlu hammaddelerle hazırlanan karışımın DTA analizine göre, yaklaşık 226 °C’de ekzotermik reaksiyon CaO fazının ortamdan aldığı nemle oluşturduğu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fazına dönüşümü ve bu sıcaklıkta tekrar CaO fazının OH- vermesiyle CaO oluşumunu olduğunu TG eğrisinde % 1,48 oranında ağırlık kaybıyla göstermektedir. Bu sıcaklık sonrasında DTA eğrisi yaklaşık 800 °C’ye kadar endotermik reaksiyon eğilimiyle devam etmektedir.

Ancak TG eğrisinde yaklaşık 700 °C’ye kadar bir ağırlık artışı olmuş ve bu sıcaklık sonrası 800 °C’ye yaklaşıldığında ani bir ağırlık kaybı görülmüştür. Ağırlık kazanması ve endotermik reaksiyon bölgesinde olması bu reaksiyonun oksidatif bir işlem olduğunu ve

oksidasyon oluşumu olduğunu göstermektedir. Bu aşamada toplam olarak yaklaşık % 2,40 oranında bir ağırlık artışı olmaktadır. Yaklaşık 800 °C'deki endotermik reaksiyon ve TG eğrisinde yaklaşık % 20 hızla aşağı yönlü olan ağırlık kaybının kullanılan nanoboyutlu CaO oksidin havadaki CO₂ ile birleşerek CaCO₃ fazı oluşumu ve bu oluşan fazdaki CO₃'ün bünyeden ayrılmasıyla oluşan reaksiyonunu göstermektedir. Bu sıcaklık noktası sonrasında üç ve dört kademede oluşan ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar sıcaklığa bağlı faz oluşumları ve bu oluşacak fazların öncesinde enerji alma isteği ile endotermik eğilimde hareketlerinin olduğunu göstermektedir.

Faz oluşumları sırasında oluşan endotermik reaksiyon sırasında TG eğrilerinin aşağı yönlü yani ağırlık kaybı olduğunu göstermesi ve ekzotermik reaksiyon sırasında ise TG eğrisinin sabit bir çizgi oluşturması faz oluşumu sırasında atomik düzenlenmenin tamamlandığını ve endotermik reaksiyon eğilimine geçtiğinde bünyesindeki fazla atomların eksolusyon (kusma) yoluyla uzaklaşmaya başladığını göstermektedir. Buda bu termoelektrik fazların oluşumunda ilginç bir reaksiyon davranışı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu ilginç davranış belirlendikten sonra bu kritik sıcaklıklarda oluşan fazların belirlenmesinin gerektiği görülmüş ve sinterleme aşamasında bu endotermik tepe noktalar ve ekzotermik çukur noktalarının sıcaklıkları belirlenerek buna göre sinterleme işlemleri yapılmıştır.



Şekil 4.1. NT1 Kodlu örneğin TG-DTA sonucu belirlenen dönüşüm sıcaklıkları.

Nanoboyutta hammadde ile hazırlanan karışımın DTA ve TG eğrilerinden elde edilen faz dönüşüm noktalarına göre endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ile bu reaksiyonlara bağlı olarak ağırlık kayıplarının değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre endotermik reaksiyonlarda ağırlık kaybı olduğu ve ekzotermik reaksiyonlarda ağırlık kaybı değişiminin olmadığı belirlenmiştir. Buda göstermiştir ki, CaO-CoO oksitlerinin sıcaklığa bağlı faz gelişiminde yaklaşık 500 ve 700 °C aralığında oksidasyonla ağırlık kazanmıştır. Diğer endotermik reaksiyonlardaki ağırlık kaybı, ekzotermik eğilim bölgelerinde ise TG eğrisinin belirli bir düz yatay olmasının atomik bir düzenleme eğiliminde davranış sergilediğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Değişen sıcaklık değerlerinde oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ve ağırlık kayıpları.

Sıcaklıklar (°C)	Reaksiyon türü		
	Endo/Ekzo	Ağırlık kaybı +%/-%	DTG % Min.
700-800	Endo	-19,95	-2,98
800-830	Ekzo	-4,5	0,79
830-904	Endo	-1,60	-
904-925	Ekzo	-	-
925-950	Endo	-1,01	0,56
950-965	Ekzo	-	-
965-1025	Endo	-1,70	0,60
1025-1040	Ekzo	-	-
1040-1100	Endo	0,09	-

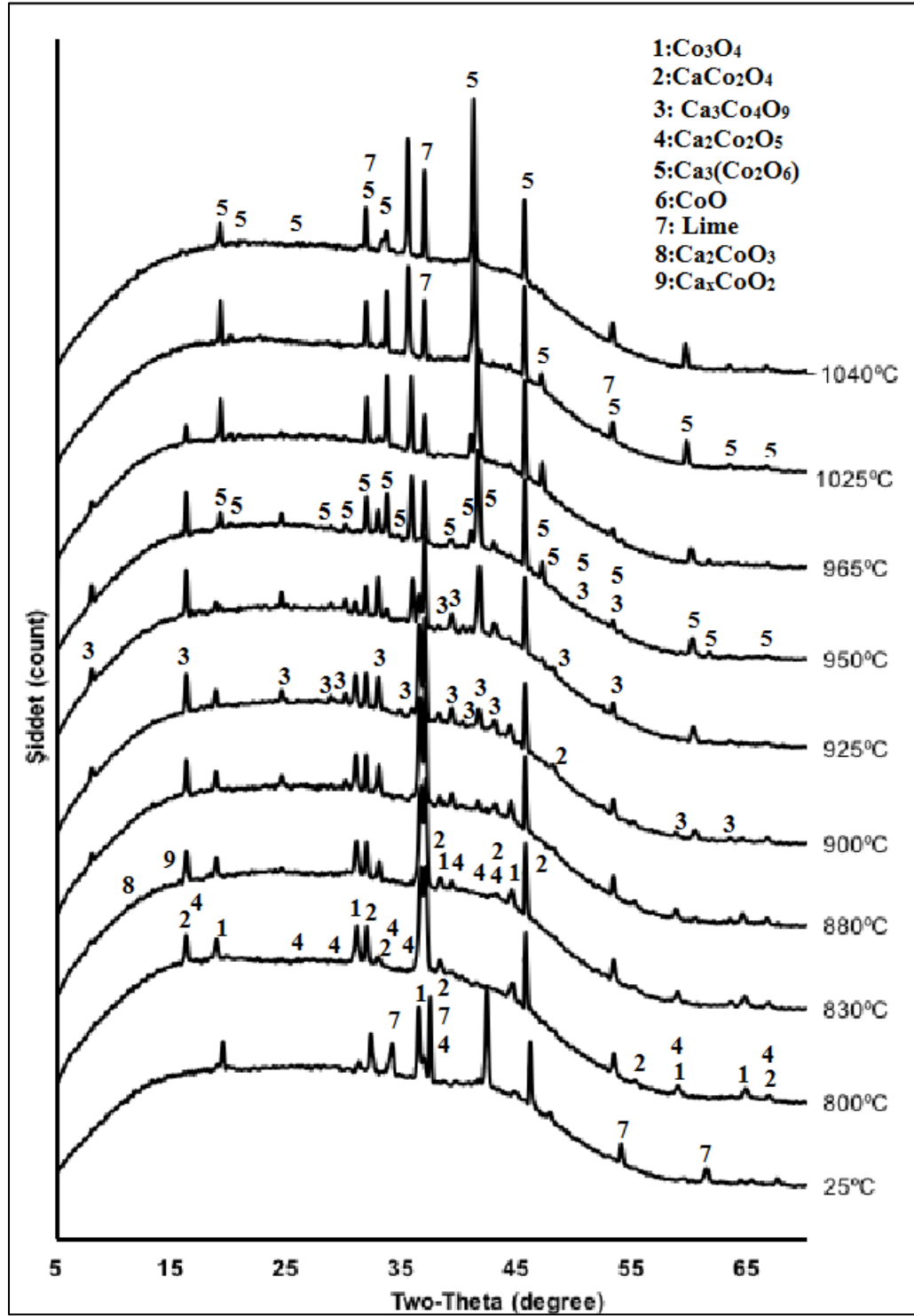
Nanoboyutta hazırlanan NT1 reçetesine uygulanan sıcaklık XRD analizinde hangi sıcaklıklardaki fazların incelenmesi gerektiği termal analizle belirlenmiş ve bu kritik sıcaklıklara bağlı olarak çalışılan 25, 800, 830, 880, 900, 925, 950, 965, 1025 ve 1040 °C’lerde faz analizleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda faz analizi yapılmasının nedeni literatürde karışımların hazırlanması ve üretimine bağlı olarak faz oluşum sıcaklıklarının değişmesi ve genel olarak literatürde tek bir sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılması nedeniyle $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının tek bir sıcaklık noktasındamı oluştuğu yoksa belirli bir sıcaklık aralığında gelişerek kristal yapının modifikasyonlarının olup olmadığının tespit edilmesi gerekliliği görülerek yapılmıştır. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak gelişen diğer fazların nasıl oluştuğu ve bu oluşan fazların dönüşüm yaparak başka bir faza dönüşme davranışı gösterip göstermeyeceğinin tespit edilmesi amacıyla

yapılmıştır. Termal analizle belirlenen kritik sıcaklıkların hangisinde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının tam olarak oluşmaya başladığını ve beraberinde oluşan diğer fazların belirlenmesi ile $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı üzerine etkilerinin olup olmadığının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yapılan literatür araştırması çalışmalarında, saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının elde edilmesinin çok zor olduğu ve bu fazın beraberinde belirli oranlarda başka fazlarında bulunduğu belirlenmiştir. Üretimi ve gelişimi zor olan dar sıcaklık aralığında oluşan fazlar incelendiğinde, farklı sıcaklıklarda oluşan yan fazları ve kritik sıcaklığın istenilen fazın oluşumu ile gelişimi üzerinde etkisi olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan nano boyutlu karışımın oda sıcaklığından $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal analizle belirlenen kritik 10 farklı dönüşüm sıcaklığında oluşan fazları gösteren X-Ray Difraksiyon paternleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Hazırlanan karışımın 1: (Ca_3Co_4), 2: (CaCo_2O_4), 3: ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$), 4: ($\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$), 5: ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$), 6: (CaO), 7: (lime), 8: (Ca_2CoO_3), 9: (Ca_xCoO_2) ve 10: (Calcite) fazlarından oluştuğu ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 ve 4 fazının geliştiği, aynı zamanda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazında çok az oranda gelişmeye başladığı $880\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 ve 4 fazlarının gelişmeye başladığı ve bu 4 nolu fazın $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar gelişmeye devam ettiği bu sıcaklık sonrası azalmaya başladığı ve $1025\text{ }^\circ\text{C}$ sonrasında bu fazın bozularak paternlerinin görülmediği tespit edilmiştir. $950\text{ }^\circ\text{C}$ sonrası bu bozulan fazın yerine 5 nolu fazının piklerinin şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla $880\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 41 derecede pikleri görülmeye başlayan 5 nolu fazının artan sıcaklıkla pik şiddetinde artış göstermiş ve $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 'de baskın faz olarak oluşumuna devam etmiştir. XRD paternlerine göre JADE 6 programı kullanılarak belirlenen fazların faz dosya very numaraları $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ için PDF 23-110 diğer fazlar için PDF 42-1467, PDF 51-1760, PDF 37-1497 verileri olduğu belirlenmiştir (Liou vd, 2008). Termoelektrik malzeme olarak kullanılmak üzere üretilmesine çalışılan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının $830\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gelişmeye başladığı, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de maksimum pik şiddetine ulaştığı ve bu sıcaklık sonrası $965\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azalarak $1025\text{ }^\circ\text{C}$ 'de piklerinin kaybolduğu belirlenmiştir. Buna göre üretilmek istenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının $830\text{ }^\circ\text{C}$ ve $965\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında oluştuğu, maksimum pik şiddetinin ise $950\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının kararlı olarak kalabildiği sıcaklık aralığının $135\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu belirlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak çekilen sıcaklık XRD paternlerine (Şekil 4.2.) göre, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hammadde olarak kullanılan Co_3O_4 ve CaO fazları bulunmaktadır. Wu ve arkadaşları (2012) yaptığı çalışmalarda 2θ 'nın 10° 'lerdeki tümsek oluşumunun camsı kapilariteden meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca 2θ 'nın $6-10^\circ$ 'lerdeki tümsek oluşumunun ise Ca_2CoO_3 bloğundaki ilave modülasyon vektöründen kaynaklanabilmekte olduğu belirlenmiştir. İlk başlangıçta görülen pik hareketinin sıcaklık başlangıç malzemelerinden tepkimeye girmeyenlerden arta kalanların bir yansıması olarak görülebildiği ve 2θ 'nın 19° 'lerdeki pikinin

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ pikine işaret ettiği Contantinescu vd. 2015'te belirlenmiştir (Kwan 2011). NT1 karışımının 25-925 °C sıcaklık aralığında 19° iki teta değerinde Co_3O_4 piki görülürken 950 °C sıcaklıkta bu pikin $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ faz dönüşümünü gösterdiği ve 1025 °C sıcaklığa kadar artan pik şiddetiyle bu fazın geliştiği ancak bu sıcaklık sonrası pik şiddetinde azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Powel'in 2007 yılında yaptığı çalışma temel alındığında 2θ 'nın 25°'lerden sonra özellikle 35°'lerde 965 °C sıcaklıkta $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yapısının oluşumu belirlenmiştir. Contantinescu vd. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yapısının rombohedral birim hücrede olduğunu (# 167, R3cH) ve aynı zamanda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'a ait piklerin incelendiğinde 8(001)/16,5(002)/24-25(003) çift pik/29(111)/30(112) / 31 (211) $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (pikini işaret eder)/33,5-34 arası (004)/35 (113)/37-38 arası (201)(200)/39-40 arası (020) düzlemlerinde olduğunu göstermişlerdir. 2θ 'nın 36°'lerde sistemde bulunan Co_3O_4 'e ait olduğu Prasoetsopha vd. tarafından (2014) yapılan çalışmalarla belirtilmiştir.



Şekil 4.2. Nanoboyutta hazırlanan NT1 karışımın sıcaklık XRD paternleri.

Sıcaklık X-Ray Difraksiyon paternleri kullanılarak JADE 6 programında belirlenen fazların oluşumları ve sıcaklığa bağlı gelişimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Oluşan fazlar ve ağırlıkça oranları.

Sıcaklık (°C)	Oluşan fazlar								
	1: Co ₃ O ₄	2: CaCo ₂ O ₄	3: Ca ₃ Co ₄ O ₉	4: Ca ₂ Co ₂ O ₅	5: Ca ₃ Co ₂ O ₆	6: CoO	7: Lime	8: Ca ₂ CoO ₃	9: Ca _x CoO ₂
25	X	X	-	X	-	-	X	-	-
800	X	X	-	X	-	-	-	-	X
830	X	X	X	X	X	-	-	X	X
880	X	X	X	X	X	-	-	-	-
900	X	X	X	-	X	-	-	-	-
925	-	-	X	X	X	-	-	-	-
950	-	-	X	X	X	-	X	-	-
965	-	-	X	X	X	-	X	-	-
1025	-	-	-	-	X	-	X	-	-
1040	-	-	-	-	X	-	X	-	-

DTA analizine göre belirlenen kritik sıcaklıklarda sıcaklık XRD analizi kullanılarak belirlenen fazlar ve sıcaklığa bağlı olarak gelişen fazların incelemesi sonrasında 1100 °C'ye kadar yapılan DTA analizinde bu sıcaklıkta bir endotermik reaksiyon eğilimi olduğu gözlenmiş ve daha yüksek sıcaklıkta (1100 °C) oluşan fazında belirlenmesi amacıyla DTA analizi yapılmıştır.

Nanoboyutlu hammadde kullanılarak hazırlanan karışımın sıcaklık XRD analizi yapılarak oluşan fazların belirlenmesi ve bu fazların sıcaklığa bağlı olarak gelişimi belirlenerek ortaya koyulmuştur. Bu çalışmanın yapılmasındaki temel amaç olan literatürde yapılan incelemelerde tek bir sıcaklıkta Ca₃Co₄O₉ fazının oluştuğunun belirlenmesi ve bu fazın termoelektrik özelliklerinin tespiti yapılması ancak faz gelişiminin ortaya koyulmaması nedeniyledir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda Ca₃Co₄O₉ fazının tek bir sıcaklıkta oluşmadığı belirli bir sıcaklık aralığında gelişim göstererek belirli sıcaklıkta maksimum oluşum ve bu sıcaklık noktası sonrasında azalma eğilimine girdiği yani bozuşmaya başlayarak başka bir faza dönüşüm gösterdiği belirlenmiştir. Literatürde Ca₃Co₄O₉ fazının gelişiminde 880-1020 °C sıcaklık aralığı tercih edildiği bu sıcaklığın Ca₃Co₄O₉ faz gelişimine uygun olduğu ortaya koyulmuştur. Literatür araştırmalarında Ca₃Co₄O₉ fazının oluşumunda sıcaklığın yanında tane boyutunun da etkin rol oynadığı belirtilmektedir. Buna göre daha küçük boyutta hazırlanan karışımın daha kısa sürede sinterlenmesi ile daha fazla faz oluşumu beklenmektedir. Termoelektrik malzeme olarak Ca₃Co₄O₉ fazının oluşumunda tane boyutunun etkisinin tespit edilmesi amacıyla nanoboyut üzerinde mikronboyutuna yakın hammadde kullanılarak faz oluşumlarının oransal oluşumu ve

sıcaklığa olan etkisinin ortaya koyulması için mikronboyutunda hammadde ile hazırlanan örneklerle çalışmalar devam etmiştir.

4.2. Mikronaltı Boyutlu CaO-Co₃O₄ Karışımla Ca₃Co₄O₉ Üretimi

Tane boyutunun Ca₃Co₄O₉ fazının gelişiminde etkili olduğu ancak bunun etkilerinin sıcaklık aralığı olarak ve sinterleme sıcaklığı olarak tam ortaya koyulmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle nanoboyutlu hazırlanan karışımla karşılaştırma yapabilmek amacıyla daha iri tane boyutunda hammadde kullanılarak hazırlanan karışımın termal analizleri ve sıcaklık XRD'si yapılarak faz gelişimlerinin ortaya koyulması ve daha sonrasında tane boyutunun faz oluşumuna olan etkilerinin mukayesesi yapılmıştır.

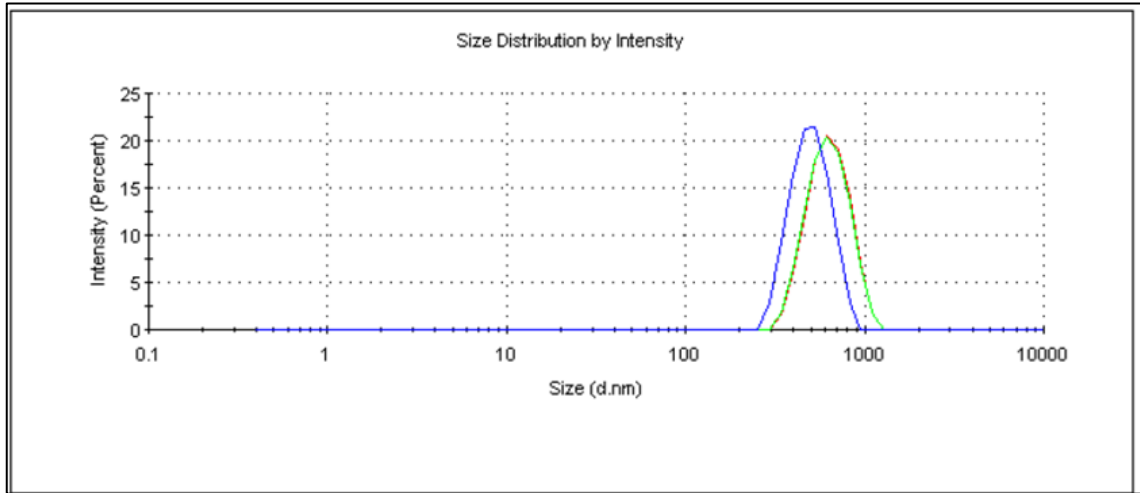
Mikronaltı boyutta hammadde kullanılan NT2 reçetesi için hazırlanan karışım bir önceki çalışmada kullanılan hazırlama yöntemiyle aynı şekilde hazırlanarak karışım hazırlama farklılığından kaynaklanacak farklılıkların oluşmaması amaçlanmıştır.

Buna göre, karışım gezegensel değirmende aynı şartlarda öğütülüp kurutularak tekrar agat havanda öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Literatürde yapılan incelemelerde, değişen öğütme ortamları ve yöntemlerinde tek başına gezegensel ya da agat veya her ikisinin birlikte kullanımına yönelik çalışmalar yer almaktadır. (Kwon, 2011. Altın, 2014).

Hazırlanan mikronaltı karışımın tane boyu analiz sonuçları Çizelge 4.3. ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Hazırlanan karışımın öğütme öncesi 2 mikronun altında olduğu Çizelge 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.4'te karışımın 250-1000 nm tane boyut aralığında dağılım gösterdiği ve dağılım eğrisinin dik çan eğrisi şeklinde 500-600 nm boyutta tek tepe tane boyut dağılımında olduğu tespit edilmiştir. Öğütme sonrası ortalama tane boyutunun 1000 nm altında olduğu, en küçük tane boyutunun 250 nm civarında ve ortalama tane boyutunun yaklaşık 793 nm olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 4.3. NT2 kodlu reçeteye ait tane boyu analiz sonuçları.

	D10(μ m)	D50(μ m)	D90(μ m)
Boyut	0.729	2.76	10.4

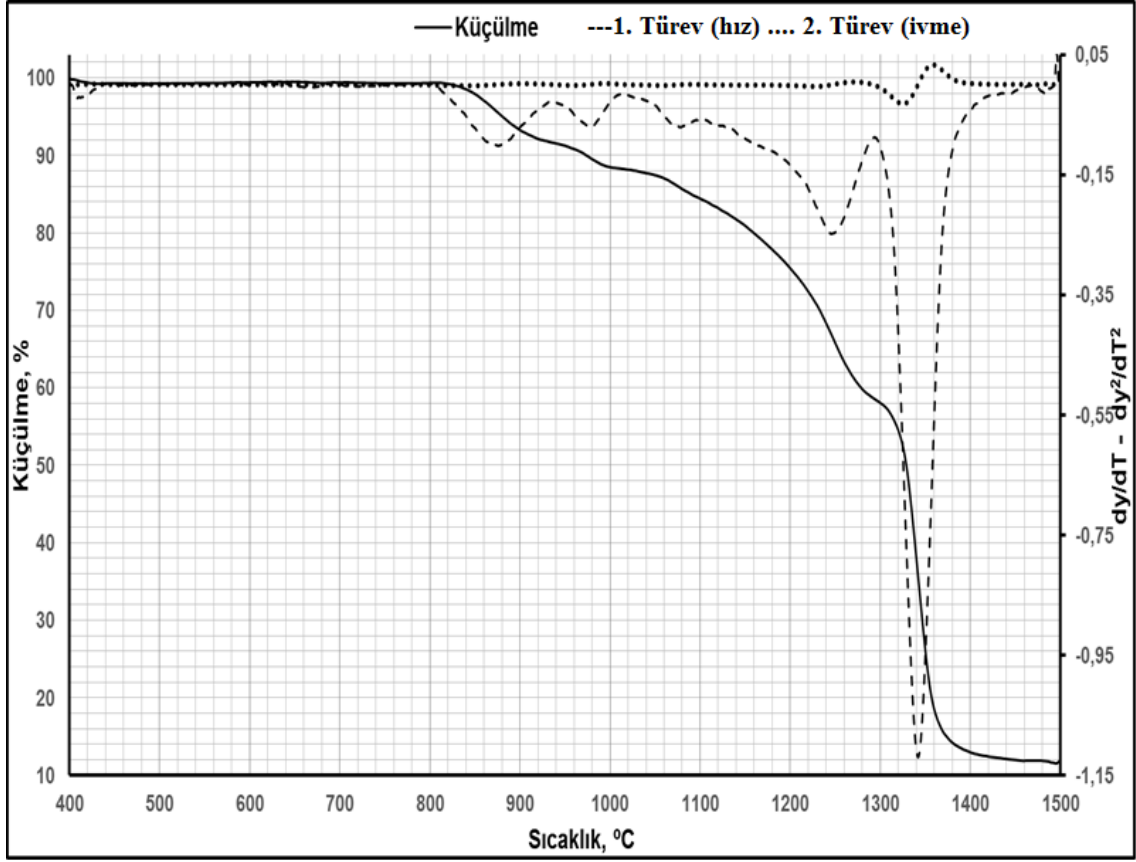


Şekil 4.3. Mikronaltı boyutta hazırlanan karışımın tane boyut dağılımı.

Yaklaşık ortalama 793 nm boyutunda NT1 karışımına göre biraz daha iri boyutlu olan karışımın sinterleme davranışlarının belirlenmesi amacıyla yapılan termal analizlerden DTA/TG analizine ilave olarak genleşme, büzülme sıcaklıklarının belirlenmesi ve yoğunlaşmanın en uygun olduğu sıcaklığın belirlenmesi, ergime sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla bu aşamada ayrıca optik dilatometre analizi yapılmıştır. Hazırlanan karışımın (NT2 kodlu reçete) optik dilatometre analizi Şekil 4.4'te verilmiştir. Hazırlanan NT2 karışımının 832 °C'de sinterlenmeye başladığı ve tanelerin birbirine yaklaşıp küçülme eğilimine girdiğini gösterirken 1308 °C'de yumuşama, 1346 °C'de ise erimeye başladığı belirlenmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının literatürde 1350 °C olarak belirlenen erime sıcaklığının çok yavaş yoğunlaşma kinetiğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Optik dilatometre sonuçları da bu öngörüğü doğrulamakta ve desteklemektedir. Optik dilatometre eğrisinde görülen sinterleme davranışlarının daha hassas olarak belirlenmesi ve oluşan küçük sinterleme davranışlarının görülebilmesinde yardımcı olan optik dilatometre eğrisinin birinci türevi olan ve küçülme hızını veren türev eğrisi incelendiğinde sinterleme davranışı üzerinde daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir.

Bu kapsamda türev eğrisi üzerinde 5 hassas sıcaklık noktası olduğu ve bu sıcaklıkların küçülme hızının maksimum olduğu sıcaklık noktaları olarak 870, 980, 1070, 1250 ve 1345 °C olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda tanelerin birbirine yaklaşmasıyla oluşan küçülmenin maksimum hızda olduğu ve yüksek yoğunluk istenmesi halinde bu sıcaklıklarda sinterleme ile daha kısa sürede yoğunluk artışı sağlanabileceği tespit edilmiştir. Ancak çalışmada yoğunluk artışı sağlanması değil daha çok istenilen fazların gelişiminin incelenmesi nedeniyle bu konuda çalışma yapılmamıştır. Çalışmalar faz gelişimi üzerinde devam etmiştir.

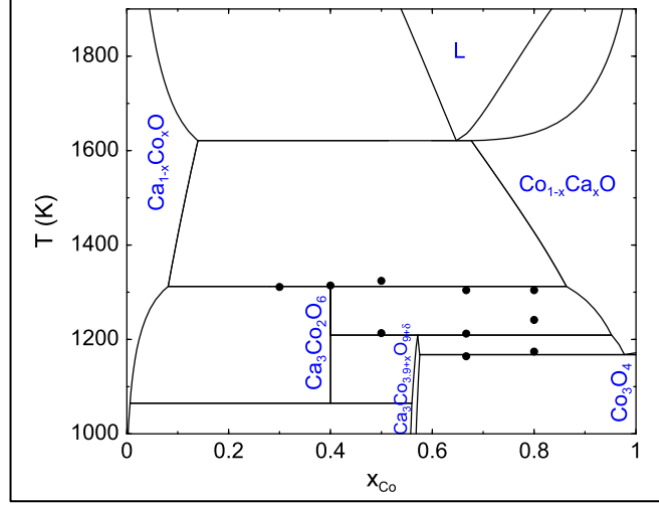


Şekil 4.4. NT2 kodlu karışımın optik dilatometre analizi.

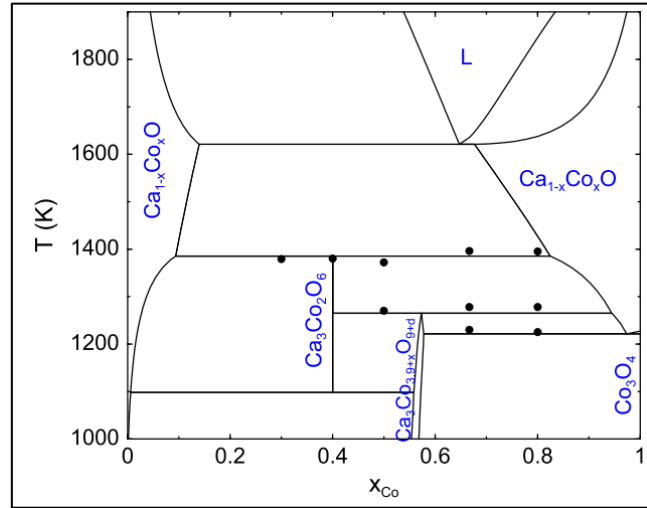
Hazırlanan karışımın dilatometre analizinde sıcaklığa bağlı olarak küçülme ve şişme davranışları tespit edilerek sıcaklığa bağlı boyutsal davranışlar ortaya koyulabilmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak oluşan reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olup olmadığını ise DTA/TG analizi ile tespit edilebilmektedir. Bu nedenle hazırlanan karışımın TG-DTA analizi yapılarak oluşan reaksiyonların hangi türde olduğu ve hangi sıcaklıklarda olduğunun tespiti yapılmıştır. Termal analizlerde ayrıca atmosferin faz gelişimine etkisinin görülebilmesi ve atmosferin faz oluşum sıcaklığı ve gelişiminde etkili olup olmadığının ortaya koyulmasında önemli bir araştırmadır. Bu amaçla yapılan literatür çalışmalarına göre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşumunda atmosferin etkili olduğu belirlenmiştir.

Literatürde termoelektrik malzeme $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ile ilgili olarak Sedmidubsky ve arkadaşlarının 2012 yılında kalsiyum kobalt oksit yapıları üzerine yaptıkları çalışmada farklı atmosferlerde faz oluşum sıcaklıklarının azaldığı ve katı faz çökeltilerinin oksijenli ortama göre hava ortamında daha düşük sıcaklıkta oluştuğunu belirtmişlerdir. Oksijenli ortamda oksit bileşenlerin reaksiyona girmesi ve $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı oluşturmasının zorlaştığı belirlenmiştir.

Sedmidubsky ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmaya bağlı olarak oksijenli (Şekil 4.5.) ve hava ortamında (Şekil 4.6.) oluşturulan faz diyagramları incelendiğinde aralarında belirgin olarak yaklaşık 100 °C sıcaklık farkı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Hava ortamında gerçekleştirilen analizle hesaplanan faz diyagramı.



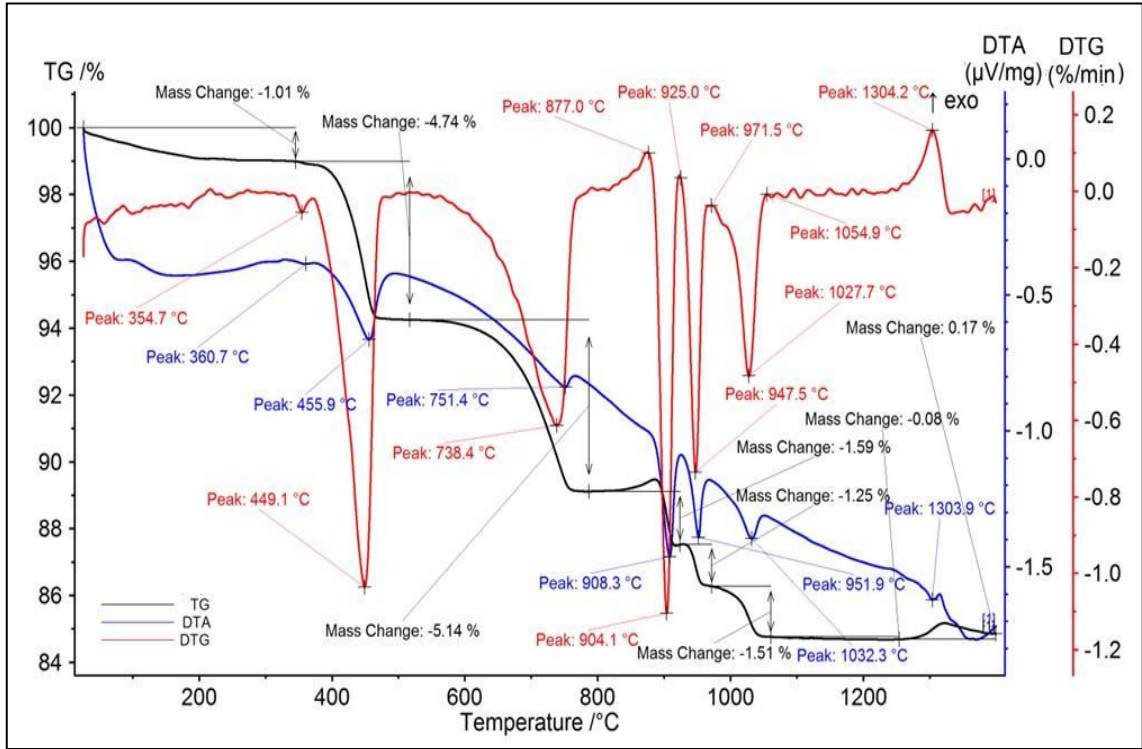
Şekil 4.6. Oksijen ortamında gerçekleştirilen analizle hesaplanan faz diyagramı.

Hava ortamda yapılan DTA/TG analiz sonucu Şekil 4.7’de verilmiştir. Hava ortamında yapılan DTA eğrisinde 7 adet endotermik çukur ve 7 adet ekzotermik tepe oluşumu gözlenmiştir. 456 °C’de endotermik reaksiyonla birlikte yaklaşık % 6 ağırlık kaybı, 750 °C’de endotermik ve % 11 ağırlık kaybı kullanılan CaO hammaddesinin atmosfere maruz kalması nedeniyle oluşan Ca(OH)₂ ve CaCO₃ fazlarının bozularak tekrar CaO fazına dönüşmesidir.

DTA eğrisinde 750 °C ve 877 °C arasında endotermik eğilimde olmasına rağmen ağırlık kaybı yerine ağırlık kazancı olması örneğin okdidasyona uğradığını ve oksidasyonla ağırlık kazandığını göstermektedir. Aynı ağırlık kazancı davranışının 1304 °C civarında olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinin artan sıcaklıkla genel eğilimine bakıldığında aşağı yönlü olmakta buda malzemenin ısı aldıkça faz dönüşümü ve erime eğilimine doğru gittiğini göstermektedir. Ağırlık kaybı yaklaşık 1000 °C sonrasında sabitlenmekte ve herhangi bir ağırlık kaybı olmadığı görülmektedir. NT2 karışımının termal analizine göre belirlenen kritik sıcaklıklar 450, 750, 980, 1020, 1060, 1160, 1200 ve 1200 °C’de bekletme 1155 °C’ye inerek, bu sıcaklıkta tekrar ikinci bir bekletme (iki kademe) olarak belirlenmiş ve sıcaklık XRD analizinde bu sıcaklık noktalarında faz analizleri yapılmıştır.

TG-DTA analizinden elde edilen TG sonuçları toplamda % 15-16 kütle kaybı olduğunu göstermektedir. 200 °C’ye kadar meydana gelen kütle kaybı yüzeyde absorblanan fiziksel suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Mouyane vd., 2014). Madre vd 2013 ile Delorme 2015 çalışmalarında yaptıkları faz çalışmalarına benzer görülen 908-913 °C ve 950-960 °C’lerde oluşan iki farklı ve arka arkaya meydana gelen değişimin ilkinin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşumunu işaret ettiği ve ikinci endotermik pikin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının bozularak $\text{Ca}_2\text{Co}_3\text{O}_6$ fazına dönüşümünden kaynaklanabildiği, böyle bir durumda tekrar tavlama yapılmasının $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının oluşumunu artırarak faz gelişimini destekleyebileceği belirlenmiştir.

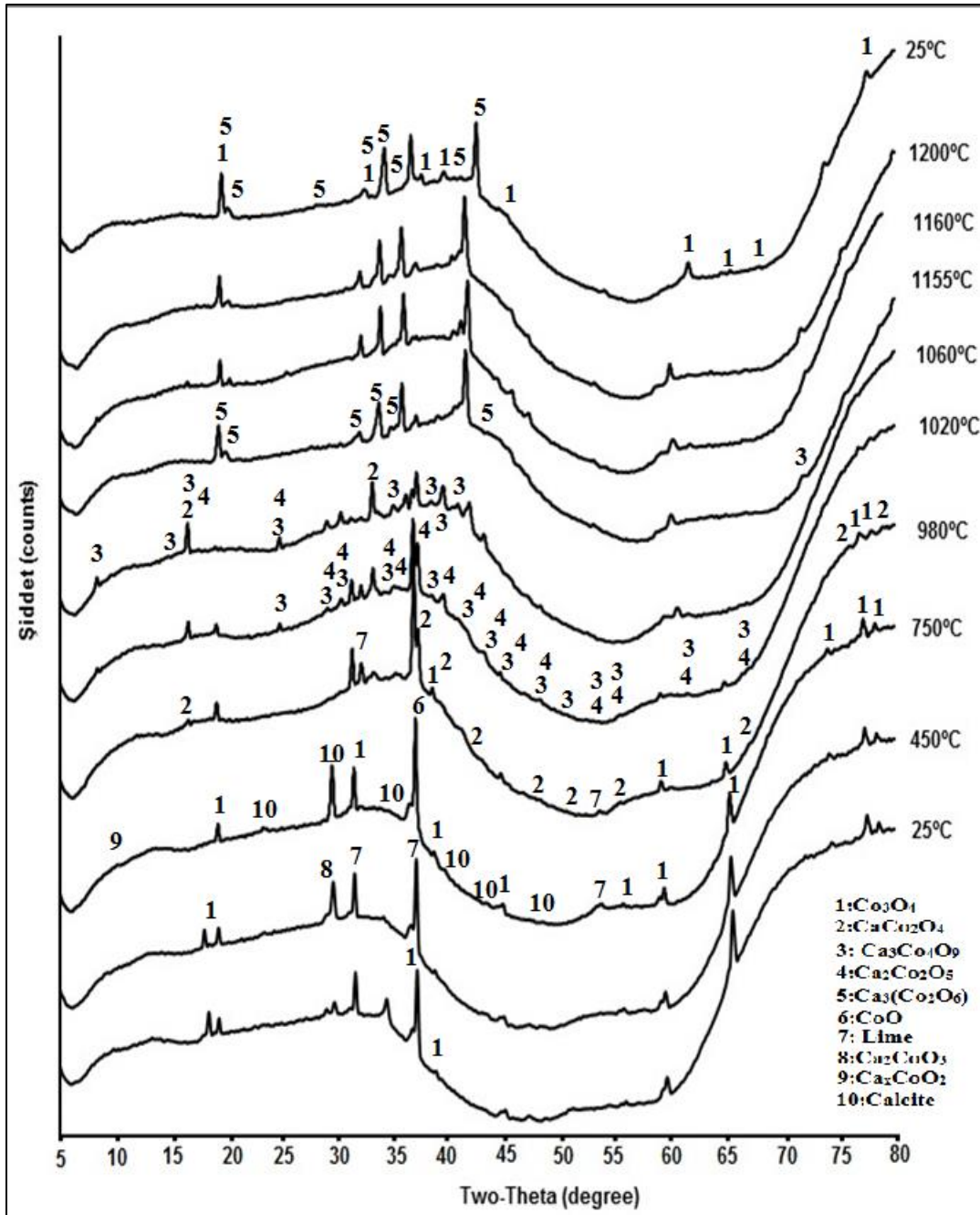
Madre vd. bu kapsamda yaptıkları çalışmalarda uzun süreli (optimum 72 saat) ve çift kademeli pişirimle üretim yaparak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazını mümkün olduğunca yan fazlar olmadan elde etmeye çalışmışlar ve olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.



Şekil 4.7. Hava ortamında çekilen termal analiz sonucu.

Termal analizlerle kritik dönüşüm sıcaklıkları belirlenerek bu sıcaklıklarda oluşan fazların türü ve oranlarının belirlenmesi ile oluşan fazların kararlı olup olmadıklarının görülmesi amacıyla sıcaklık XRD'si yapılmıştır. Hazırlanan NT2 karışımının sıcaklık X-Ray Difraktogram paternleri sıcaklığa bağlı olarak gelişen fazları Şekil 4.8'de verilmiştir. Dönüşüm sıcaklıklarına göre daha önce termal analizle belirlenen 450, 750, 980, 1020, 1060, 1160, 1200, ve 1155 °C sıcaklıklarda faz analizlerinin belirlenmesi amacıyla bu sıcaklıklarda XRD çekimi yapılmıştır. X-Ray Difraksiyon paternleri incelendiğinde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazına ait piklerden olan 10° altındaki pikler 1020 °C sıcaklığa kadar oluşmazken $16,5^\circ$ pikinin yalnızca 980 °C ve 1060 °C sıcaklıklar arasında oluştuğu 25° pikinin ise çok küçük pik vererek 980°C'de oluşmaya başladığı, 1020 °C'de belirli bir pik şiddetiyle ve 1060 °C sıcaklıkta en şiddetli pik vererek 1155 °C'de kaybolduğu belirlenmiştir. Diğer $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı piklerinin de oluşumunda yüksek şiddette piklerinin olmadığı gözlemlenmiştir. 750 °C'ye kadar görülen CaCO_3 fazının yaklaşık 30 derecede olan pikinin bu sıcaklık sonrası kaybolduğu ve 980 °C sıcaklıkta CaCo_2O_4 ile $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazlarının oluşumu görülmüştür. Bu oluşan CaCo_2O_4 ve $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazları 1060 °C sıcaklıktada pikleri gözlemlenirken artan sıcaklıklarda 1155 °C sıcaklık sonrası bozuşmakta ve bu fazların yerine $\text{Ca}_3(\text{Co}_2\text{O}_6)$ fazı gelişim göstermektedir. Ancak 1020 °C sonrasında $\text{Ca}_3(\text{Co}_2\text{O}_6)$ fazının 41 dereceki pikleri önce geniş bir pik yayılımında iken artan sıcaklıkla 39-41 derecelerdeki pikleri

daralarak pik şiddetinin arttığı bununda düzgün bir kristal yapı oluşturma eğiliminde olduğunu göstermektedir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının mikron boyutlu hazırlanan karışımın 980 °C ve 1060 °C sıcaklıklar arasında kararlı olduğu ve sinterleme sıcaklık aralığının yaklaşık 8 °C olduğu belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak gelişen fazlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.8. NT2 kodlu karışımın sıcaklık XRD paternleri.

Çizelge 4.4. Sıcaklığa bağlı faz gelişimleri.

Sıcaklık (°C)	Oluşan fazlar									
	1: Co ₃ O ₄	2: CaCo ₂ O ₄	3: Ca ₃ Co ₄ O ₉	4: Ca ₂ Co ₂ O ₅	5: Ca ₃ Co ₂ O ₆	6: CoO	7: Lime	8: Ca ₂ CoO ₃	9: Ca _x CoO ₂	10: Calcite
450	X	-	-	-	-	-	X	X	X	X
750	X	-	-	-	-	-	X	-	X	X
980	X	X	X	-	-	-	X	-	-	-
1020	X	X	X	X	-	-	X	-	-	-
1060	-	X	X	X	-	-	-	-	-	-
1160	X	X	X	-	X	-	-	-	-	-
1200	X	-	-	-	X	-	-	-	-	-
1155	X	-	X	-	X	-	-	-	-	-
25	X	-	-	-	X	-	X	-	-	-

Sinterlenen örneklerin bulk yoğunluklarının belirlenerek sinterlemede sıcaklığa bağlı olarak tane-tane etkileşiminin ne kadar geliştiğini göstermesi ve sinterlemede yoğunluğun sıcaklığa göre artış oranının ne olduğunun belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin bulk yoğunlukları belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak belirlenen yoğunluklar ve hesaplanan relatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Literatür araştırmalarında, Constantinescu vd. (2015) yaptıkları çalışmalarında Ca₃Co₄O₉ yapısının yoğunluğunun ~4,677 g/cm³ olduğunu ve sinterlenen örneklerin relatif yani karşılaştırmalı yoğunluklarının hesaplanmasında bu yoğunluk değerinin temel alınarak farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin relatif yoğunluk değerlerinin hesaplanması yapılmıştır (Liou vd., 2008; Diez vd., 2013). Bu yoğunluk değerleri incelendiğinde 980°C'nin altında sıcaklığın yüksek yoğunlukta Ca₃Co₄O₉ yapısını elde etmek için yeterli olmadığı ancak bu sıcaklık sonrasında yoğunlukların belirgin olarak arttığı bunda bu sıcaklık sonrasında sinterlemenin başladığını göstermektedir. 1060 °C'de uzun süreli sinterleme sonucu yapının yoğunluğunun ~% 3 arttığı gözlemlenmektedir. 1350 °C ve üzerinde sıcaklıkta ergime gösteren CaO-Co₃O₄ karışımı düşük sıcaklıklarda sinterleme nedeniyle ergime sıcaklık noktasından uzak olduğu için yoğunluk değerleride düşük olmaktadır (Constantinescu vd., 2015). Literatürdeki çalışmalarda Ca₃Co₄O₉ fazının yoğunluk değerlerini Prasoetsopha, 2014'te 4,42-4,12 g/cm³ olarak belirlendiği, bu yoğunlukta yapıların yanı sıra 2,0-2,2-2,46 g/cm³'lük daha düşük yoğunlukta Ca₃Co₄O₉ yapılarının üretilmesiyle de termoelektrik malzeme olarak kullanımının mümkün olduğu belirlenmiştir (Liou vd., 2008). Madre vd. yaptıkları çalışmada reaksiyona girmeyen ikincil fazların Ca₃Co₄O₉ yapısından farklı

teorik yoğunluğa sahip olabileceğini göstermişlerdir. Teorik yoğunluğun $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının teorik yoğunluğundan düşük veya yüksek olması durumunda reaksiyona girmeyen fazların etkin olabileceğini belirtmişlerdir. Termoelektrik malzemelerde yoğunluk değeri yerine önemli olan termoelektrik verimlilik olmakta bu nedenle tane-tane etkileşimi termoelektrik özellikler için yeterli ise yoğunluğun düşük olması önemli olmamaktadır. Bu yoğunluklarda oluşan farklılık üretim şartları ve sinterleme mekanizmalarının farklılığından meydana gelebilmektedir. Çizelge 4.5'te de yoğunluk ve relatif yoğunlukların sıcaklığa bağlı artış oranları ilk başlangıç örneğinin yoğunluğuna kıyasla hesaplanmış ve 1200 °C sıcaklığa kadar % 91.109'luk artış gösterirken 1200 °C sıcaklıkta en fazla farkla yoğunluk değeri artış göstermiştir. Bunun da yoğunluk artışında hızlı bir değişim olduğu ve tane-tane etkileşiminin en yüksek olduğu noktayı gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. NT2 karışımının sıcaklığa bağlı yoğunluk ve relatif (karşılaştırmalı) yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Yoğunluk artış oranı, %	Relatif Yoğunluk (%)	Relatif Yoğunluk artış oranı, %
450	2,407	-	51,43	-
750	2,434	1,122	52,00	1,108
980	2,787	15,787	59,55	15,788
1020	3,050	26,714	65,20	26,774
1060	3,220	33,776	68,80	33,774
1060 (2)	3,099	28,749	66,22	28,758
1160	4,159	72,788	88,87	72,798
1200 (1)	4,561	89,489	97,46	89,500
1200 (2)	4,600	91,109	98,29	91,114

Mikronaltı boyutlu hammaddeler kullanılarak hazırlanan NT2 karışımının sinterlenmesinde istenilen fazların oluşum sıcaklıkları ve kararlı olarak kaldığı sıcaklık aralığı belirlenmiş ancak yüksek oranda tek faz olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşturulması amacıyla belirli sıcaklıklarda sinterleme süresinin belirlenmesi üzerine çalışmalar devam etmiştir. Termoelektrik malzeme olarak $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4$ oksit karışımları ile istenilen fazların üretilmesinde zamana bağlı olarak yapılan literatür araştırması çalışmalarında; Madre vd. 2015'te $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ üretimi çalışmalarında 900 °C'de 24, 48, 72 ve 96 saatlik tavlama yaparken, Constantinescu vd. çalışmalarında $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$ fazı üretimi için 12 ve 24 saatlik sinterleme sürelerinde sinterleme

işlemleri yapmışlardır. Diğer bir çalışmada Bhaskar vd. 2015'te $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ve $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$ yapılarını 24 saatlik sinterlemeye tabi tutmuş, Delorme vd. 2011'de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapılarına Sr doplama yaparken, 850 °C'de 8 saatlik sinterleme işlemi uygulamışlardır. Bu çalışmaların yanı sıra Dikwa vd. 2014'te $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısını elde etmek için öncelikle 900 °C'de 24 saat süren bir karbon giderici çalışma yapılması gerektiğini ve saf bileşen eldesi için ise ikinci bir sinterleme çalışmasının gerekliliğini ortaya koymuştur. Ayrıca kompozisyonun bozulma sıcaklığının altındaki tavlama işlemlerinin 1, 2, 3 ve hatta 7 günlük tavlamalarda bile yapıyı bozmadığı yani kararlı kaldığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.

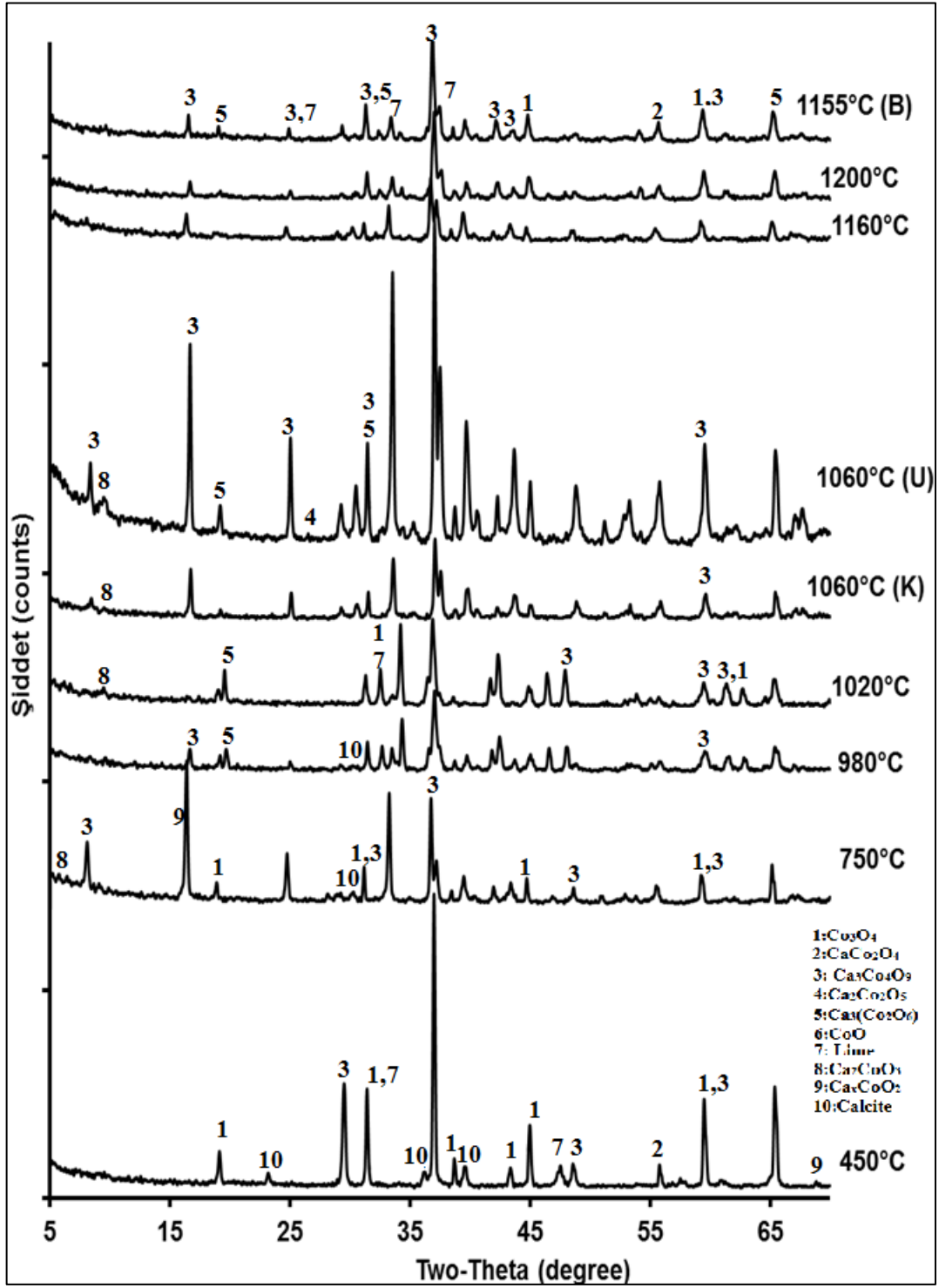
Araştırılan literatür çalışmalarına göre, hazırlanan karışımların termal analiz ve sıcaklık XRD' siyle elde edilen sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak oluşan fazların ağırlıklı oranlarının artırılması ve fazların geliştirilmesi için süreye yani zamana bağlı olarak daha uzun süreli sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Süreye bağlı olarak yapılan sinterleme çalışmalarında uzun süreli ve kademeli sinterleme yöntemi tercih edilerek, NT2 karışımının sinterlenmesinde termal analizlerle belirlenen 450, 750, 980, 1020, 1060, 1160 ve 1200 °C sıcaklıklarda kullanılan sinterleme rejimiyle çalışılmıştır.

Sinterlemede farklı olarak yapılan iki ayrı farklılık işlemi vardır. Bunlardan birincisi karışımın 1200 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp atomların aktivasyon enerjisinin yüksek tutulması ve bu sıcaklıkta belirli bir aktivasyon enerjisi kazanan atomların termal analizlerde belirlenen ve ufak bir dönüşüm görülen 1155 °C gibi bir sıcaklığa soğutulduktan sonra karışımın bu sıcaklıkta bir saat bekletilmesi ile bu sıcaklıkta oluşması beklenen fazın gelişiminin hızlandırılarak daha fazla oranda faz oluşumunun sağlanması amacıyla iki aşamalı sinterleme yapılmasıdır. Buradaki amaç malzemede yüksek aktivasyondaki atomların bir anda faz oluşum sıcaklığına indirilerek istenilen fazların tekrar yeniden kristallenme meydana getirip getirmediğinin belirlenmesidir. Bir diğer çalışmada kullanılan sinterleme yöntemi olarak ise, ikinci olarak 1060 °C'de sinterleme sıcaklığı olan örneğin 24 saat tepe sıcaklıkta bekletilmesiyle oluşan fazların gelişiminin belirlenmesi üzerinedir. Bu aşamada bir saat bekletme yapılan ve 24 saat bekletme yapılan örneklerde faz gelişiminin zamana bağlı olarak gelişiminin görülmesi hedeflenmiştir.

İstenmeyen farklı yan fazların olmadan yüksek oranda istenilen fazların oluşturulmasında kullanılan hammaddeler ve kompleks olmayan üretim yöntemlerinin tercih edilmesi, karmaşık yöntemlere göre daha basit yöntemlerle daha az değişen parametrelerin oluşumunun sağlanması ile sonuçlarda olumlu değerlerin elde edilmesinin mümkün olduğu ve etkili olabilecek parametrelerin azalmasıyla daha kolay sonuç sağlandığını göstermiştir. Hazırlanan NT2 karışımlarının sinterlemede ilk sıcaklık değeri 450 °C sıcaklık ve en üst sıcaklık değeri ise 1200

°C sıcaklık olarak alınmıştır. Farklı sıcaklıklarda üst sıcaklık noktasına 5°/dk ile çıkıştan sonra oda sıcaklığına iniş ve tepede 30 dk. bekleme süresiyle sinterlenen örnekler sıcaklık değerleriyle isimlendirilmiştir. Ancak aynı sıcaklıkta olmalarına rağmen farklı sürelerde sinterlenen örnekler; tepede 30 dk beklemeli olanlar K harfi ile aynı sıcaklıkta tepe sıcaklık değerinde 24 saat bekleme süresiyle sinterlenen örnekler U harfi ile gösterilmiştir. Sinterlenen tüm bu örneklerin zamana bağlı faz oluşumlarının tespit edilmesi için X-Ray Difraktogram paternleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Oluşan fazlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Oluşan fazlar numaralandırılarak X-Ray paternlerinin verildiği şekiller üzerinde 1'den 10'a kadar sıralanmıştır.

Sinterleme sıcaklığı 450 °C olan örnekte 1,2,3,7 ve 9 fazları oluşur. 750 °C'de sinterlenen örnekte istenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı belirgin olarak oluşmuştur. Bunun yanında 1,3,7,8,9 ve 10 fazları da belirlenmiştir. 980 °C örnekte 1,3,5,7 ve 10 fazları oluşmuştur. 980 °C'de sinterlenen örnekte 750 °C'de sinterlenen örneğe göre 5 fazı geliştiği, 1 ve 7 fazlarının şiddetlerinin düştüğü belirlenmiştir. 1020°C de ise alt sıcaklıkta oluşan 1,3,5,7 ve 10 fazlarının yanında 5 ve 8 fazlarının piklerinin arttığı belirlenmiştir. 1060 °C'de sinterlenen örneklerde 1,2,3,5,7 ve 8 fazları oluşmuştur. Ancak bu sıcaklıkta 24 saatlik sürede sinterlenen örnekte $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının piklerinin şiddetinin belirgin olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta uzun süreli sinterlemenin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişiminde etkili olduğu belirlenmiştir. 1160°C ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde 1,3 ve 7 fazları oluşmuştur. 1200 °C sıcaklıkta 30dk. süre ile bekletilen ve atomların yeterli aktivasyonu sağlanarak bu sıcaklıktan 1155°C sıcaklığa düşürülerek bu noktada 60 dk. süre bekletilen örnekte 1 ve 5 Fazların oluştuğu ve $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve 5 fazının piklerinin 1160°C'de 5°/dk süre sinterlenen örneğe göre daha şiddetli olduğu belirlenmiştir. Buda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının belirli bir aktivasyon enerjisi olarak daha sonra oluşum sıcaklığına indirilmesi ile daha fazla oranda gelişebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.9. NT2 kamara fırında sinterlenen şekillendirilmiş örneklere ait XRD sonuçları.

Çizelge 4.6. Sıcaklığa bağlı faz gelişimleri.

Sıcaklık (°C)	Oluşan fazlar									
	1: Co ₃ O ₄	2: CaCo ₂ O ₄	3: Ca ₃ Co ₄ O ₉	4: Ca ₂ Co ₂ O ₅	5: Ca ₃ Co ₂ O ₆	6: CoO	7: Lime	8: Ca ₂ CoO ₃	9: Ca _x CoO ₂	10: Calcite
450	X	X	X	-	-	-	X	-	X	-
750	X	-	X	X	-	-	X	X	X	X
980	X	-	X	-	X	-	X	-	-	X
1020	X	-	X	X	-	-	X	X	-	-
1060(K)	X	X	X	-	-	-	X	X	-	-
1060(U)	X	X	X	X	X	-	-	X	-	-
1160	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-
1200	X	-	X	-	-	-	X	-	-	-
1155(B)	X	X	X	-	X	-	X	-	-	-

Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılarak faz analizleri incelenen NT2 karışımı örneklerinin mikroyapısal incelemeleri yapılarak tane-tane etkileşimlerinin görülebilmesi ve bu etkileşimin termoelektrik özelliklerde etkilerinin ortaya koyulması hedeflenmiştir. Sinterlenen örneklerin SEM görüntüleri arasından 100-1000 ve 20.000 büyütme oranına göre ölçek barı göstergesi olarak ise büyütme sırasına göre 100-10 µm ve 1 µm uzunlukta ölçek barlarına göre SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinin incelenmesi aşamasında BSE (Back Scattered Electron/Geri yansıyan elektron) ve SE (Secondary Electron/İkincil elektron) görüntüleri alınmıştır. Görüntülerde oluşan fazların ve kristallerin kimyasal olarak içeriğinin belirlenmesi için gerek görüldüğünde noktasal veya alansal olarak EDX (Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi) analizi yapılmış ve atomik dağılımın belirlenmesinde elektron haritalama çalışmaları yapılarak görüntülerin incelenmesi yapılmıştır.

SEM analiziyle malzemelerin mikro ve nano boyutta yapılarını görüntülemek mümkündür. Bu analizde bir elektron tabancasıyla malzemeye elektron gönderilir ve manyetik alanlarda yönlendirilerek bu elektronlar malzeme yüzeyine çarpar. Yüzeyden yansıyan elektronlar SEM görüntüsü elde edilmesini sağlar. Çalışmada kullanılan BSE dedektörü atomik kontrastla iki boyutlu görüntü sağlarken, SE dedektörü topografik kontrast görüntüsü ve üç boyutlu olarak görüntü eldesi sağlamaktadır.

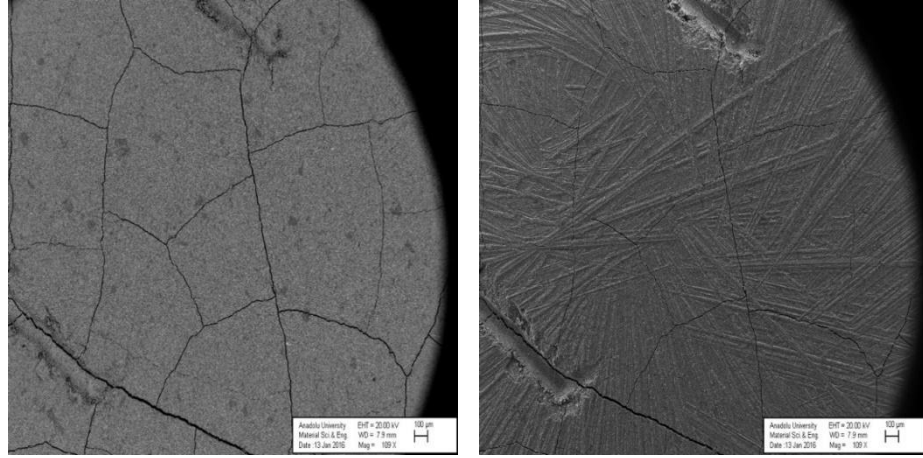
Malzeme yüzeyinden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm en sık kullanılan yöntemdir ve yüzeyin engebeli (topografik) yapısı hakkında bilgi elde etmeyi sağlayan görüntüler elde edilmektedir. Dedektör tarafından gönderilen elektron demetinin malzeme yüzeyine çarptığında ikincil elektronlar oluşmaktadır. Dedektörden gelen elektronların numunedeki elektronlarla yaptıkları elastik olmayan çarpışmalarla oluşurlar. Çarpışma esnasında, yüksek enerjili elektronların hem hareket doğrultuları değişir hem de enerjilerinin bir kısmını

kaybederler. İkincil elektronların enerjileri 50 eV'dan düşüktür. Bir SEM görüntüsünün karakteristiği derinlik hissini oluşturmaktadır. Buradaki kontrast, eğik yüzeylerin daha fazla ikincil elektron sinyali üretmeleri ve daha açık renk görünmeleri esasına dayanmaktadır.

BSE ile elde edilen elektronlar ise yüksek enerjili elektronlardır. BSE elektronları elastik çarpışmalar sonucu meydana gelirler ve çarpışmalarda yönleri değişir fakat enerjileri azalmaz. Elektronlar malzeme yüzeyinden çıktıklarında enerjileri 50 eV'tan yüksek olan elektronlar geri yansıyan elektronlardır. Elde edilen elektron sayısı SE'ye göre daha azdır. SEM analizinde genellikle topografik kontrast görüntü için ikincil elektron sinyalleri, bileşim kontrastı görüntüsü için geri yansıyan elektron sinyalleri kullanılmaktadır. Termoelektrik malzeme olarak hazırlanan NT2 karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerinin mikroyapısal incelemelerinde SEM analizi yapılırken elementel olarak içeriğinde EDX dedektörü kullanılarak belirlenmiştir. Haritalandırma yöntemiyle de SEM görüntüsü üzerinde elementlerin dağılımının gözlemlenmesi ve tane-tane etkileşiminin sinterlemeye bağlı değişimi ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri incelenmiş ve faz gelişimi ile tane-tane etkileşimi ilişkilendirilerek ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

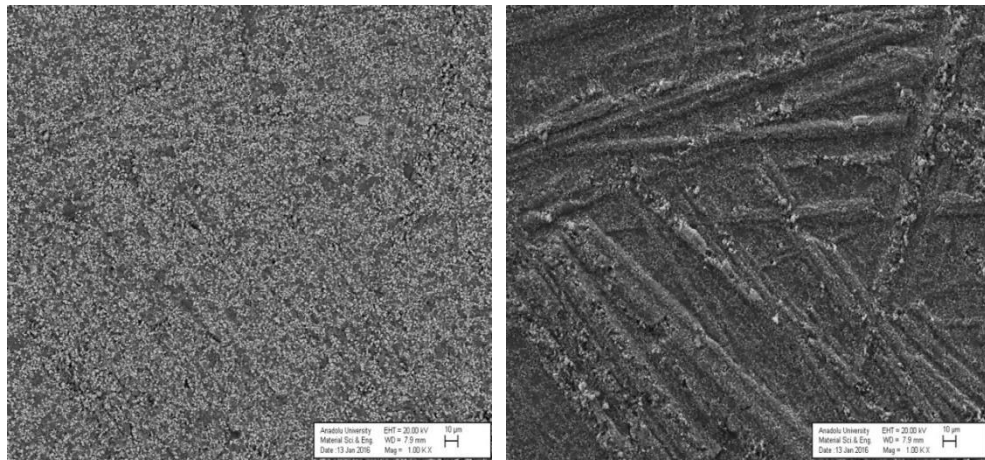
İlk olarak 450 °C'de sinterlenen örneklerin SEM görüntüleri büyütme oranına göre incelemeleri yapılmıştır. 450 °C'de sinterlenen örneklerin relatif yoğunluk değerlerinin ~% 52 civarında olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta düşük relatif yoğunluğun olması sinterlemenin yetersiz olduğunu göstermektedir. 450 °C'de sinterlenen örneğin 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. 100x büyütmede örneklerin SE görüntülerinde yüzeyde yönelmeler ve spheluritik belirli bir merkeze doğru yönelmiş olarak şekillenme görülürken BSE görüntülerinde yapıda meydana gelen çatlamlar kolaylıkla gözlemlenebilmektedir (Coskun vd., 2017).

SE görüntülerinde rastgele şekillenen ancak daha fazla kenara doğru yönelen mikroyapıdaki yönelmenin peletlerin ısıtılması veya soğutulmasında kenarlarda daha fazla ısıya yada daha fazla soğumaya maruz kalmasıyla peletin iç kısımdan dış kısma doğru bir ısı gradyanı oluşturması nedeniyle olabileceği düşünülmektedir. BSE görüntülerinde yapının çatlaklı olması sinterlemenin yetersiz olduğunu ve sıcaklığın yetersiz olduğunu göstermektedir. SE görüntülerinde ise mikroyapının yüzeysel olarak çizgisel bir düzende yani belirli bir dizilimde yaklaşık 1-100 µm kalınlığında ve milimetrik uzunlukta yaklaşık 1-2 mm uzunluğa sahip çubuksal olarak belirli yönlerde olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık 10-50 µm arasında kalınlıkta olan bu çubuksal yönelmenin daha çok kenarlara doğru geliştiği ve bir ağ örgü şeklinde olduğu belirlenmiştir.



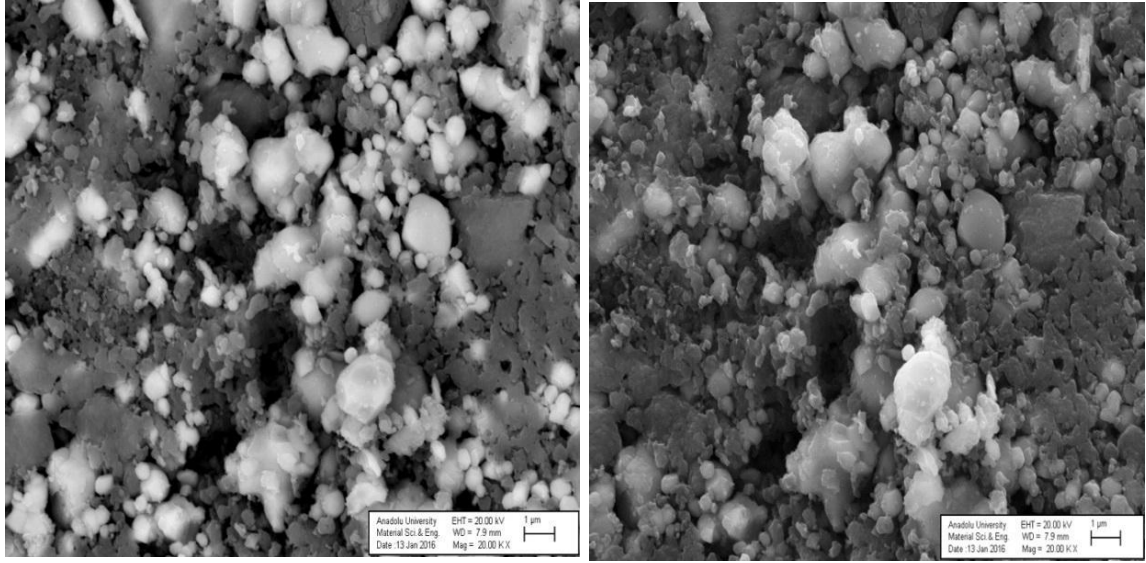
Şekil 4.10. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüleri.

Düşük sıcaklıkta 450 °C’de sinterlenen örneklerin 1000x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.11’de verilmiştir. Artan büyütme oranı ile yüzeyde oluşan mikroyapısal farklılıklar belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. BSE görüntülerinde beyaz görünenler atomik ağırlık olarak daha yüksek olan kobaltı, koyu renklerde yansımalar ise kalsiyum atomlarının dağılımını göstermektedir. BSE görüntülerinde kalsiyum atomlarının gri renkte belirli bir açıda (yaklaşık 45 derecede) belirli yönlenme ile yoğunlaşma gösterdiği belirlenmiştir. Bu yönlenmenin nedeni ise SE görüntülerinde görülen 45 derecede uzun çubuksu yönlenmede kristallerin yönüyle aynı olduğunu göstermektedir. Buda kalsiyumun çubuksu morfolojideki kristallerde yoğunlaştığını göstermiştir.



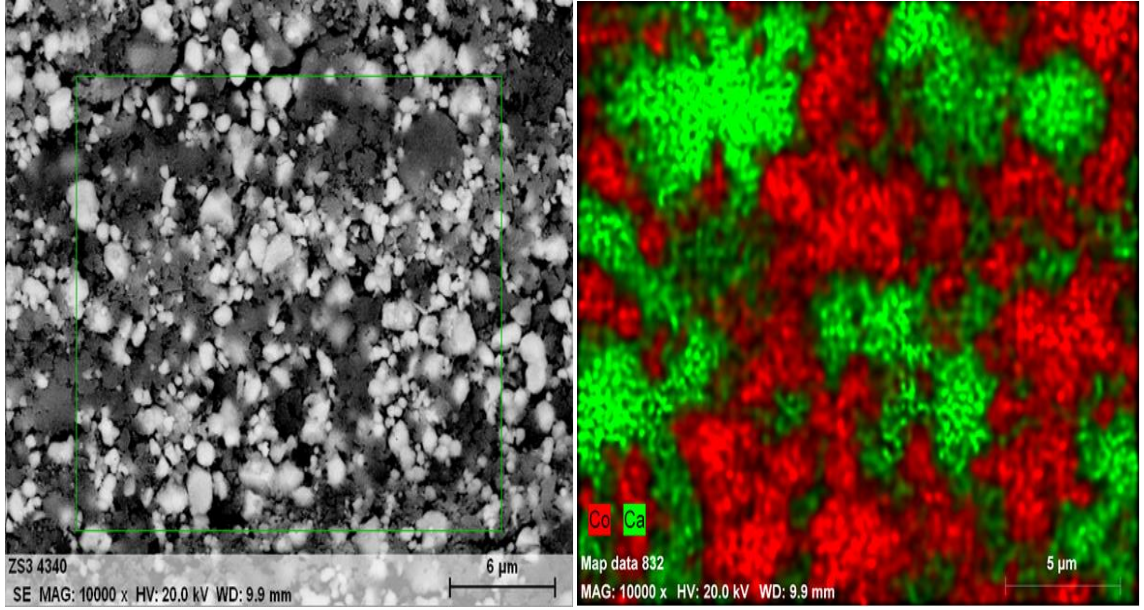
Şekil 4.11. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüleri.

Düşük büyütmede belirli yönlenmede oluşan çubuksu morfolojideki kristal tanelerinin detaylı görülmesi amacıyla 450 °C’de sinterlenmiş örneğin 20.000x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir. BSE görüntülerinde açık renkli olan yoğun atomik ağırlıkta kobalt atomlarının yoğun olduğu tanecikleri göstermektedir. Bu tanecikler yaklaşık 0,1-1,5 µm boyutları arasında ve belirli bir köşeli pyritohedral yapıda kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Daha koyu renkli olan taneciklerde ise kalsiyum atomunun yoğun olduğu ve bu taneciklerin birbiriyle bağlanmaya başladığı tespit edilmiştir. 20.000x büyütmede görüntüler incelendiğinde, görüntünün sağ tarafında görülen 0,5 µm tane boyutundan daha küçük olan tanelerin birleşerek oluşturduğu tane sınırlarında meydana gelen reaksiyonla oluşan aglomerasyon ve büyümenin taneler arasındaki reaksiyonel olarak değişimini göstermektedir. Özellikle kalsiyum içeren tanelerin kobalt içeren tanelerin etrafını sararak oluşturdukları aglomerasyon olmuş bazı tanelerde kalsiyum ve kobaltın reaksiyona girme eğiliminde oldukları görülmektedir. İç kısımlarda ise BSE görüntülerinde kobaltın kalsiyumla reaksiyona giren bölgelere nazaran daha yoğun olduğu ve 0,5 mikron ile 2 mikron arasında değişen boyutlarda kobalt içeren tanelerin yer aldığı görülmektedir. 450 °C’de kalsiyum ağırlıklı tanelerin CaO olarak sinterlenme davranışı ve çok küçük 0,1 µm boyutunda tanelerin birleşerek daha büyük aglomera olmuş taneler arası boşluklu yaklaşık 3 µm boyutlarında alanı kaplayan topaklı tanecikler oluşturması sinterlemede kalsiyumun önce reaksiyona girdiğini ve diğer atomlarda da ilk olarak reaksiyona gireceğini göstermektedir. Ayrıca 1 µm kalınlıkta veya genişlikte ve yaklaşık 3 µm uzunlukta ovalimsi uzun büyük boşlukların oluşması ayrıca CaO taneciklerinin aglomera olmasıyla tanecikler arasında oluşan yaklaşık 0.1 µm ve daha küçük çapta oval ve uzunlamasına boşlukların olması 450 °C’de sinterlenen örnekte porozitenin boyutlarının farklı boyutlarda dağılım gösterdiğini ve sinterlemede oksit reaksiyonu ve aglomerasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Sonya vd.’nin LaCoO₃ yapısına demir ve nikel katkılayarak yaptıkları çalışmalarında % 20-25’lik porozite değerlerinin kristal mikroyapı görüntülerinde tespit edildiğini gözlemlemişlerdir (Harizanova vd., 2015). 450 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin relatif yoğunluğu yaklaşık % 52 olmakta buda büyük bir oranda poroziteye sahip olduğunu göstermektedir. SE görüntülerde bazı kobalt içeren taneciklerde yüzeyde parlama yani ışıltı olduğu bu parlamanın taneciğin pyritohedral olması nedeniyle düz yüzeylerinden yansıması olduğu tespit edilmiştir.



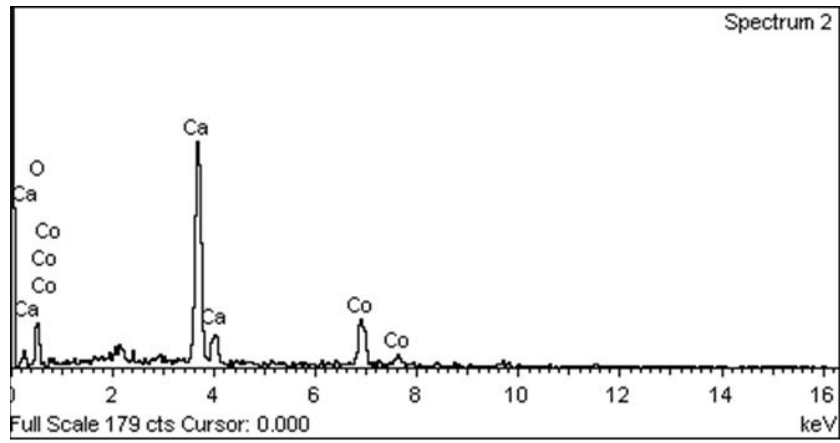
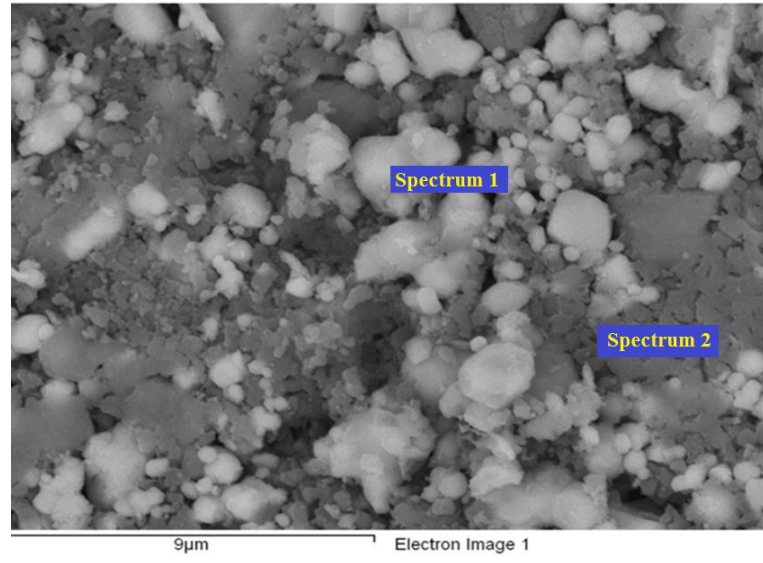
Şekil 4.12. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüleri.

SEM görüntülerinde tane-tane etkileşimi ve oluşan fazların kimyasal içerikleri belirlenebilmesinin yanında elementel olarak dağılımı gösteren elementel haritalama yapılarak oluşan fazlarda ve tanelerde elementel dağılım yoğunluğunun homojen olup olmadığının görülebilmesi sağlanabilmektedir. Bu kapsamda 450 °C’de sinterlenen örneğin yüzeyinde elementel haritalama yapılarak Şekil 4.13’te verilmiştir. Sotelo vd. (2016) K_2CO_3 ve $Ca_3Co_4O_9$ ’le yaptıkları çalışmada EDS haritalamayla tane sınırlarını ve mikroyapıyı ayrıntılı şekilde gözlemlemişlerdir. Yapılan elementel haritalama görüntüsü incelendiğinde; topografik olarak heterojen dağılımda belirli bölgelerde yığılmaların kalsiyum ve kobalt içerikli elementel dağılımda bölgesel olarak toplanmış aglomeralar oluşturduğu görülmektedir. Rastgele dağılımlı tanelerin renkli görüntülerde sinterlenmenin başladığı bölgelerde içiçe geçmiş olduğu net şekilde ayırt edilebilmektedir. Bu sıcaklık değerinde malzemenin teorik yoğunluğunun düşük olması düşük sinterleme sıcaklığından ve taneler arasında oluşacak reaksiyonun oluşumunun zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Liou vd., 2008).



Şekil 4.13. 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının elementel haritalama görüntüsü.

Sinterlenen örneklerin enerji dağılımlı X-Ray spectroscopy (EDX) analiz sonuçları SEM görüntüsündeki belli bir noktadan veya bölgeden alınarak elde edilen her elemente özgü piklerle numunelerde var olan elementlerin tespit edilmesini sağlar. Şekil 4.14’de 450 °C’de sinterlenen örneklerin SEM görüntüsü ve yapılan EDX spektrum pikleri verilmiştir. Spektruma göre elde edilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Küçük tanelerin biraraya gelerek oluşturdukları aglomerasyon bölgesi üzerine yapılan EDX spektrum analizinde tanelerin kobalt ve kalsiyum içerdiği bununda kalsiyum ve kobaltın reaksiyona girerek aglomera olduğunu göstermiştir. (Spektrum 2) elementel haritalamada daha çok bu aglomera olan bölgenin kalsiyum elementi içerdiği görülürken detaylı olarak EDX analiz yapıldığında kobaltında olduğu ve kalsiyum ile kobaltın reaksiyona girdiği tespit edilmiştir. Diğer taneler üzerine yapılan EDX analizinde ise (Spektrum 1) ağırlıklı kobalt elementleri içeren yuvarlak şekilli taneler olduğu belirlenmiştir.

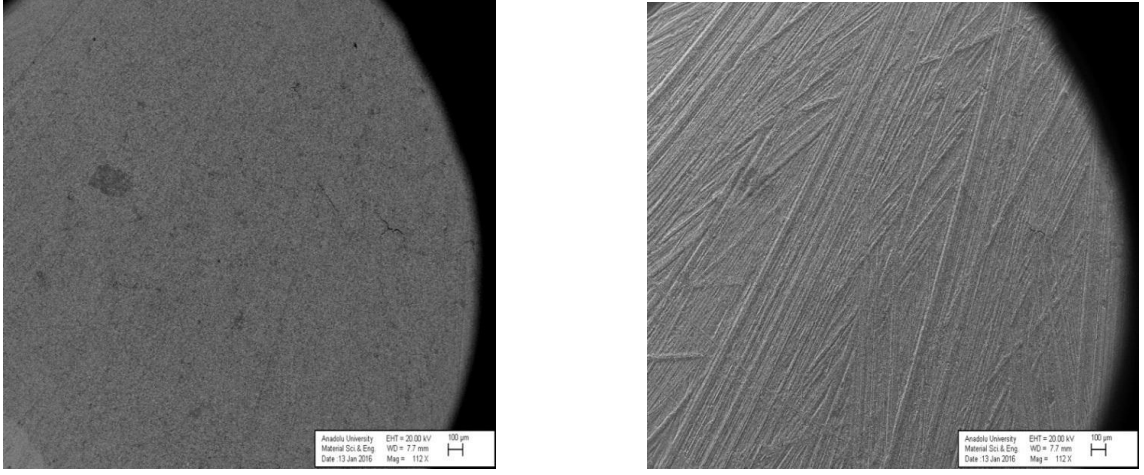


Şekil 4.14. NT2 kodlu reçetenin 450 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX.

Çizelge 4.7. 450 °C’de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element içerikleri.

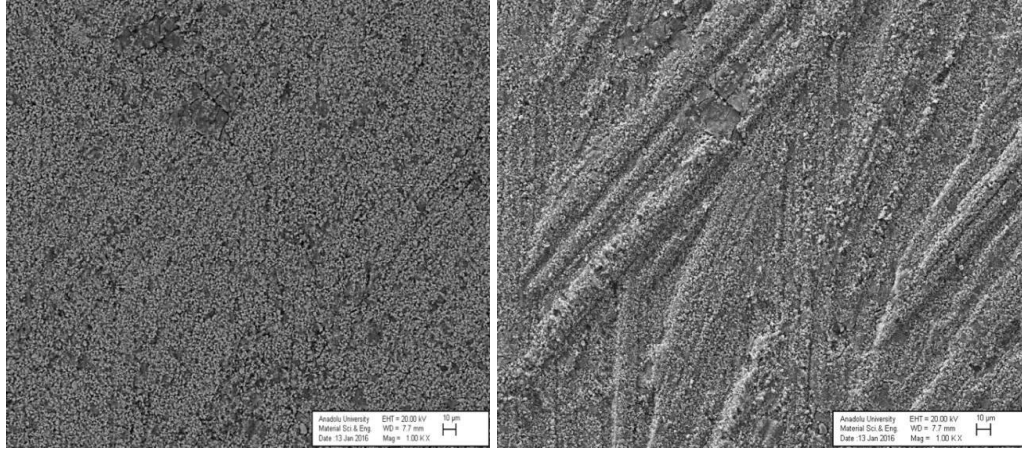
ELEMENT	Spektrum numarası	
	1	2
Oksijen	21.59	25.57
Kalsiyum	2.40	42.04
Kobalt	76.01	32.39
CaO	3.36	58.82
CoO	96.64	41.18

750 °C’de sinterlenen örneklerin mikroyapı incelemeleri için yapılan 100x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.15’te verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı artışıyla 750 °C’deki örneklerde 450 °C’de sinterlenen örneklerde olduğu gibi çatlak görülmemiştir. Buda tanelerin birleşmesi ve tane-tane etkileşiminin arttığı yani sinterleme işleminin başlamış olduğunu göstermektedir. BSE görüntülerinde yüzeyin daha düzgün olduğu belirlenmiştir. SE görüntülerde ise çok belirgin renk tonu farklılığı görülmediği tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile oluşan yönelmelerin spheluritik olarak ve ağ şeklinde gelişmeye devam ettiği ve bu yönelmelerin belirli bir yönde değil de rastgele bir şekilde oluştuğu görülmüştür.



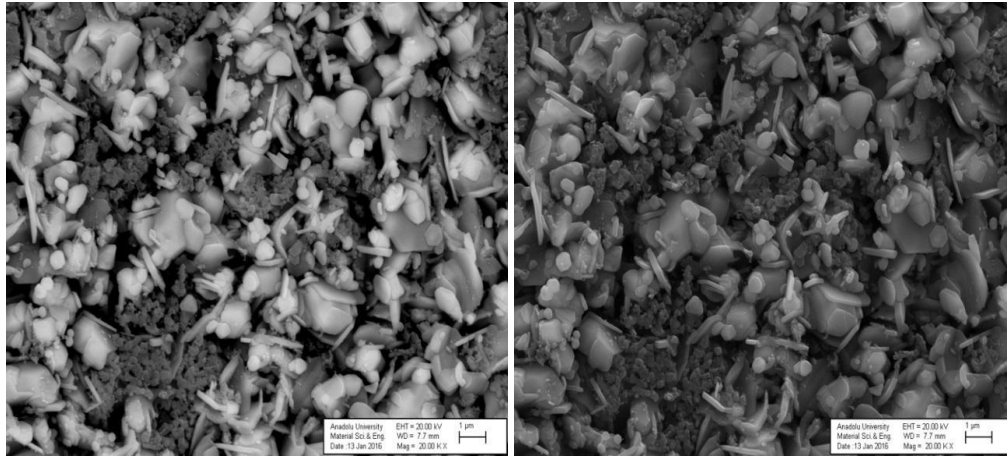
Şekil 4.15. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü.

NT2 karışımının 750 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütmede görüntüsü Şekil 4.16’da verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla bünyede daha homojen bir dağılım meydana gelmiştir. 450 °C ile kıyaslandığında 750 °C’de çubuksu şekilli kristallerin çok ince fiberlerin birleşmesi ile oluşmuş gibi bir görünümde olduğu ve yaklaşık 20µm kalınlığa kadar ve 5mm’ye kadar uzunluklarda ve fiber şekilli gelişikleri belirlenmiştir. Bunun yanısıra 0,5-2 mikron arası hegzagonal plakalarında fiber şekilli örneklerle girift bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir. SE görüntülerinde gözlemlenen tabakaların yanısıra iç kısımlarda oluşan tabakalı yapılarda gözlemlenmektedir. Çubuksu oluşumlar 0,5-1,5 mikron uzunluğunda değişirken koyu gri bölgelerde F. Delorme vd.’nin (2012)’de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısını oluşturan CaCO_3 , Co_3O_4 ve CaO yapıları incelerken alınan SEM görüntüleriyle kıyaslandığında farklı Co_3O_4 yapılarına benzer oluşumlar sergilediği belirlenmiştir. Diez vd., (2013) tarafından $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısına Cr doplanmasıyla elde edilen çalışma incelendiğinde SEM görüntülerinde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının gri kontrastın yoğun olduğunu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü.

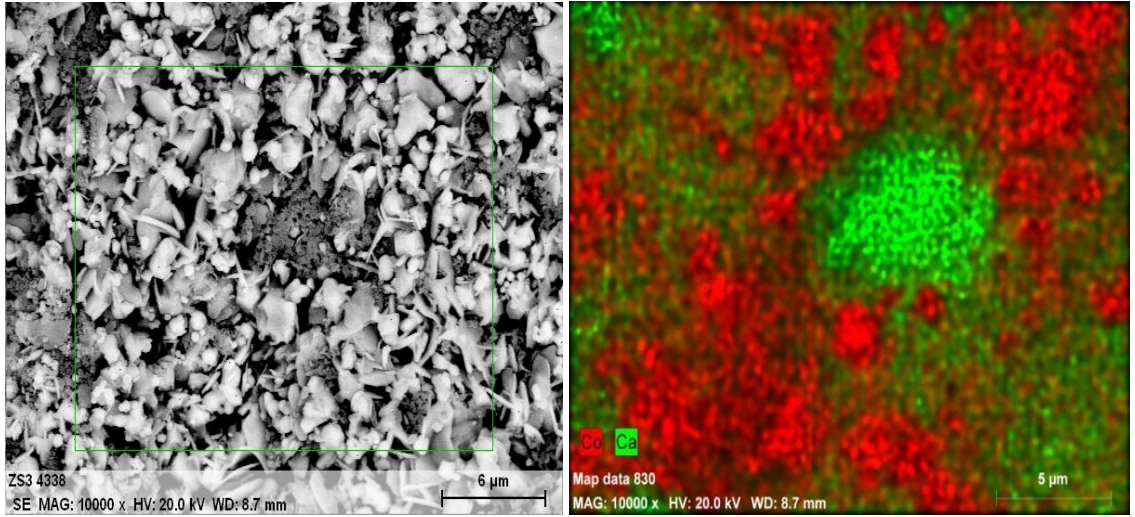
NT2 karışımının 750 °C’de sinterlenen örneklerinin 20.000x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile hekzagonal şekilli tabakalı kristallerin oluştuğu ve boyutlarının 0,1 µm ile 2 µm aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca BSE görüntülerinde daha koyu renkte olan kalsiyum içeriği yüksek çok küçük tanelerin bölgesel olarak toplandığı ve aglomerasyon oluşturduğu tespit edilmiştir. BSE ve SE görüntülerinde tanelerin büyüme eğiliminde olduğu ve taneler arasında oluşan boşlukların belirli bir yönde oluşum gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.17. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımının 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü.

Şekil 4.18’de verilen elementel haritalama görüntüsünde 450 °C’deki örneğe göre kıyaslandığında kalsiyum ve kobaltın elementel dağılım olarak daha homojen hale geldiği ve bazı yerlerde bölgesel olarak kalsiyum içerikli aglomeraların toplanma gösterdiği görülmektedir.

Elementel haritalama yapılan görüntüde 750 °C’de oluşan tane-tane etkileşimi ve kristalizasyonun genel yapı içerisinde kırmızı ve yeşil renklerle gösterilen kobalt ve kalsiyumun birlikte daha yoğun olduğu ve bu sıcaklıkta daha fazla reaksiyona girdiği tespit edilmiştir. Çubuksu ve plaka şekilli kristallerin yer aldığı SE ve BSE görüntülerinin elementel haritalama yapılarak elde edilen görüntülerinde daha homojen bir dağılımda yapının olduğu tespit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki sıcaklık artışı ile 750 °C’de sinterlenen örneklerde sinterlemenin başladığı ve tane-tane etkileşimlerinin artışı ile hekzagonal yapıda plaka şekilli kristallerin oluşmasıyla ortaya koyulmaktadır.

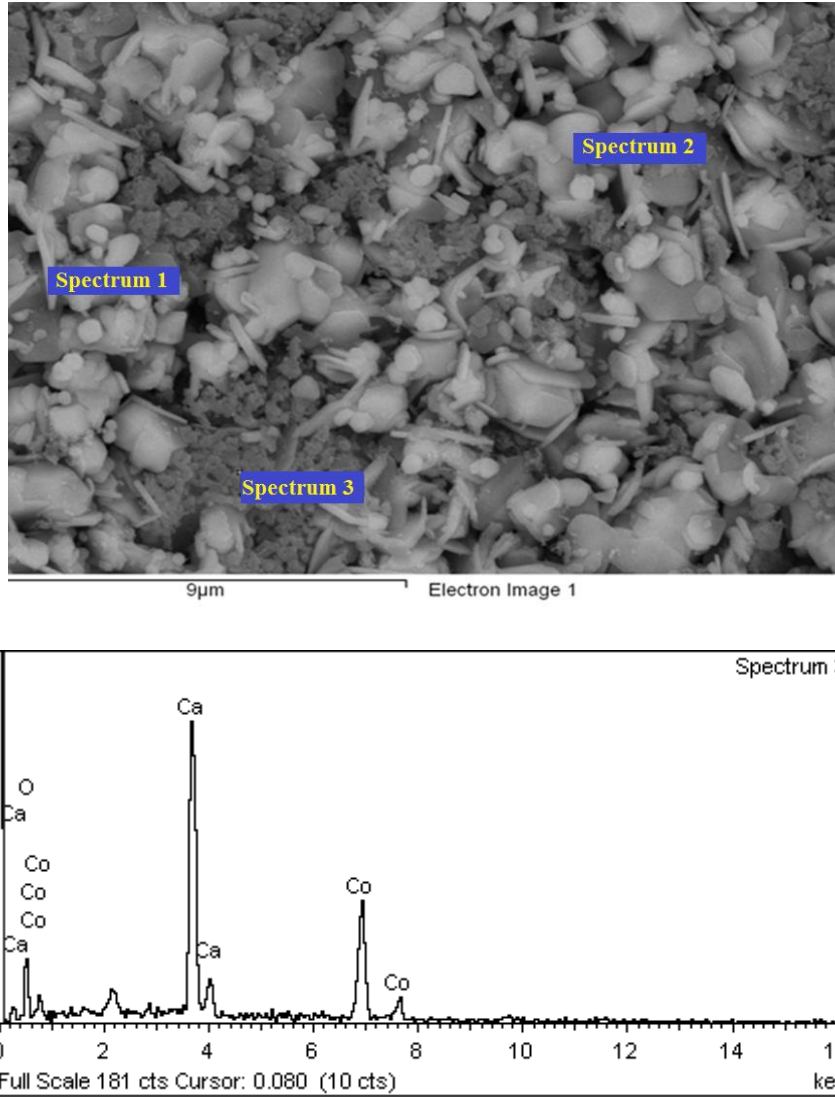


Şekil 4.18. 750 °C’de sinterlenen NT2 karışımın elementel haritalama (mapping) görüntüsü.

Şekil 4.19’da SEM görüntüsü üzerindeki tanelere ve kristaller üzerine yapılan EDX spektrum analiziyle elde edilen elementel içeriğin değerlerini gösteren oranları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

SEM görüntüsünde taneler ve kristaller üzerine yapılan EDX analizine göre belirlenen elementlerin oranları 450 °C’de sinterlenen örnekte kalsiyum oranı fazla kobalt oranı düşükken, 750 °C’de sinterlenen örneklerde bu elementel oran değişmekte ve tam tersi oransal dağılımda gerçekleşmekte kalsiyum oranı % 42’lerden % 19’a gerilerken, kobaltın oranı % 32’lerden % 57’lere artmaktadır (Spektrum 3). Bu da yapıda meydana gelen reaksiyonel değişim sonucu oluşan fazların ve tanelerin mikroyapısal olarak 750 °C’de değişimiyle morfolojik olarak

meydana gelen farklılıkları ve kalsiyum ile kobaltın reaksiyonu ile yeni fazlar ve kristaller oluşturduğunu ortaya koymaktadır.



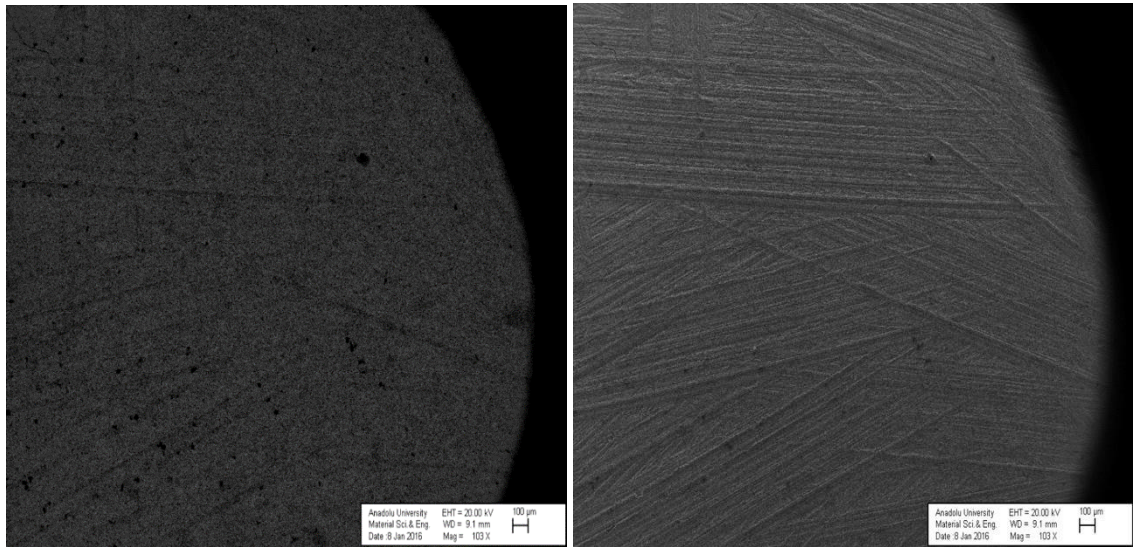
Şekil 4.19. NT2 karışımının 750°C’de sinterlenen örneklerinin görünümü ve EDX spektrumu.

Spektrum 1 analizinde kalsiyum % 19 ve kobaltın yaklaşık üç kat fazla oranda olduğu bu oranların $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının oluşumunda temel faz olan CaCo_2O_4 kristalleri olduğu belirlenmiştir. Bu faz XRD piklerinde 980 °C’de görülmekte iken 750 °C örneklerde bu kristallerin oluşumunun başladığı tespit edilmiştir. Spektrum 2’de kimyasal olarak yaklaşık % 5 kalsiyumun kobalt taneleriyle reaksiyona girdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. 750 °C’de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element miktarları.

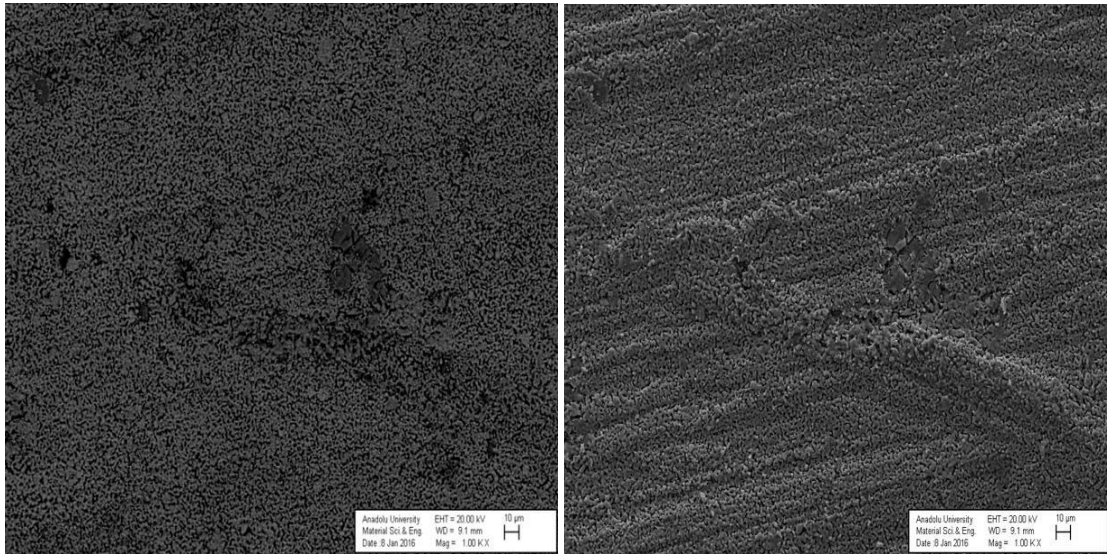
ELEMENT	Spektrum numarası		
	1	2	3
Oksijen	23.30	21.82	24.53
Kalsiyum	19.44	4.70	31.65
Kobalt	57.25	73.48	43.82
CaO	27.21	6.57	44.28
CoO	72.79	93.43	55.72

NT2 karışımının 980 °C’de sinterlenmesi ile elde edilen örneklerin mikroyapıları incelendiğinde düşük sıcaklıklara göre daha belirgin bir mikroyapı farklılığı olduğu belirlenmiştir. 980 °C’de sinterlenen örneğin 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. 100x büyütmede BSE görüntülerinde yapıda küçük boşluklar ve düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde belirgin olmayan yönlenmeler bu sıcaklıkta artmış ve SE görüntülerinde yüzeydeki yönlenmeleri daha düzenli ve belirli kalınlıklarda birçok çizgiler olarak aynı yönlerde oluşmuş çubuksu çizgilerle yönlenmeler kendisini göstermektedir. 450 °C’de belirgin olan ve 750 °C’de çok küçük kılcal birkaç çatlak görülen örneklerle göre bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerin yüzeyinde herhangi bir çatlak görülmemesi belirgin olarak sinterlemenin etkili olduğunu ve tane-tane etkileşiminin belirgin olarak etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. NT2 karışım 980 °C’de sinterlenen örnek 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

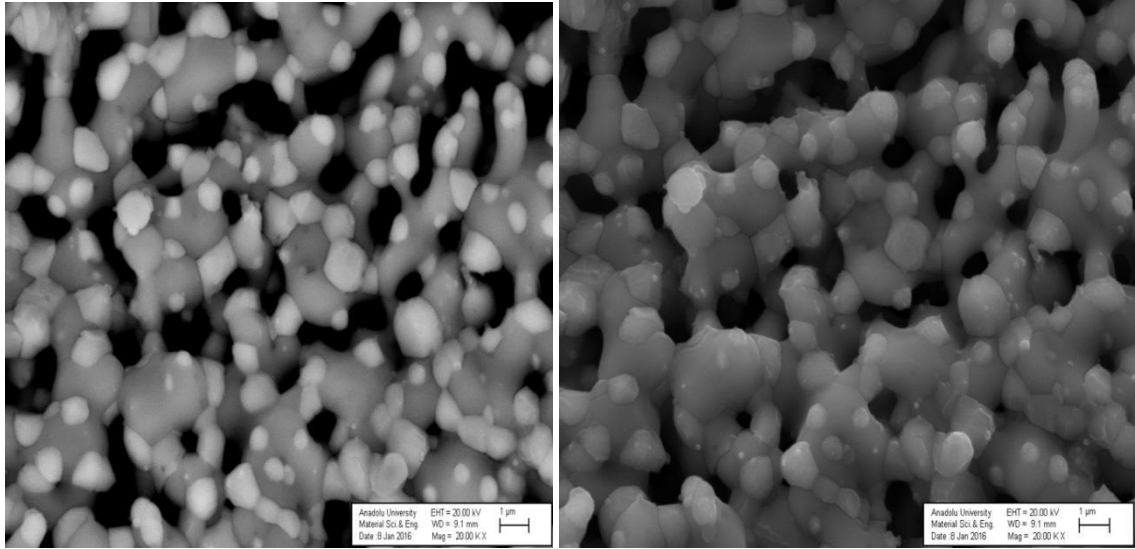
Şekil 4.21’deki BSE görüntülerinde açık griler kobaltları, daha koyular kalsiyumları siyah bölgeler ise yapıda oluşan boşlukları göstermektedir. 1000x büyütmede elde edilen görüntülerden sinterlemede oluşan boşlukları ve SE görüntülerinde net olarak oluşan küçük kristal taneleri ile tanelerin belirli yönlerde yönelme yaparak çizgisel bir çubuk şekilli oluşumda mikroyapı belirlenmiştir. Küçük taneler arasında görülen çok küçük boşlukların görünümde boşluk oranı artmış gibi görünse de bu sıcaklıkta sinterlemede relatif yoğunluğun % 59 olması bünyede yaklaşık % 41 oranında boşluk olduğunu ve bu boşluklarında çok küçük boyutlarda ve homojen bir dağılımda olduğu görülmektedir. Literatürde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının ~900-960 °C’ler arasındaki sinterleme davranışında yavaş ve düşük olarak yoğunlaşma gösteren bir davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. 980 °C’de sinterlenen örneklerde de relatif yoğunluğun % 59 değerinde olması 450 °C’de sinterlenen örneklerde ise % 52 değerinde olması sıcaklığa bağlı olarak relatif yoğunluk artışının çok düşük olmasıyla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişiminde yoğunlaşmanın yavaş olduğunu göstermiş ve literatürde elde edilen verilere benzer sonuçlar elde edilmiştir (Sotelo vd., 2012).



Şekil 4.21. NT2 karışımının 980 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

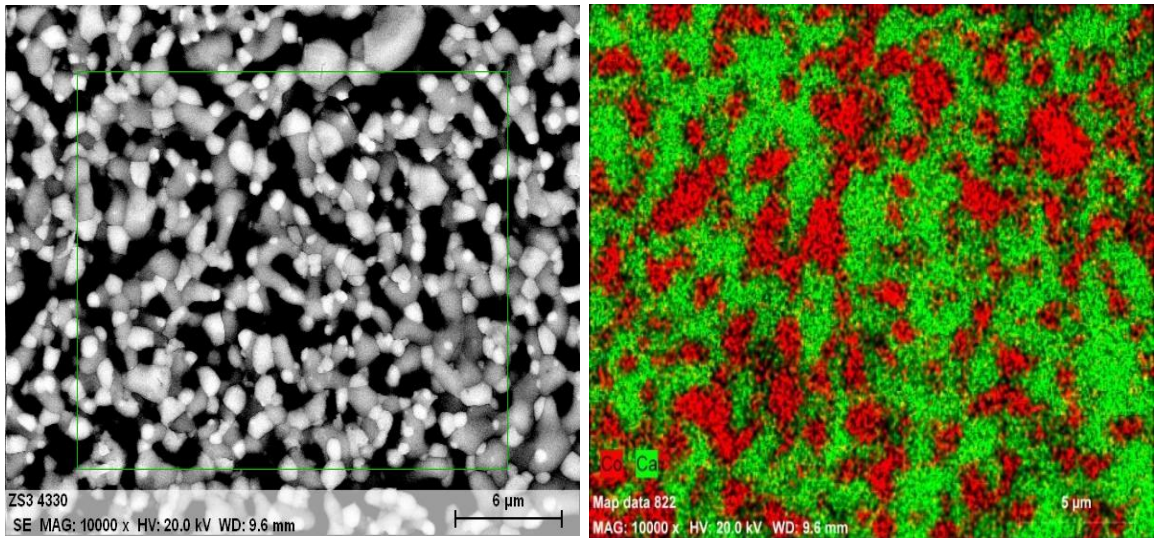
980 °C’de sinterlenen örneklerin 20.000x büyütme ile elde edilen görüntüleri BSE ve SE olarak Şekil 4.22’de verilmiştir. Artan büyütme oranı ile tanelerin birbiri ile yaptığı tane-tane etkileşimi belirgin olarak görülebilmektedir. Miyazawa (2016) ve arkadaşlarının hibrit mikrodalgayla ürettikleri $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerinin mikroyapısal incelemelerinde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısının sahip olduğu güçlü anizotropinin tanelerin şekillenmesinde etkin rol oynadığını tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Song ve arkadaşlarının (2015) yaşlandırma prosesiyle

elde ettikleri $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerin mikroyapısını incelediklerinde 0,5 μm ve 3 μm aralığında boyutlarda plaka şekilli kristallerin gelişim gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Literatürde belirlenen çalışmalarla kıyaslandığında elde edilen SEM analiz görüntülerinde oluşan mikroyapısal gelişiminin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının sahip olduğu CdI_2 ve kaya tuzu bileşimli monoklinik kristal oluşumunda *c*-ekseni ve *ab*-düzlemi yönündeki değişimden etkilendiğini göstermektedir (Miyazawa, 2016). Bu sıcaklık dönüşüm noktasında plaka şekilli, fiber yada çubuk şekilli, ince uzun yada hegzagonal yapılar bir arada yer almakta ve çok çeşitli morfolojik oluşum göstermektedir. BSE görüntülerinde beyaz veya açık renkli tanecikler kobalt içeren taneler olmakta ve diğer koyu renkli taneler ise oluşan kalsiyum ve kobalt içerikli fazları göstermektedir. Sinterlemede kalsiyum içeren tanelerin olmaması ve açık renkli tanelerin ise bir mikrondan daha küçük boyutlarda olması düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin SEM görüntülerinde tespit edilen sıcaklığa bağlı olarak aktif reaksiyon yapan ve $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşumunda baskın olan elementin kalsiyum olduğu bu sıcaklıkta oluşan mikroyapı ile doğrulanmıştır. Açık renkli tanelerin koyu olan tanecikler arasında kalması ve çevrelerinin sarılmış olması nedeniyle kobalt içeren tanelerin kalsiyum içeren tanelere göre daha geç reaksiyona katıldığı belirlenmiş buda tam olarak istenilen fazın oluşabilmesinde ve reaksiyona girmeyen kobalt içerikli tanelerin tamamen tüketilerek reaksiyonun tamamlanabilmesinde daha uzun süreli sinterleme yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca daha fazla büyütme ile belirgin olarak tanelerin birbiri ile yaptığı tane-tane etkileşimlerinin rahatlıkla görülebilmesi yanında SE görüntülerinde taneler arasında oluşan boşlukların ve porlarında belirli bir yönlenmeyle oluşum gösterdiği görülmektedir. Oluşan tane-tane etkileşimlerinin arka arkaya dizilmiş ve birbirine bağlanmış bir görünümde olması buna görede taneler arasında oluşan boşlukların uzunlamasına belirli uzunluklarda kanallar şeklinde oluşum gösterdiği, taneler arası boşlukların sanki bir kanyon gibi yönlenme oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu şekilde oluşan kanal şekilli boşluklarda ısıнын dağılımında yönlendirilebileceği ve ısıнын yönlendirilmesi ile termoelektrik malzeme olarak davranışlarının olumlu yönde gelişeceği düşünülmektedir.



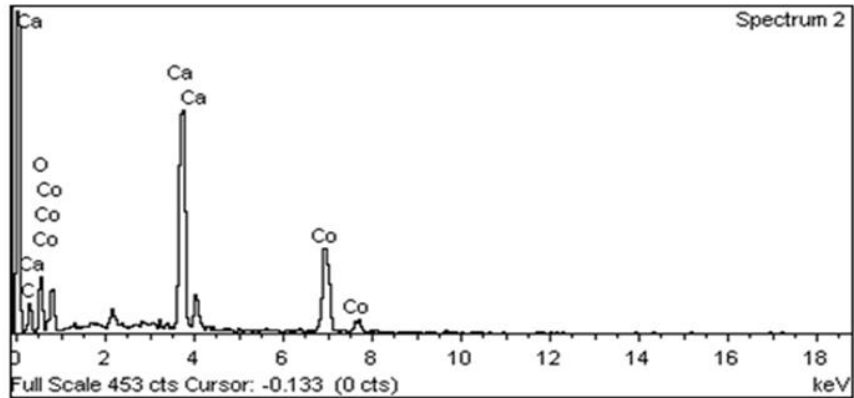
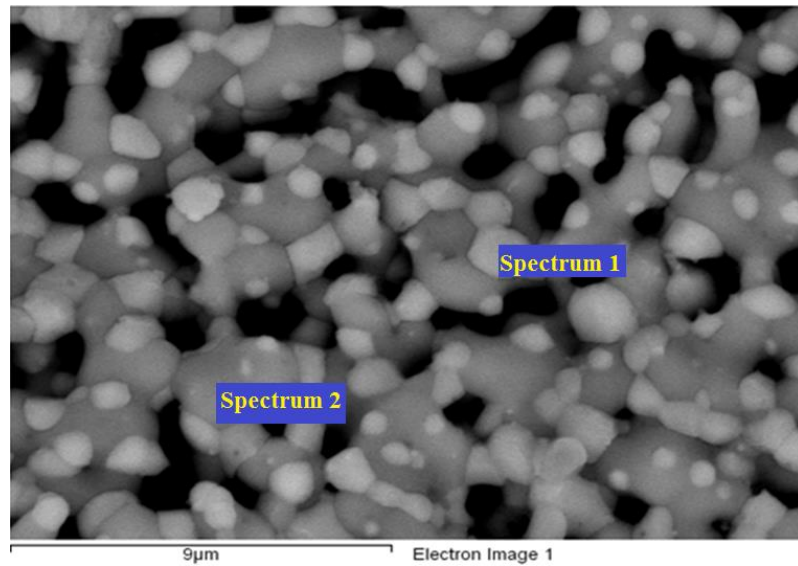
Şekil 4.22. NT2 karışımı 980°C’de sinterlenen 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) örnek görüntüsü.

Şekil 4.23’te mikroyapıda meydana gelen bağlanmaların elementel haritalama görüntülerinde sinterleme sonucu oluşan aglomeraların tane-tane etkileşimleriyle arttığı ve siyah bölgelerde kobalt yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Delorme vd.’nin 2015 yılında yaptıkları $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{-Co}_3\text{O}_4$ kompozitleri üzerine çalışmalarında plaka şekilli Co_3O_4 ve aglomera olmuş oktahedral $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapılarının oluştuğunu belirtmişlerdir. 980 °C’de sinterlemede aglomera olmuş tanelerin arttığı ve taneler arası etkileşimle artan reaksiyonla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişmeye başladığı belirlenmiştir.



Şekil 4.23. NT2 karışımının 980 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.

980 °C’de sinterlenen örneklerin mikroyapılarında taneler arasında belirgin aglomerasyon görülürken taneler üzerine yapılan EDX analizlerinde bazı tanelerin yeterli kobalt atomunu bünyesine alamadığı belirlenmiştir. Buda göstermektedirki kobalt atomlarının tanelerin içerisine difüze olabilmesi ve stokiometrik olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının oluşabilmesinde daha fazla sürede sinterleme yapılması gerektiğini göstermiştir. 980 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde meydana gelen mikroyapı farklılaşmasının çok fazla olduğu gözlemlenmiştir. Daha çok yapısal değişimler gözlemlenmesiyle birlikte tanelerin bağlanma ve diziliminde meydana gelen farklılıklarda ön plana çıkmaktadır. Bu da $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısındaki a ve c eksen yönündeki latis değerlerinin değişen β açısına bağlı olarak meydana getirdiği anizotropinin mikroyapıda tanelerin levha ve tabaka yapıları oluşumlarına doğru yönelmelerine neden olduğunu göstermektedir (Constantinescu vd., 2015).



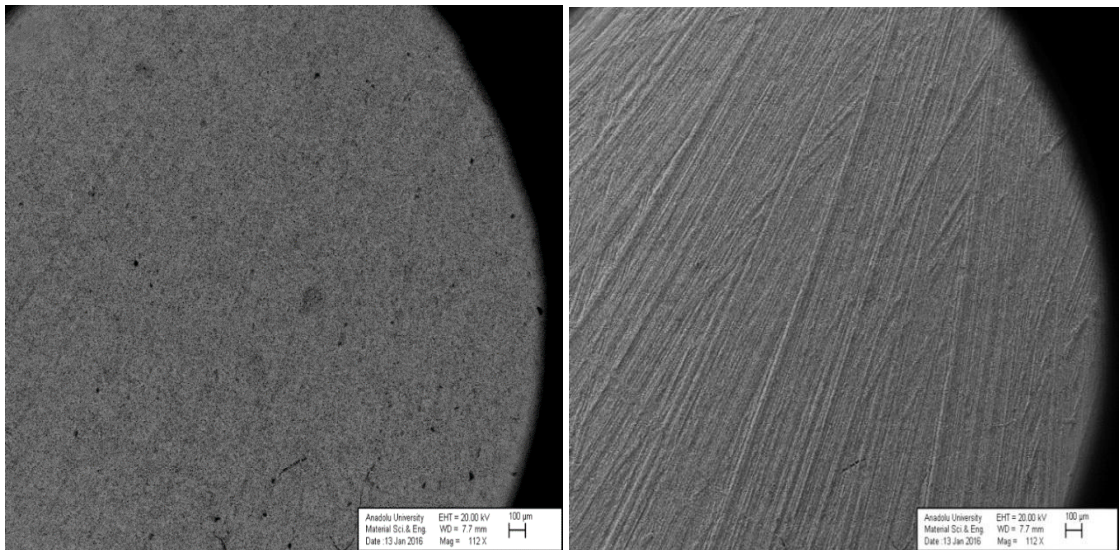
Şekil 4.24. NT2 kodlu reçetenin 980 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX.

Yuvarlak taneler üzerinde yapılan elementel analiz (Şekil 4.24) sonucunda spektrum 1 için % 10 kalsiyum ve % 68 kobalt belirlenirken spektrum 2 için ise % 33 kalsiyum, % 42 kobalt oranı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. 980 °C’de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element içerikleri.

ELEMENT	Spektrum numarası	
	1	2
Oksijen	22,35	24,67
Kalsiyum	9,96	33,01
Kobalt	67,69	42,33
CaO	13,94	46,18
CoO	86,06	53,82

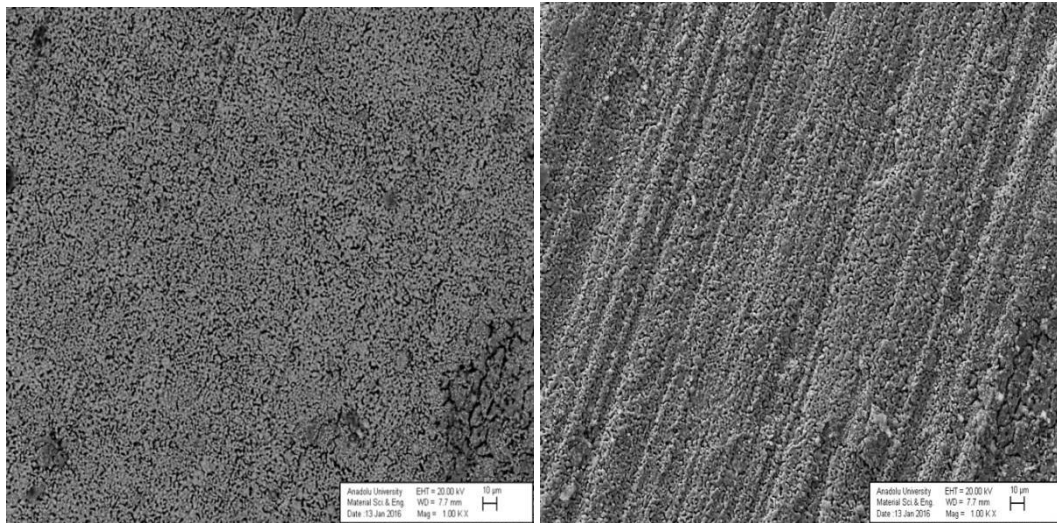
Sinterleme çalışmalarında 1020 °C’de sinterlenmiş örneklerin 100x büyütme BSE görüntülerinde (Şekil 4.25) yapıda çatlakların oluşmadığı ancak belirgin olarak bölgesel boşlukların oluşumu gözlenmektedir. SE görüntülerinde (Şekil 4.25) ise çatlaksız yapıda çubuksu görünümde spheluritik gelişimin belirli bir yönlenmede ve daha düzenli ancak çubuksu görünümdeki yönlenmenin kalınlıklarının değişim gösterdiği, çizgisel ve lineer şekilde kristallenmeye doğru yönlendiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.25. 1020 °C’de sinterlenen NT2 karışımın 100x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü.

1000x büyütmede BSE görüntülerinde bölgesel oluşan taneler arası boşlukların belirgin olduğu ve yüzeyde çok küçük taneciklerle belirli büyüklükte taneciklerin toplanma yaptıkları belirlenmiştir. SE görüntülerde çizgisel olarak çubuksu görünümün belirgin bir şekilde olduğu görülmektedir. Bu çizgisel yönlenmede tanelerin arka arkaya sıralanma gösterdiği ve bazı ara bölgelerde iri tanelerin veya tane büyümelerinin oluşum gösterdiği belirlenmiştir.

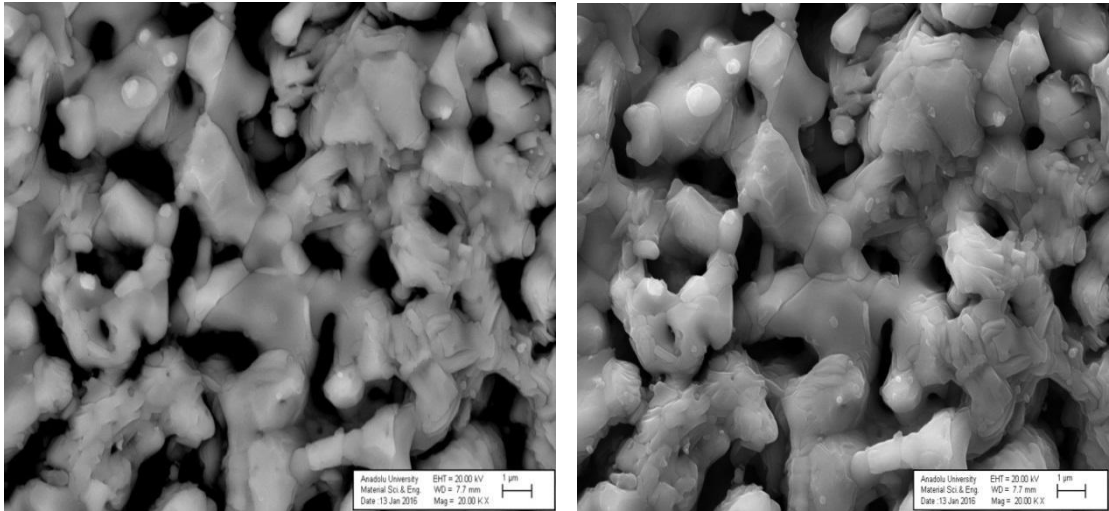
SE görüntüsünde sağ alt köşesinde 10 μm kalınlığında ve yaklaşık 40 μm uzunluğunda çubuksu görünümün çevresinde bir boşluk oluşumu ile birbirine paralel yönlenmiş çubuksu tanelerin uzamış olması yönlenmenin kalınlıklarının artışı ile devam ettiğini göstermektedir. Boşlukların ise bu dizilimde arada sanki kopmalar varmış gibi görüldüğü ancak bunun tanelerin birbiriyle oluşturdıkları boyun bölgelerinin düzgün olmaması ve tanelerin zikzak şeklinde uzaması nedeniyle olduğu tespit edilmiştir. 1020 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş örnekte mikroyapı oluşumu daha net görülebilmekte ve düşük sıcaklıkta sinterlenen örneklerle kıyasla daha düzenli bir yapısal oluşuma sahiptir.



Şekil 4.26. 1020 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen NT2 karışımının 1000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü.

Sinterlenen örneklerin 20.000x büyütmeyle çıkarılması ile tanelerin birbiriyle yaptıkları reaksiyonlarla etkileşimler net olarak görülmektedir (Şekil 4.27). BSE görüntülerinde atomik ağırlığı yüksek atomların oluşturduğu açık renkli yansımalar belirgin görülmemekte, bazı noktalarda 0,1 μm boyutlu küçük tanecikler beyaz renkte kobalt içeren taneler olarak tespit edilebilmektedir. SE görüntülerinde tanelerin belirgin olarak içiçe geçtiği ve sinterlemenin belirgin oluşumu görülebilmektedir. Taneler arasında oluşan boşlukların bazılarının altıgen şekilli

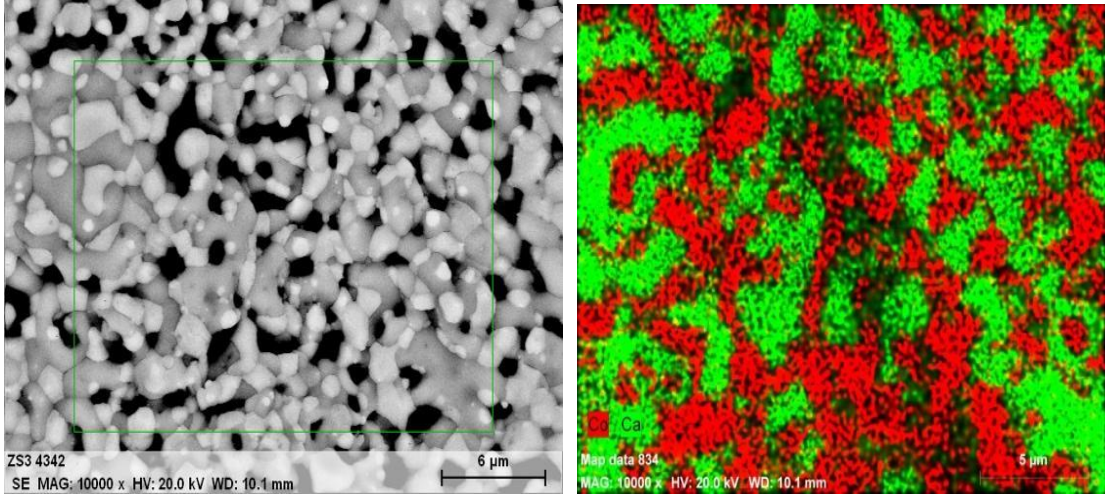
olması tane sınır açılarının 120 derecede bağlanma gösterdiğini ve yuvarlak boşluklarında sinterlemede yoğun difüzyon oluşumuna yönlendiğini göstermektedir. Tanelerin üst üste tabakalı bir yığılmaya yönlendiği bazı tanelerin ise çubuksu fakat kalın olmayan ince tabakalar halinde oluşum gösterdiği belirlenmiştir. Genel olarak tanelerin tabakalaşma halinde birbirinin üstüne yığılma gösterdiği belirgin olarak görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin mikroyapı analizlerinden farklı oluşan bu sıcaklıkta oluşan mikroyapı görüntüsünde Lin vd 2016'da yaptıkları çalışmada elde ettikleri SEM görüntülerinde yaprağımsı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oluşumlarının bu sıcaklıktan itibaren meydana gelen dönüşümlerle oluştuğunu belirttikleri $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerine benzerlik göstermektedir. Güneş vd. tarafından 2015 yılında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapılarının tane boyu ve porozitesi üzerine yapılan çalışmada belirtilen küresel yapılar ve Harizanova vd. 2015'te LaCoO_3 yapılarının daha iyi şekillenmesiyle meydana gelen birbiriyle kaynaşan tanelere benzer yapıların oluşumu ve porozitedeki değişim benzer davranışlar göstermiştir. Relatif yoğunluk değerlerinde 980 °C'de ~% 59 civarındaki relatif yoğunluk değerinin bu sıcaklıkta % 65 olduğu ve yaklaşık % 6 yoğunluğun arttığı görülmektedir. SE görüntülerinde 0,5-5 μm boyutları arasında aglomerasyonla oluşmuş taneciklerin olduğu ve tanelerin daha tabakalı, üst üste yığılma oluşumlarını meydana getirdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. 1020 °C'de sinterlenen NT2 karışımının 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) SEM görüntüsü.

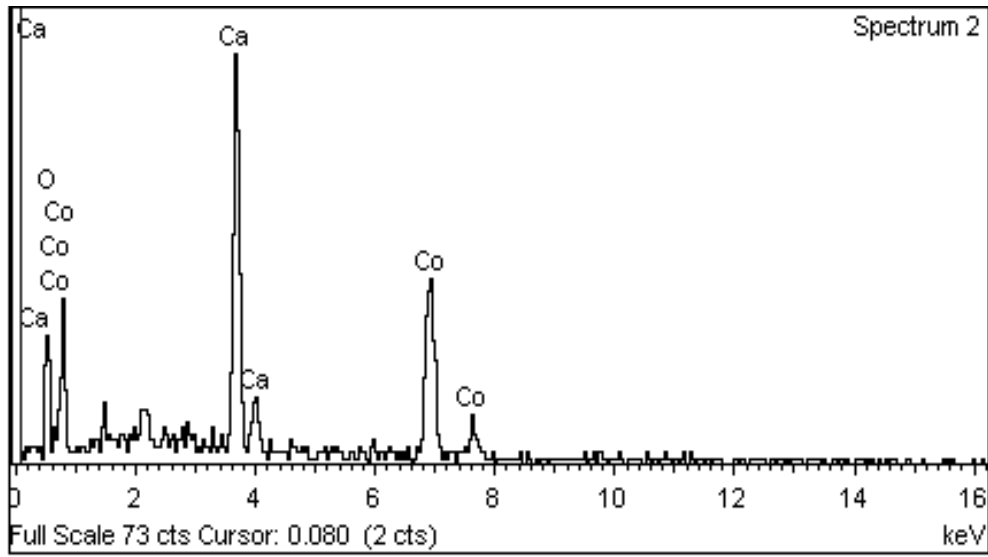
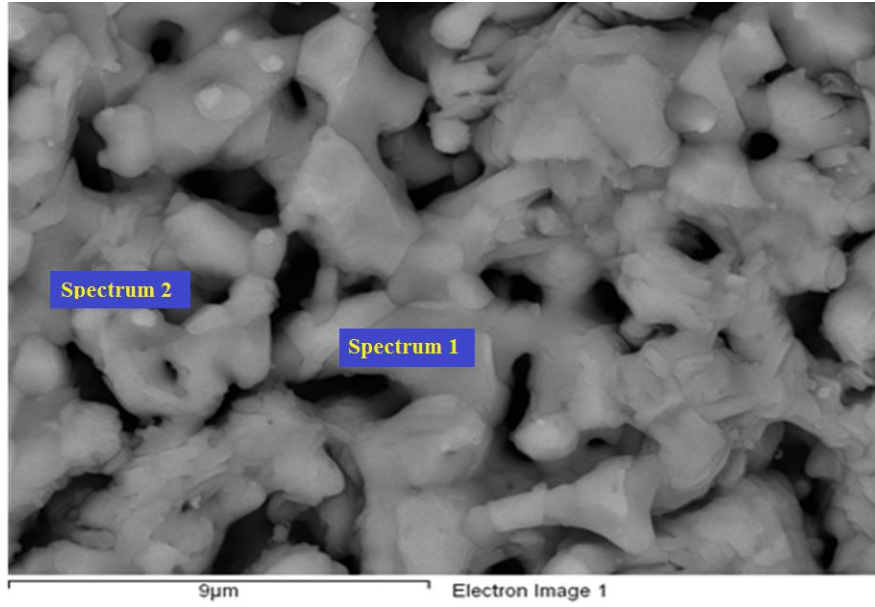
Şekil 4.2'de elementel haritalama görüntülerinde kalsiyum ve kobaltın elementel dağılımı tanelerin hala belirli oranda kalsiyum ve kobalt yönüyle zengin olduklarını göstermektedir. Stokiyometrik olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının kobalt içeriğinin yüksek olması tanelerin elementel haritalamasında kalsiyumu yüksek bölgelerinde bulunması nedeniyle sinterleme süresinin

yetersiz olabileceğini göstermektedir. Daha uzun sürede sinterleme yapılması halinde elementel homojen bir dağılımın sağlanabileceği belirlenmiştir. Elementel haritalamada kobalt ve kalsiyum elementel dağılımında az bölgede oval ve yuvarlak şekilde dağılım görülürken daha çok uzunlamasına bir çubuksu şekilde elementel dağılımın olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.28. NT2 kodlu reçetenin 1020 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.

Oluşan tanelerin üzerine EDX analizi yapıldığında (Şekil 4.29.) tanelerin kobalt yönüyle zengin olduğu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ stokiometrisine yakın değerlerde oluşum gösterdiği belirlenmiştir. Tabaka şeklinde tanelerde kobaltın element olarak daha fazla olması istenilen fazın üretilmesinde sıcaklığın yeterli olduğunu ancak sinterleme süresinin uzatılarak homojen dağılımda kristallerin oluşturulabileceği belirlenmiştir.



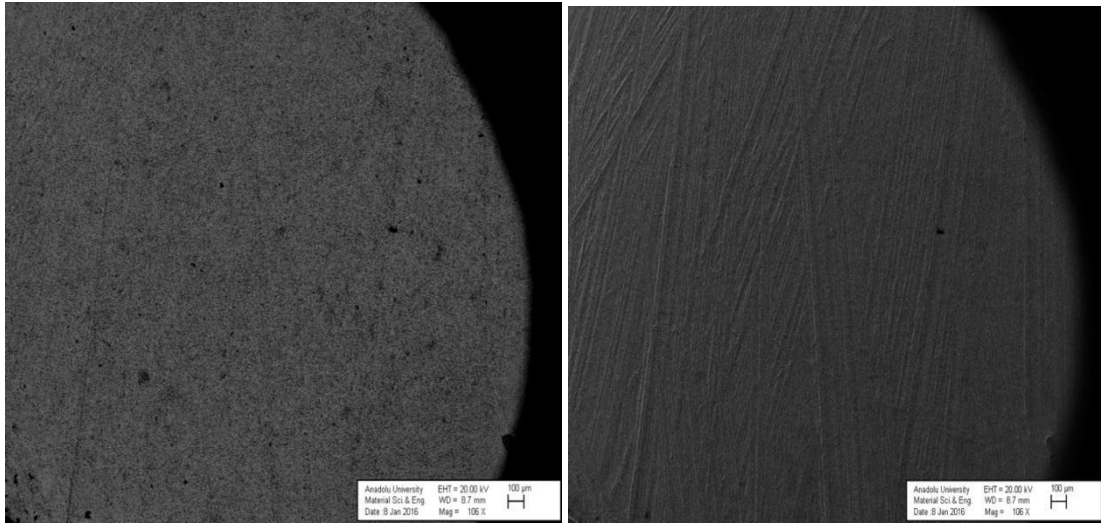
Şekil 4.29. NT2 kodlu reçetenin 1020 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX spektrumu.

Görüntülerde tanelerin üzerine yapılan EDX analizleri ile elde edilen elementel oranları Çizelge 4.10’da verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarında kalsiyum miktarı düşerken, kobalt oranı artış göstermektedir. Kobalt oranının artışı yapıdaki $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerinin oluşumlarının artışıyla stokiometrik olarak homojen bir dağılım göstererek meydana geldiğini göstermiştir. Bu stokiometrik değişim karışımdaki kalsiyum ve kobalt atomlarının birbirini içine difüze olması için gerekli olan sıcaklığın yeterli olduğunu ancak sinterleme süresinin yetersiz olması nedeniyle yeterince atomik difüzyon yapılamadığını artan sıcaklığa rağmen bazı oluşan fazların yeterli stokiometriye ulaşamadığını göstermektedir.

Çizelge 4.10. 1020 °C’de sinterlenen NT2 kodlu karışımın ağırlıkça element içerikleri.

ELEMENT	Spektrum numarası	
	1	2
Oksijen	21,97	24,27
Kalsiyum	6,14	29,03
Kobalt	71,89	46,70
CaO	8,60	40,62
CoO	91,40	59,38

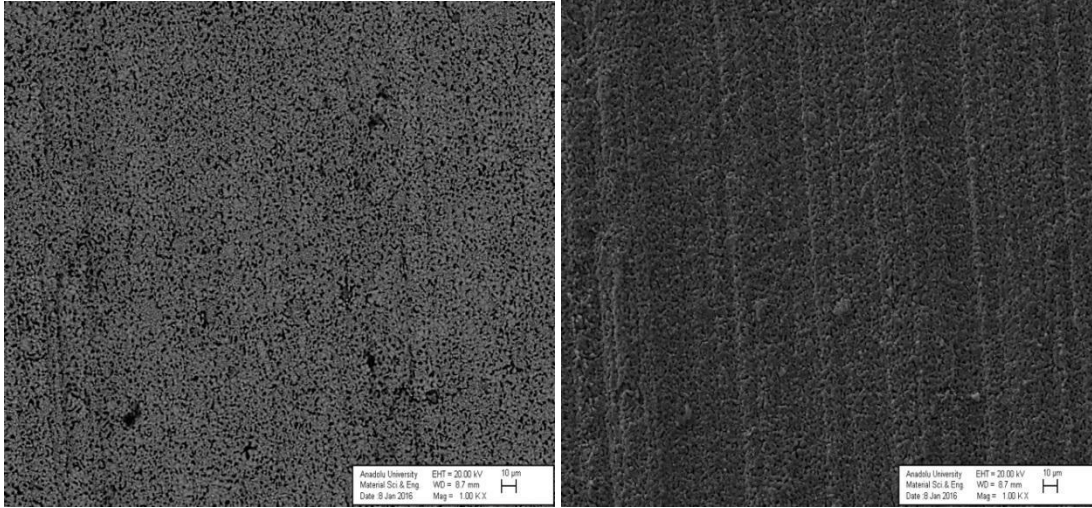
Sinterleme sıcaklığı artırılarak 1060 °C’de sinterlenen örneklerle ait 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri (Şekil 4.30) incelendiğinde BSE görüntülerinde boşlukların olduğu SE görüntülerinde ise çizgisel olarak yönelmiş çubuksu görünümün pelet boyunca geliştiği gözlenmiştir. Çizgisel yönelme yapan çubuksu tanelerin birbiri ile üst üste dar açılar yaparak kesişme gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.30. 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

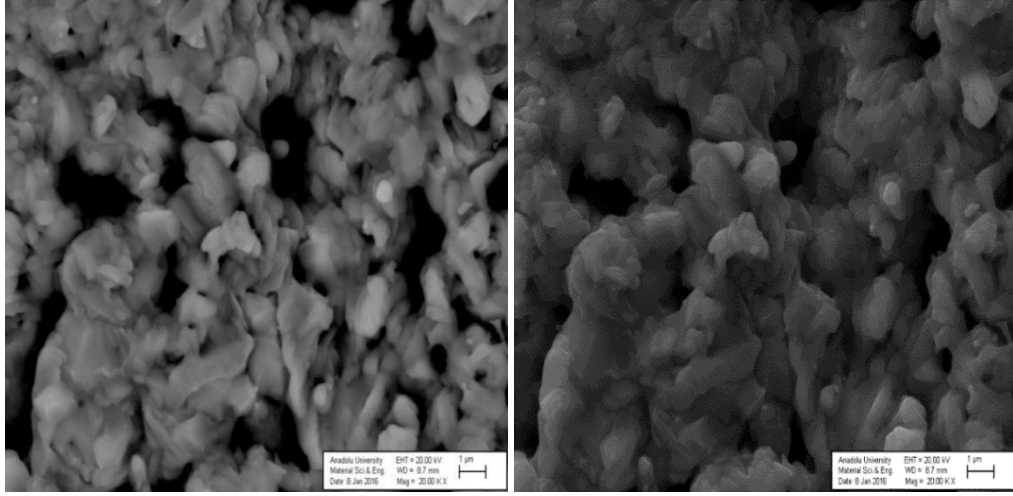
Büyütme oranının artırılması ile BSE görüntülerinde tanelerin belirli bir yönelmede olduğu ve renk olarak homojen bir dağılımda olduğu görülmektedir (Şekil 4.31). SE görüntülerinde çizgisel yönelmiş uzun çubuksu dilizimlerde ara bölgelerde iri tanelerin oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.32.). Genel mikroyapı görüntüleri incelendiğinde homojen mikroyapı içerisinde dağılmış çok küçük boyutlarda gözenekler görülmektedir. Büyük çaplı boşluklar oluşumunun çizgisel yönelme ile aynı yönlü olarak oluşum göstermiştir. Buda tanelerin

sinterleme esnasında arka arkaya dizilim gösterirken birbirini çekmesi ile belirli bir mesafe sonrasında bu çekmenin boşluk olarak kaldığını düşündürmektedir.



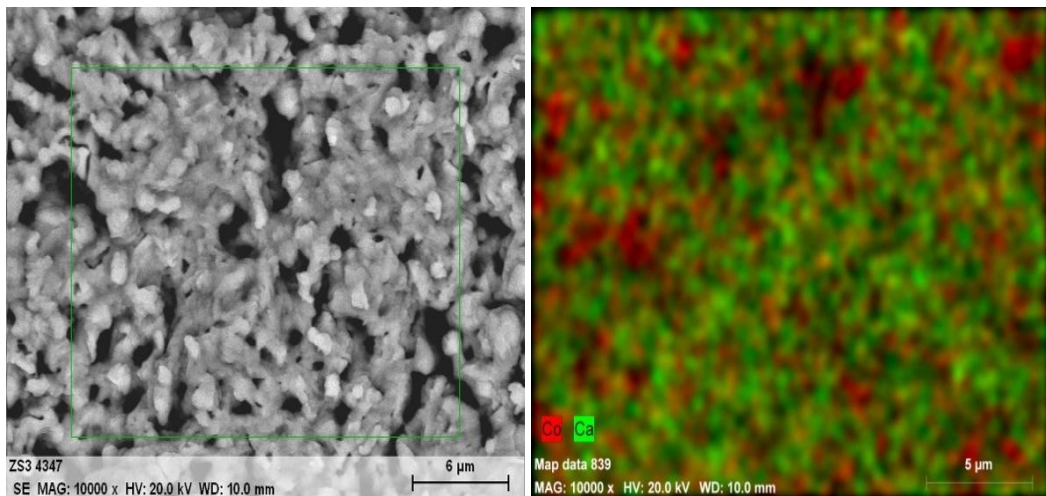
Şekil 4.31. 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Büyütme oranı 20.000x değerine getirildiğinde taneler arasında oluşan por yapıları ve şekilleri belirgin olarak seçilebilmektedir (Şekil 4.32). BSE görüntülerinde atomsal olarak spesifik bir yansıma olmadığı bunda atomik dağılımın homojenleştiği ve belirli bir element içeren tanelerin olmadığını göstermiştir. Tanelerin oluşturduğu ağ yapısı incelendiğinde tabakalı yapıların ve kaynaşan plaka yapılarının üstüste yığıldığı ve tanelerin üst üste yığılma ile beraber yuvarlanarak yuvarlanmış halkalar ve ovalimsi halkalar halinde dizilim gösterdiği belirlenmiştir. Yaprımsı yapılarda taneler birleşerek daha büyük yuvarlak ve ovalimsi şekilde ağ yapılarına dönmekte ve rastgele yönlenmektedir. Daha küçük büyütme oranlarında görülen boşlukların tabakalı tanelerin birbiri ile bağlanarak yuvarlanması ile aralarında oluşan boşlukların olduğunu bu boşluklarında termoelektrik malzeme olarak kullanımında ısı dalgalarının hareketini yönlendirebileceği düşünülmektedir. Boşlukların yuvarlak şekilde olanlarının 0,5 µm’den daha küçük çaplarda olurken, uzunlamasına ve ovalimsi şekilde boşluklar ise 1 µm-1,5 µm kalınlığında ve 1 µm-7 µm uzunluğunda boyutlara sahip olmaktadır.



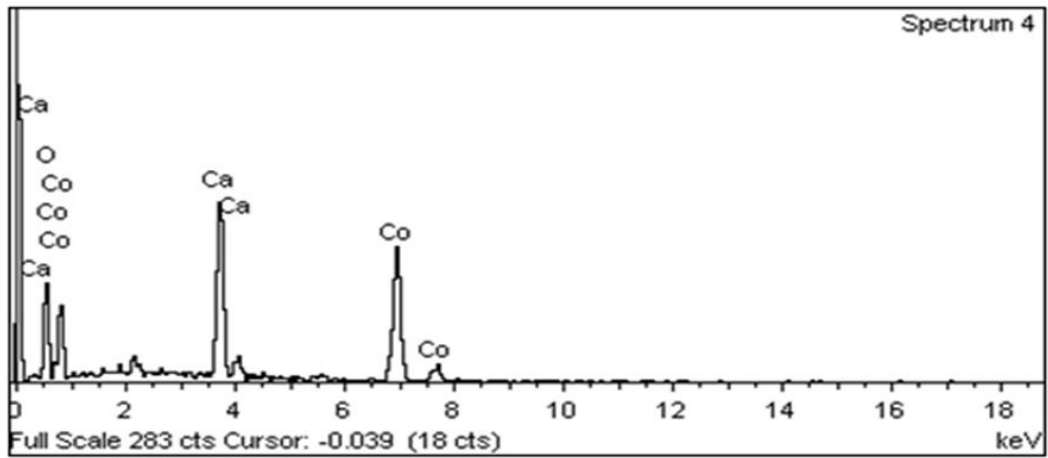
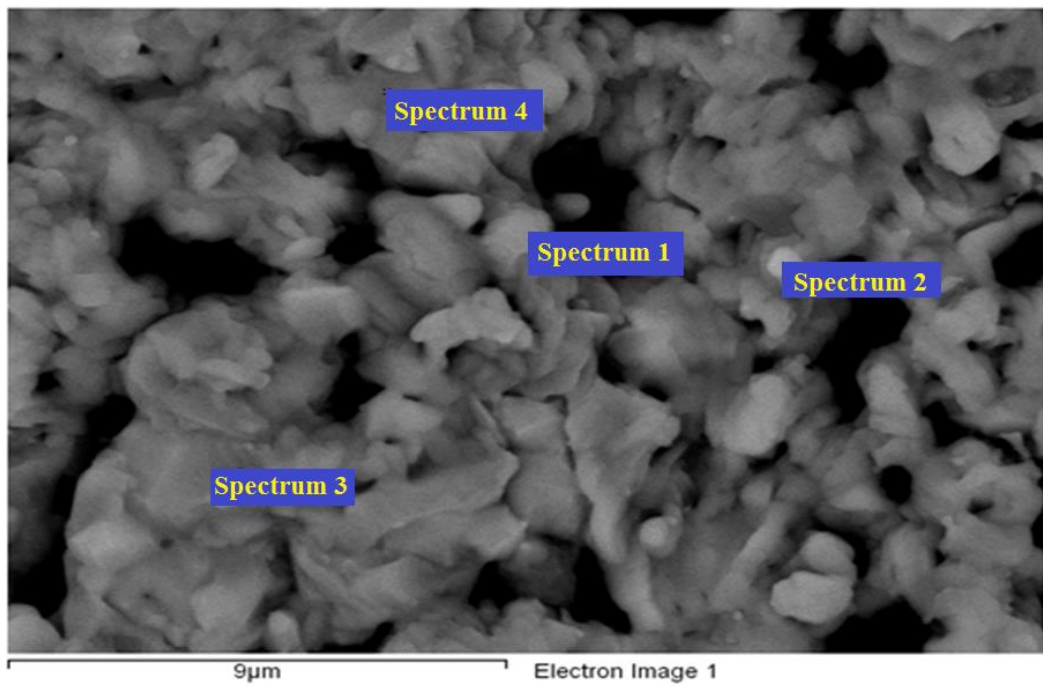
Şekil 4.32. 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Mikroskop görüntüsü üzerinde elementel haritalama yapmak için seçilen mikroyapı görünümünde küçük boyutlarda yuvarlak homojen dağılıma sahip boşluklu yapılar gözlenirken bazı boşlukların uzun elipsoit şekilde geliştiği gözlemlenmektedir. Şekil 4.33’te 0,5-4 µm boyutlarındaki tanelerin birbirleriyle bağlanmasıyla oluşturdukları aglomerasyon olan taneciklerin boyutlarının yaklaşık ~12 µm büyüklüklere ulaşan aglomeralar olarak görmek mümkündür. Elementel haritalama görüntüsünde belirgin bir atomik yansımanın olduğu bölgesel toplanma olmadığı belirlenmiştir. Faz oluşumu ile atomik difüzyonla taneler arasındaki stokiometrik farklılıkların azalma gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.33. NT2 kodlu reçetenin 1060 °C’de sinterlenen örneklerin elementel haritalama görüntüsü.

SEM görüntülerinde belirlenen tanelerin üzerine yapılan EDX analizi spektrumu (Şekil 4.34.) ve bu spektruma göre hesaplanan elementel oranları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Taneler üzerine yapılan elementel analiz verilerine göre kobalt oranının yüksek ve kalsiyum oranının düşük olması $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ stokiometrisinde olduklarını göstermektedir. Değişen tanelerin şekli ve yapılarıyla beraber EDX analizinde genel olarak elementel oranlarda istenilen stokiometride ve içerikte değişmektedir. Diğer taneler üzerine EDX yapıldığında elementel olarak kobalt elementinin kalsiyuma göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.34. NT2 kodlu reçetenin 1060 °C’de sinterlenen örneklerinin EDX.

Tabakalı yapıda oluşan tanelerin elementel oranlarına bakıldığında kobaltın % 35-77 ve kalsiyumun % 2-25 elementel oranlarda olması bu tabakalı taneciklerin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerinin stokiometrisinde farklılık olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.11.). Yaklaşık 20 mikron boyutunda köşeli ve pyritohedral şekilde olan kristal tanesinin elementel dağılımı ise kobalt en yüksek değerlere sahip olduğunu buda kobaltitlere ait pyritohedral kristalinin olduğunu göstermektedir. Diğer camsı yapı gibi görünen yapıların elementel analizlerinde ise CoO elementin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Özellikle Spektrum 1 ve 4 analizi yapılan taneciklerin stokiometrisinin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal stokiometrisinde olduğu belirlenmiştir. Spektrum 2’de ise tanelerin daha çok stokiyoimetrik olarak $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ yapısıyla benzer stokiyoimetride olduğu tespit edilmiştir.

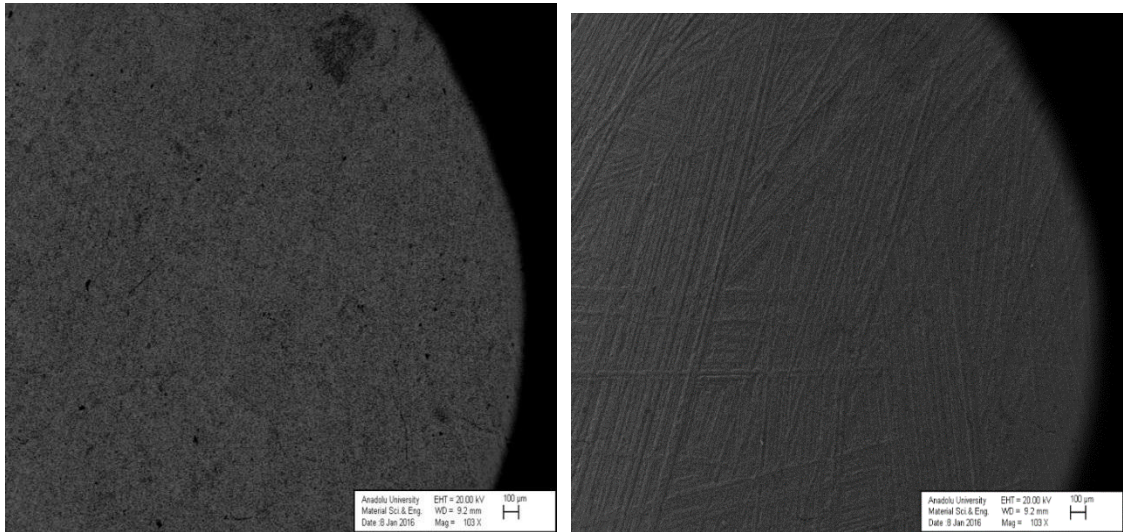
Çizelge 4.11. 1060 °C’de sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.

ELEMENT	Spektrum numarası			
	1	2	3	4
Oksijen	24,72	24,75	21,53	23,56
Kalsiyum	24,95	22,33	1,81	22,00
Kobalt	49,07	34,50	76,66	54,44
CaO	34,91	31,24	2,53	30,79
CoO	62,39	43,86	97,47	69,21

Tanelerin biraraya gelerek oluşturdukları mikroyapılara göre oluşan taneler ve taneler arasındaki boşlukların artan sinterleme süresi ile nasıl bir davranış göstereceğinin belirlenmesi amacıyla 1060 °C’de sinterlenen örneklerle karşılaştırma yapmak için aynı sıcaklıkta sinterleme süresi olarak 24 saat süreyle uzun sürede sinterleme yapılarak mikro yapısal farklılıkların karşılaştırılması yapılmıştır. Literatür araştırmalarında yapılan çalışmalar incelendiğinde, sinterleme süresinin artmasıyla malzeme yoğunluğunun aynı sıcaklıkta sinterlenen örneklerin yoğunluğuna göre değişim gösterdiği ve yoğunluğun arttığı belirlenmiştir (Liou vd., 2008).

Uzun süreli sinterleme yapılan örneklerin 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.35’de verilmiştir. BSE görüntülerinde boşlukların daha küçük boyutlarda dağılım gösterdiği ve 1060 °C’de kısa sürede sinterlenen örneklere göre büyük boşluklar olmadığı bunun yerine daha küçük boyutlarda homojen dağılımda boşlukların ve prozitetlerin oluştuğu belirlenmiştir. SE görüntülerde çizgisel yönelme gösteren çubuksu taneleri daha belirgin hale gelmekte ve birçok çubuğun biraraya gelerek oluşturduğu çizgisel kalınlıkları (aynı yönde olan çizgilerin kalınlığı)

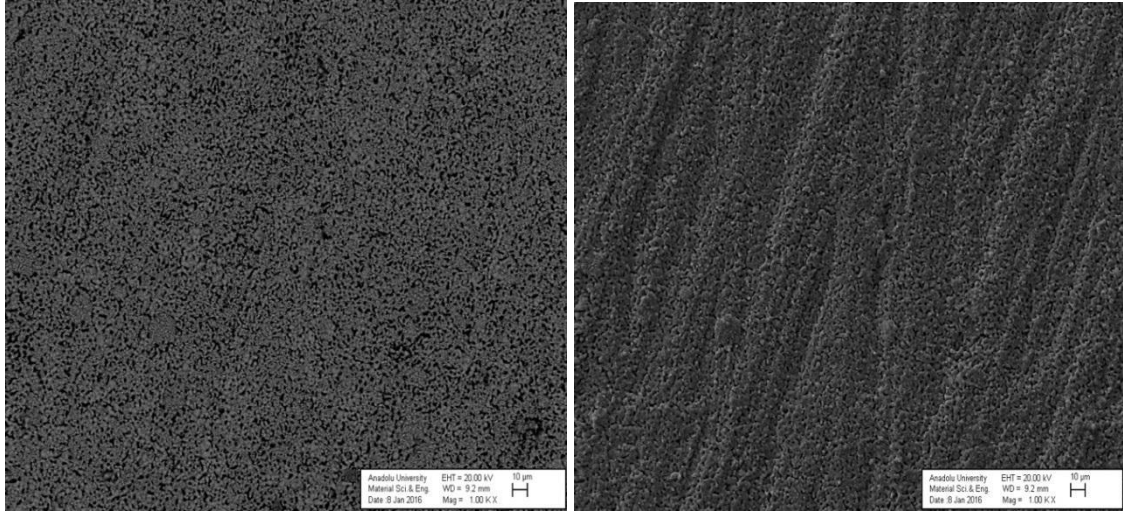
200 μm genişlikte olmaktadır. Ayrıca çizgilerin (fiber şekillerin) biraraya gelerek oluşturduğu belirli kalınlıktaki çizgisel ağ örgüsünün birbirini üst üste kesmeleri ve yüksek açıyla birbirlerinin üzerinde kesişmeleri olduğu görülmektedir. Kısa süreli sinterlenen örnekte bu çizgisel yönelmenin birbirini daha düşük açılarda kestiği sinterleme süresinin artışı ile bu çizgisel yönelmelerin birbirini daha dik açılarda kesişerek birbiri üzerinden büyümeye devam ettiği tespit edilmiştir. Kısa süreli sinterlenen örnekte görülen bu çizgisel yönelmelerde düzgün bir çizgi topluluğunun biraraya gelerek belirli bir genişlikte örgü ağ demeti oluşturmadığı ancak uzun süreli sinterlemede bu çizgisel ağ oluşumunun daha düzgün ve aynı yönlü birçok çubuksu tanenin bir araya gelerek bir demet halinde birbirine paralel yönde gelişim gösterdiği tespit edilmiştir. Buda artan süre ile tanelerin yönelmesinin daha düzenli hale doğru gelişim gösterdiğini yönlendirme yapılması amacıyla uzun süreli sinterlemenin tercih edilmesi gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 4.35. 1060 °C’de uzun süre sinterlenen örneklerin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Uzun süreli sinterlenen örneklerin büyütme oranı 1000x değerine çıkarıldığında BSE görüntülerinde boşlukların daha küçük ve daha sık oluşumda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.36). Kısa süreli sinterlenmiş örneklerde belirli bölgesel büyük porların oluşumu uzun süreli sinterlenmiş örneklerde görülmemiştir. Buda sürenin artışıyla taneler arasında bağlanma ile birbirlerini çekerek belirli yönelmede arka arkaya dizilerek küçülmenin belirli bir yöne doğru olması ve bu küçülme hareketinin belirli sayıda tanelerin birleşerek bir noktadan sonra aralarında bir aralık bırakarak dizilimlerine devam ettiklerini göstermiştir. SE görüntülerinde belirli

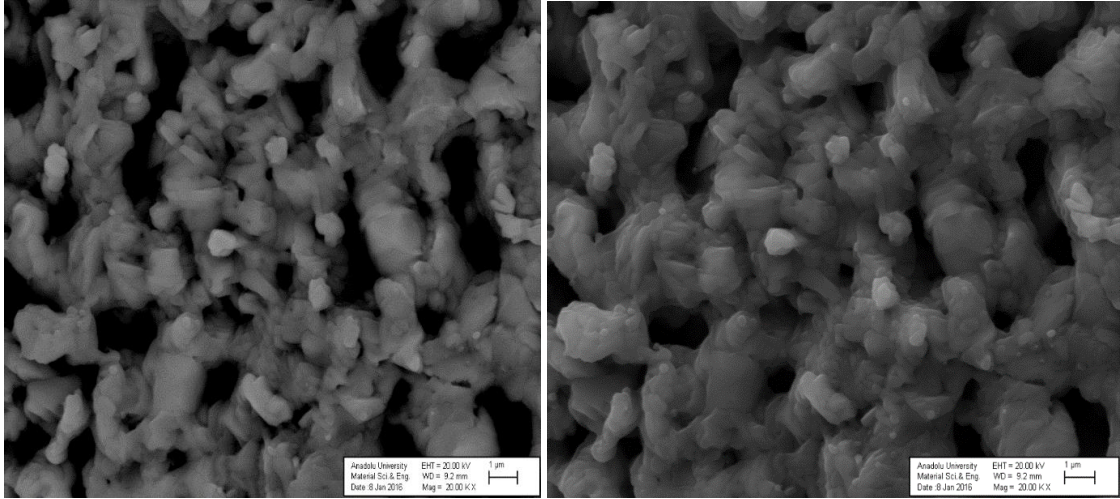
yönlenmede dizilim olduğu ve tanelerin birleşerek birbirleri arasında oluşan boşlukların homojen bir dağılımda olduğu görülmektedir. Görüntüde çok küçük gözenekli bir süngerimsi yapının oluşum gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.36. 1060 °C’de uzun süre sinterlenen örneklerin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

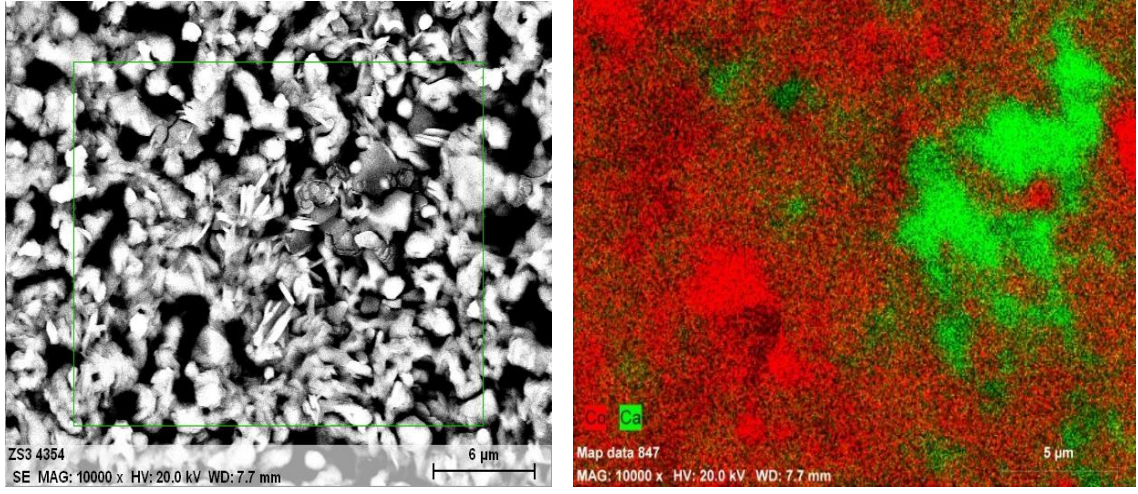
Büyütme oranı 20.000x değerinde tanelerin ve oluşan kristallerle aralarında oluşan boşlukların değişimleri daha iyi görülebilmektedir (Şekil 4.37.). Düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde oluşan mikro yapılardan farklı olarak uzun süreli sinterleme ile yaprağımsı, plaka şekilli ve üst üste yığılmış tabakalı tanelerin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık $\sim 0,25 \mu\text{m}$ kalınlıklarda ve $1-2 \mu\text{m}$ genişliğinde olan plakaların bazıları ise daha az genişlikte çubuksu bir görünümde olmaktadır. Plaka şekilli tanelerin birbiri ile reaksiyona girerek bağlanmalarında tanelerin uzunlamasına veya ovalimsi şekillerde bir yapılar oluşturduğu görülmektedir. Kısa süreli sinterlemede bu tanelerin biraraya gelerek yuvarlak şekilde bir toplanma gösterirken artan sinterleme süresiyle plaka şekilli tanelerin daha ovalimsi ve uzunlamasına bir çizgisel yönlenme eğilimiyle biraraya geldikleri tespit edilmiştir. Tanelerin birleşmesi ile aralarında oluşan boşluklarda daha çok ovalimsi ve kanyon şeklinde uzunlamasına açıklıklar şeklinde oluşmaktadır. Boşlukların genişliği yaklaşık $1\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ ve uzunlukları ise $1,5\mu\text{m}-7\mu\text{m}$ boyutlarında dağılım göstermektedir. Kısa süreli sinterlenmiş örnek ile uzun süreli sinterlenmiş örnekler arasında $\sim 2\%$ oranında bir relatif yoğunluk farkı olduğu belirlenmiş uzun süreli sinterlemede yoğunluğun artma eğiliminin yavaş olduğu bunun ise tanelerin arka arkaya bağlanma eğilimiyle tanelerin bir yönde dizilme eğiliminde olması tanelerin etrafında diğer tanelerle reaksiyon yaparak büyümemesi nedeniyle olduğu tespit edilmiştir. Uzun süreli sinterlemenin relatif yoğunluğu çok fazla

artırmadığı ancak tanelerin belirli yönlerde dizilim yaparak belirli şekillerde aglomerasyon yaptıkları tespit edilmiştir.



Şekil 4.37. 1060°C’de uzun süre sinterlenen örneklerin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Uzun süreli sinterleme yapılan örneklerin elementel haritalaması yapıldığında oluşan tabakalı ve plaka şekilli tanelerin kobalt yönüyle daha baskın olduğu bununda stokiometrik olarak istenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ stokiometrisine ulaşılabilildiğini göstermektedir (Şekil 4.38). Daha öncesinde farklı sıcaklıklarda sinterlenerek elde edilen örnekler içerisinde en homojen dağılıma sahip olan ve relatif yoğunluğu % 68 oranlarına ulaşan yapı bu sıcaklıkta ve uzun süreli sinterleme ile elde edilmiştir. İstenilen termoelektrik malzeme olarak üretilmek istenen ve yüksek oranda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerinden oluşan bu yapının faz analizlerinde PDF 23-110 kart numarasıyla verilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ün 16,5°’deki iki teta pikinin şiddetinin artması da bu fazın baskın oluştuğunu doğrulamaktadır. Elementel haritalama yapılan görüntünün sağ tarafında kalsiyum atomlarının yansımaları olması atomik dağılımda daha fazla uzun sürelerde sinterleme yapılabileceğini göstermektedir. Ancak bu bölgesel kalsiyum yansımalarının sürenin yetersiz olması nedeniyle homojen bir difüzyon yapamamasından mı yoksa sinterleme süresinin fazla olması nedeniyle oluşan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal fazlarının bozularak ortama kalsiyum atomlarının çıkmasından mı kaynaklı olduğu faz analizleriyle detaylı araştırılması gerektiği belirlenmiştir.

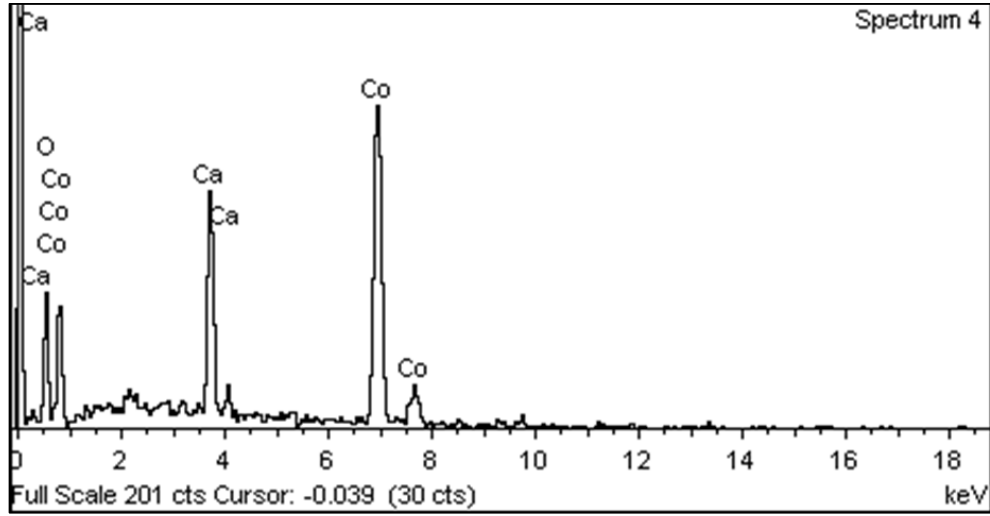
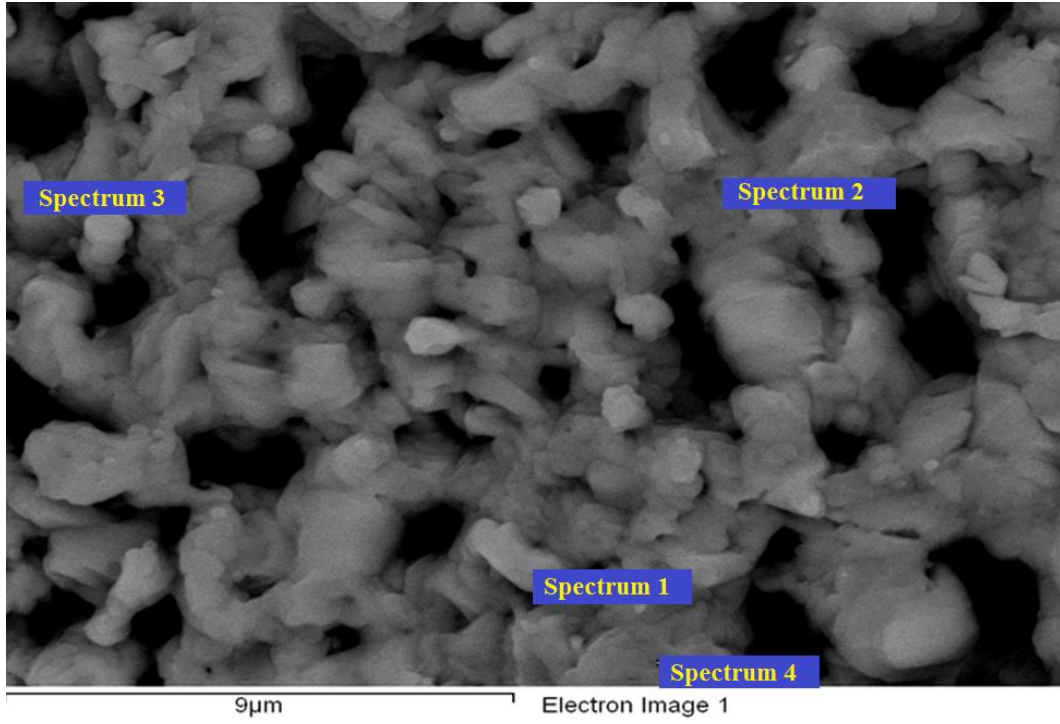


Şekil 4.38. 1060°C’de uzun sinterlenen örneklerin elementel haritalama görüntüsü.

SEM görüntülerinde görülen taneler ve kristallerin atomik dağılımlarının tespit edilmesi amacıyla verilen SEM görüntüsü ve görüntü üzerinde yapılan EDX spektrumu Şekil 4.39’da ve spektrum verileriyle hesaplanan atomik dağılım oranları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Yankun Fu vd. 2013’te $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ince film kaplama çalışmalarında artan tavlama sıcaklığının değişen atomik difüzyonla malzemenin kristal değişimine ve kalitesine etki ettiğini ve artan sıcaklığın tane büyümesine sebep olduğunu göstermişlerdir.

İnce film kaplamalarda değişim gözlenirken bulk pelet sinterlemede kısa süreli ve uzun süreli sintelemede kristaller üzerinde yapılan EDX analizlerinde çok fazla değişim olmadığı görülmüştür. Ancak artan süre ile tanelerin birbiri ile yaptıkları bağlanmalarla yuvarlak halkalar halinde bir araya gelmeleri ve bu yuvarlak halkaların sinterleme süresi uzadıkça ovalleşme ve kanyon halinde uzunlamasına boşluklara dönüşüm gösterdiği tespit edilmiştir.

Ayrıca süre uzadıkça tanelerin yapraksı ve tabakalı plakalar halinde oluşum gösterdiği belirlenmiştir. Taneler üzerine yapılan EDX analizlerinde bu tanelerin daha çok kobalt elementinin kalsiyuma göre atomik oranının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.39. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneklerin EDX spektrumu.

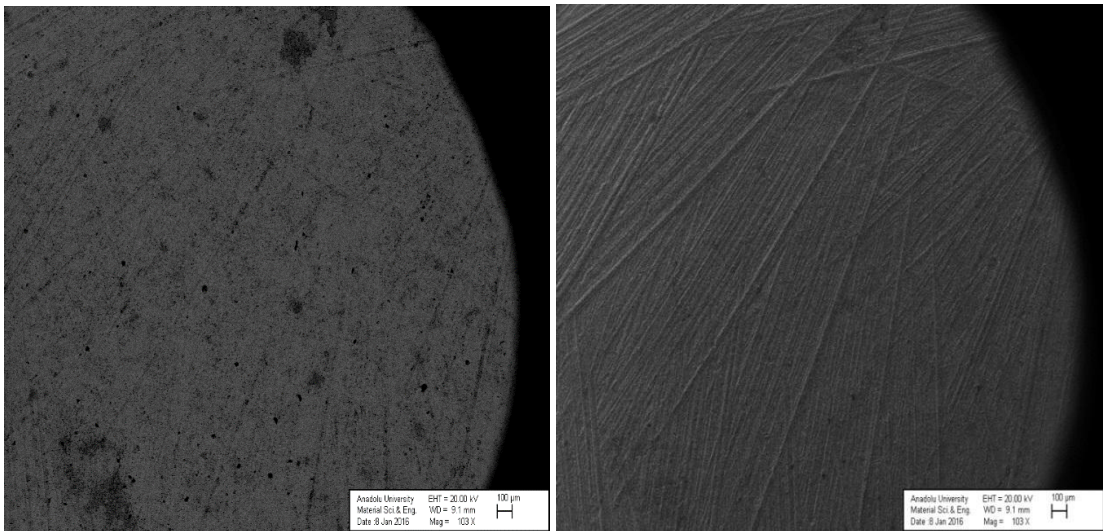
Elementel analizlerde spektrum 2 ve 4’ün kobalt oranı en yüksek olmakta spektrum 1 ve 3’ün mol olarak bir mol CaO içeriğine karşı 1,4-2 mol CoO oranı olmaktadır. Spektrum 4 için bir mol CaO’e karşı 3 mol CoO olurken, spektrum 2 için 1 mol CaO’e karşı 6 mol CoO oranına karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.12. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.

ELEMENT	Spektrum numarası			
	1	2	3	4
Oksijen	23,85	22,17	23,44	22,72
Kalsiyum	24,91	8,12	20,81	13,60
Kobalt	51,24	69,71	55,75	63,69
CaO	34,85	11,36	29,12	19,02
CoO	65,15	88,64	70,88	80,98

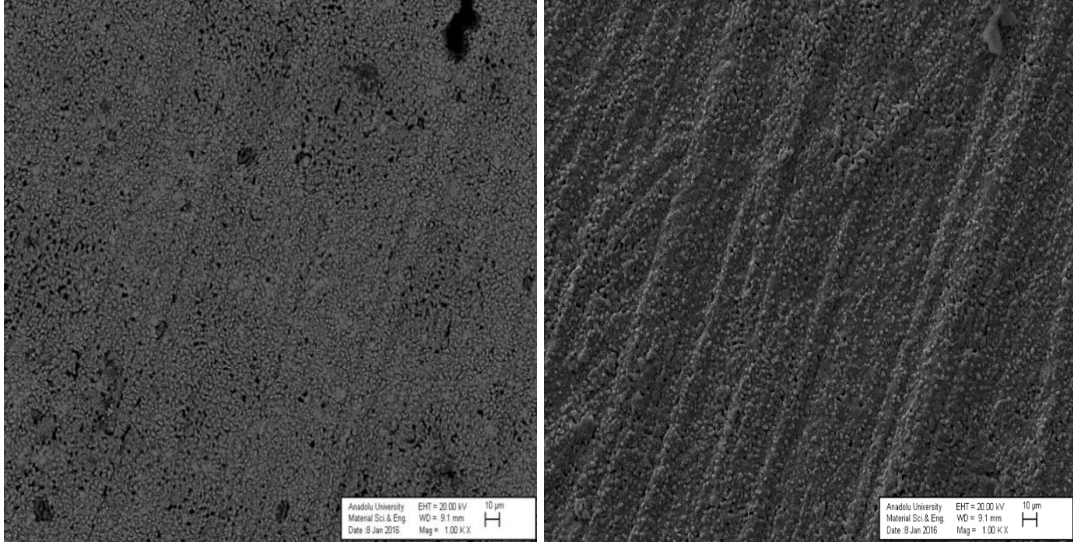
Sinterleme süresinin artması ile kristal tanelerinin mikroyapısal olarak dizilimlerinde farklılık olduğu sinterleme süresinin çok daha uzun yapılması gerekliliği belirlenmiştir. Ancak artan sıcaklıklarla mikroyapıda oluşacak değişimlerin incelenmesi amacıyla sinterleme sıcaklığı 1160 °C’ye çıktığında relatif yoğunluğun değerinin ~% 89’lara ulaştığı ve daha yoğun yapı elde edildiği tespit edilmiştir. Bu yüksek yoğunlukla mikroyapıdaki değişimlerin ortaya koyulması için SEM görüntüleri alınarak 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.40’da verilmiştir.

BSE görüntülerinde belirli bölgelerde büyük boşlukların olduğu ve ayrıca çizgisel olarak belirli yönlenmelerde boşlukların bir sıralanma yaptığı belirlenmiştir. SE görüntülerinde çizgisel olarak görülen çubuksu yapıların belirli yönlenmelerde olduğu ve bu çubuksu yapıların bazılarının kalınlığının yaklaşık 10 µm kalınlığında ana çizgiler halinde görüldüğü belirlenmiştir. Bu kalınlığı yüksek olan yapıların BSE görüntülerinde boşluklu yapısının yüksek olduğu da görülmektedir.



Şekil 4.40. 1160 °C’de sinterlenen örneklerinin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

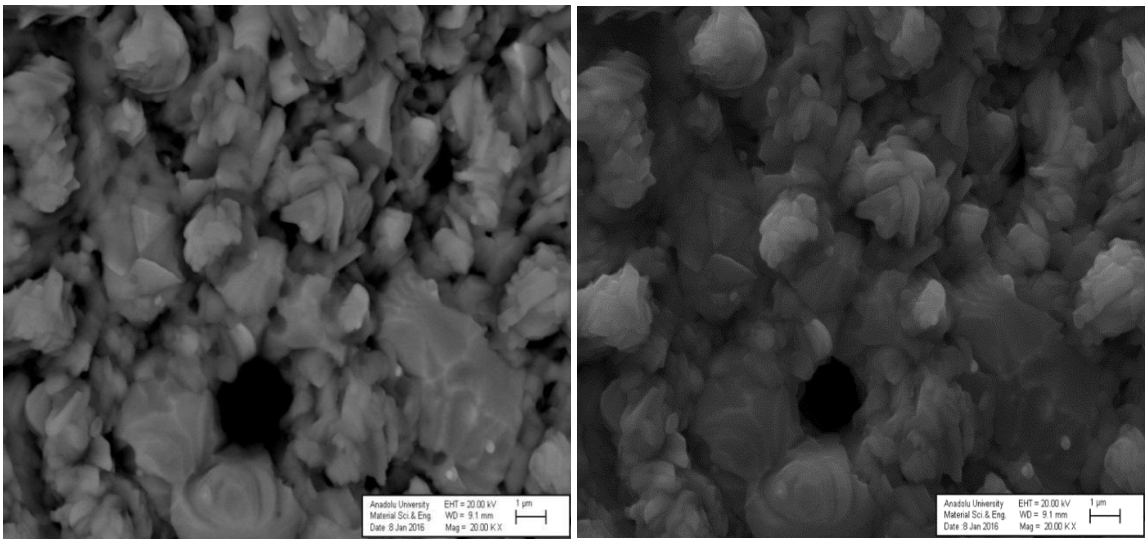
Büyütme oranı 1000x değerinde elde edilen görüntülerde (Şekil 4.41.) bölgesel poroziteler ve boşluklar daha net görülmekte çizgisel görülen boşlukların ise daha önceki alt sıcaklıklarda görülen yönlendirilmiş boşluklarla aynı şekilde tanelerin belirli bir yönde birbiri ucuna bağlanarak uzun şekilde çubuksu ve çizgisel olarak büyüme eğilimleri nedeniyle tanelerin aralarında ve çubuksu uzun yapıların birbirine paralel olarak büyümeleriyle aralarındaki boşluklar olduğu görülmektedir. SE görüntülerde çizgisel oluşumların tanelerin birbiri arkasına bağlanarak çubuksu bir yapı oluşturdukları görülebilmektedir. Ancak bu yüzeyde oluşan çizgilerin sinterleme sırasında yapısal düzenlenme sırasında ortaya çıkan boşluklarını yoksa içeriden dışarı doğru yüzeye ulaşan hatasız yönlendirmeleri olduğunun ve neden çizgisel oluşum yaptığının detaylı araştırılması gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 4.41. 1160 °C’de sinterlenen örneklerinin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

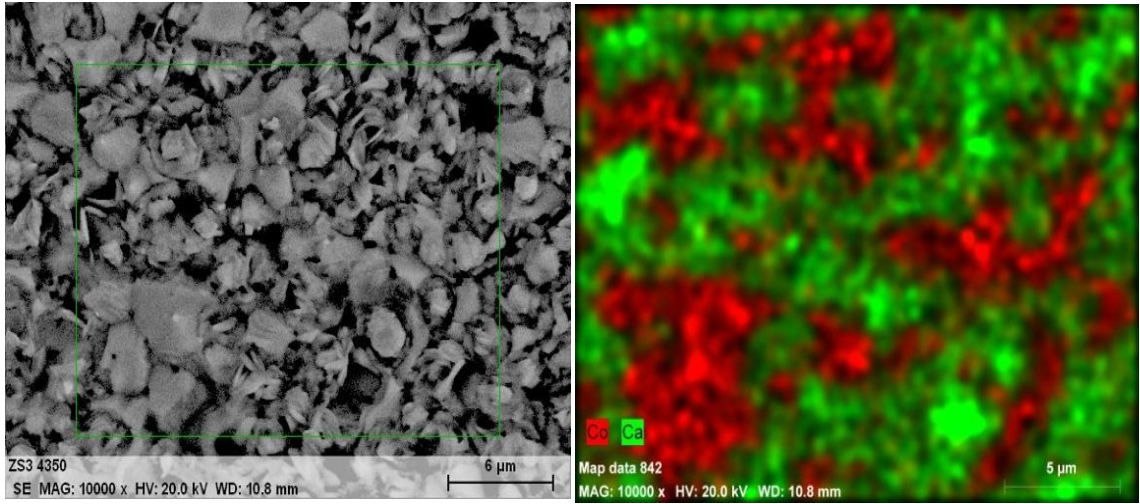
Yüksek büyütme değeri 20.000x büyütmede tanelerin birbiriyle yaptığı bağlanmalar daha net görülebilmektedir (Şekil 4.42). Taneler arası boşlukların azaldığı ve yoğunluğun yüksek olduğu belirlenmiştir. Tanelerin birbirine bağlanmaları sırasında dairesel bir yönlendirme yaparak şekil almaktadırlar. Kristal tanelerinin görüntüleri ilginç bir şekilde gül yapısında oluşumlar göstermektedir. Bazı tanelerin ebatları 4µm boyutlarda olmakta diğer küçük taneler ise tabakalı ve çubuksu yapılar şeklinde oluşum göstermişlerdir. Tanelerin düzenlenmesinde yapıda olması istenen anizotropinin bozulmaya başladığı ve tabakalı yapının yerini aglomera olan 0,5 µm’den 6 µm’lere kadar uzayan ve birbiriyle kaynaşan aglomera yapılar almıştır. Bazı kısımlarda bu yapıların blok şeklinde birleştiği görülmektedir. Bu nedenle elde edilen verilerden teorik yoğunluk artışının tek başına istenilen yapıyı oluşturmada yeterli olmayacağı sonucuna

varılmıştır. Genel yapı kendini koruyor gibi görünse de meydana gelen boşluklar, yönelmelerdeki farklılıklar ve tanelerde görülen aşırı büyümelerle yapısal kristal oluşumunun değişime bağladığı görülmekte bu değişim faz analizlerindede $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının piklerinin şiddetindeki düşüşle azaldığını ve yapıdaki bozulmaları doğrulamaktadır. Faz analizlerinde alt sinterleme sıcaklıklarında görülen ancak bu sıcaklıkta $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün 8° 'deki pikinin görülmemesi ve spesifik piklerin şiddetlerinin giderek kaybolduğu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının bozuşmaya başladığını göstermiştir. Sonuç olarak faz analizleri ve mikroyapı görüntüleri birbirini doğrulamaktadır.



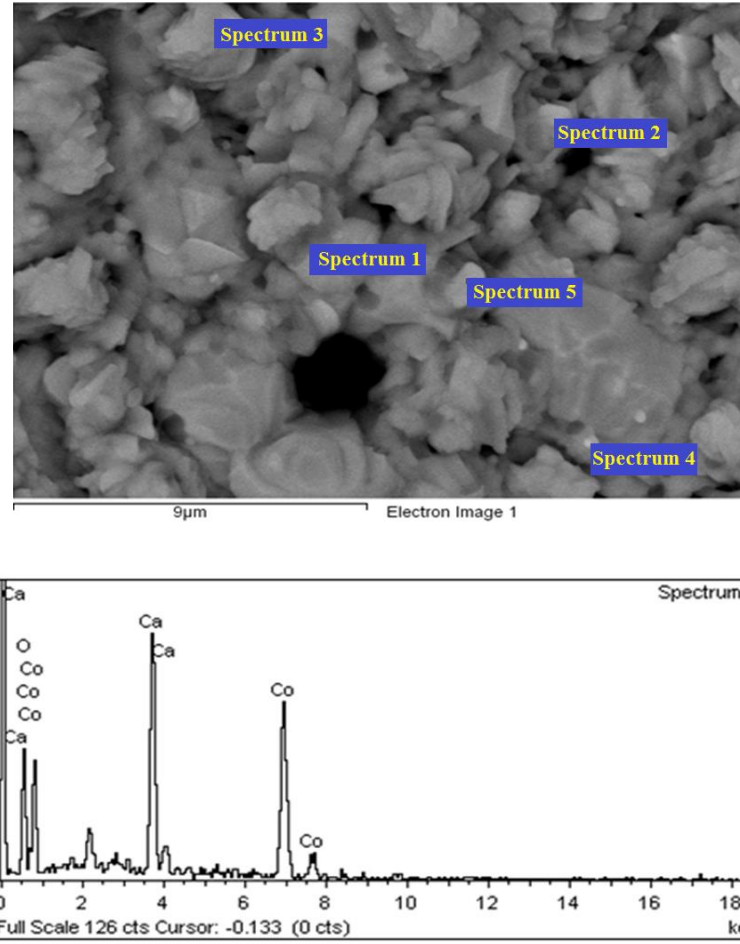
Şekil 4.42. 1160 °C’de sinterlenen örneklerin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Şekil 4.43’te 10.000x büyütmede görüntüde tanelerin belirli düzenlenmelerle şekillenmesinin azaldığı bazı tanelerin birleşerek yuvarlak halka şeklinde aglomera olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta ve uzun süreli sinterlemede elde edilen homojen dağılımın aksine 1160 °C’de 10-15 µm boyutlarında aglomeralar meydana gelmiştir. Bu taneler yoğunlaşmalar ve boşlukların azalması hesaplanan ~% 89’luk relatif yoğunluk değeriyle de doğrulanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda daha homojen dağılım gösteren atomik dağılım bu sıcaklıkta kalsiyum atomunun yansımalarının artışıyla tanelerde kalsiyum ağırlıklı olmaya başladığını ve istenilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının bozuşmasıyla yapıdan ayrılması ile kalsiyum içeriğinin arttığını elementel haritalama görüntülerinde de desteklemektedir.



Şekil 4.43. NT2 karışımının 1160 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.

1160 °C’de sinterlenen örneklerin SEM görüntülerinde görülen taneler ve kristal faz analizlerinin noktasal olarak yapıldığı EDX spektrumu Şekil 4.44’te ve bu spektrumdan hesaplanan atomik dağılım oranları Çizelge 4.13’te verilmiştir. Yaprak şeklinde oluşan tane üzerine yapılan elementel analizde CoO/CaO oranı 1,85 ile 2 aralığında kobalt oranında olduğu, diğer (spektrum 1) görünümlü tanelerin ise ağırlıkça daha fazla CoO/CaO oranı 3,24 olan daha fazla kobalt elementi içerdiği belirlenmiştir.



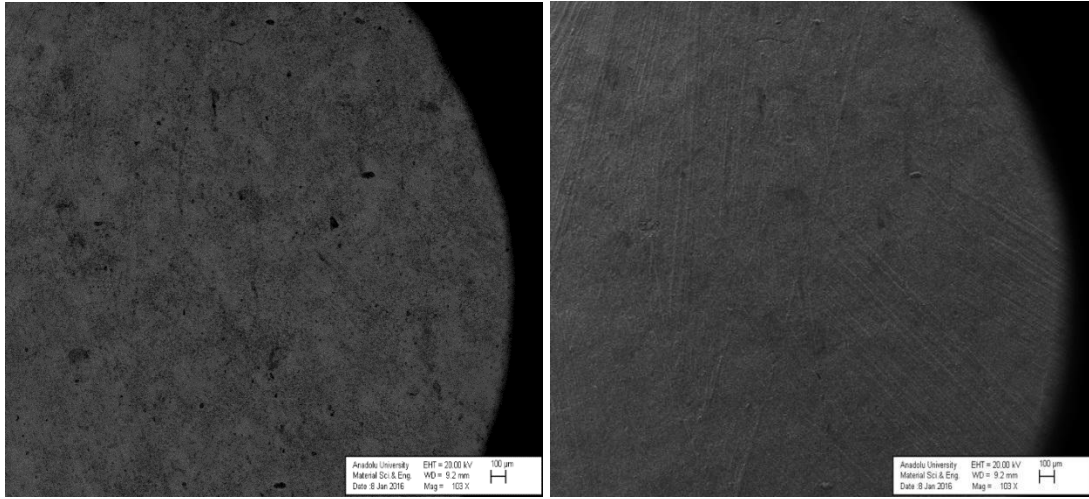
Şekil 4.44. NT2 kodlu 1160 °C’de sinterlenen örneklerin EDX.

Elementel olarak kristal tanelerinin CoO/CaO oranı 1,85-2 aralığında belirlenmiştir. Sadece bir nolu spektrum alınan tanenin kobalt oranının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. 1160 °C’de uzun sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.

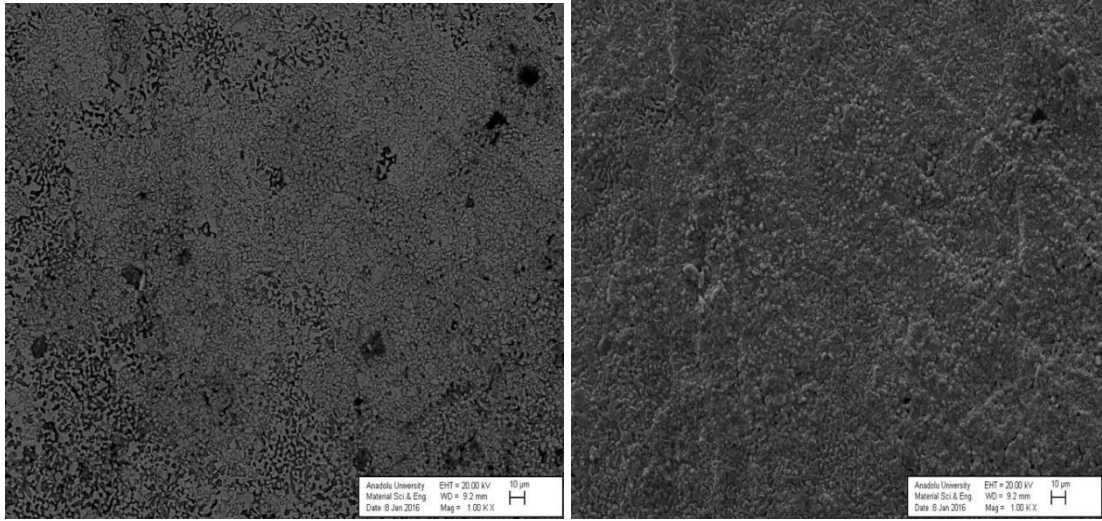
ELEMENT	Spektrum numarası				
	1	2	3	4	5
Oksijen	23,04	23,88	24,12	23,94	23,61
Kalsiyum	16,85	25,19	27,59	21,47	22,52
Kobalt	60,11	50,93	48,29	47,61	53,87
CaO	23,57	35,25	38,60	30,04	31,50
CoO	76,43	64,75	61,40	60,53	68,50

Sinterleme sıcaklığının 1200 °C'ye çıkarılması ile relatif yoğunlukların ~% 97 olduğu ve yüksek relatif yoğunlukla tanelerin bağlanmalarının arttığı ve yoğun sinterlenme olduğu görülmektedir. 1200 °C'de sinterlenen örneklerin 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.45'de verilmiştir. BSE görüntülerinde yüzeyde boşluk oluşumunun arttığı ancak boyutsal olarak boşlukların büyük boyutlu olanlarının çok az olduğu ancak çok küçük boşlukların fazla olduğu belirlenmiştir. SE görüntülerinde ise çizgisel yönlenmeler şeklinde oluşan çubuksu dizilimin azaldığı bunun nedeni ergime bağladığından dolayı olduğu düşünülmektedir. Yüzeyde çizgisel yönlenmenin çok belirgin olmadığı tespit edilmiştir.



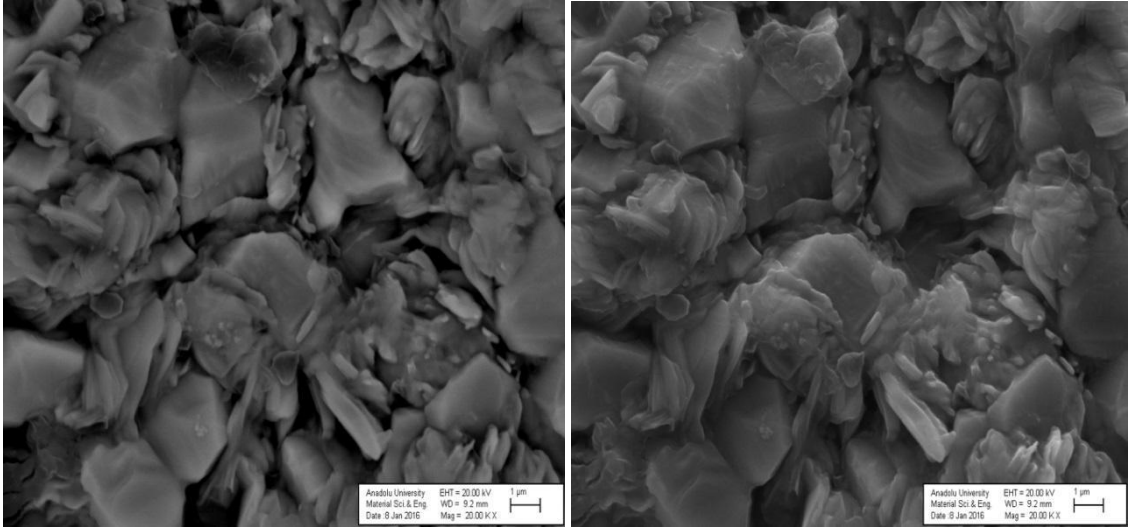
Şekil 4.45. 1200 °C'de sinterlenen örneklerinin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Yüksek sıcaklıkta sinterlenen örneklerin 1000x büyütme oranında elde edilen BSE görüntülerinde yaklaşık 1 µm ile 10 µm boyutlarda boşluklar olduğu ancak bu boşlukların derinlemesine devam etmediği sadece yüzeyde çöküntü halinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.46). Açık renkli yüzeylerin kobalt ağırlıklı olduğu bunun yanında koyu boşluk gibi görünen bölgelerin ise kalsiyumca zengin bölgeler olduğu BSE görüntülerinde görülmektedir. Koyu bölgelerin daha çok bir çökme yapmış aşağıya doğru açık renkli bölgelerin ise yukarı yönde tepecikler ve yüksek düzlük şeklinde sinterlenmiş ve ergimiş gibi oluşum gösterdiği belirlenmiştir. SE görüntülerinde çizgisel bir yönlenmenin belirgin olmadığı 1200 °C'de tanelerin yönlenmesinin bozularak belirli yönlerde dizilim göstermediği tespit edilmiştir. Çok ince ve çok uzun olmayan küçük kılcal boşlukların olduğu ancak bunlarında belirgin gözlemlenmediği belirlenmiştir.



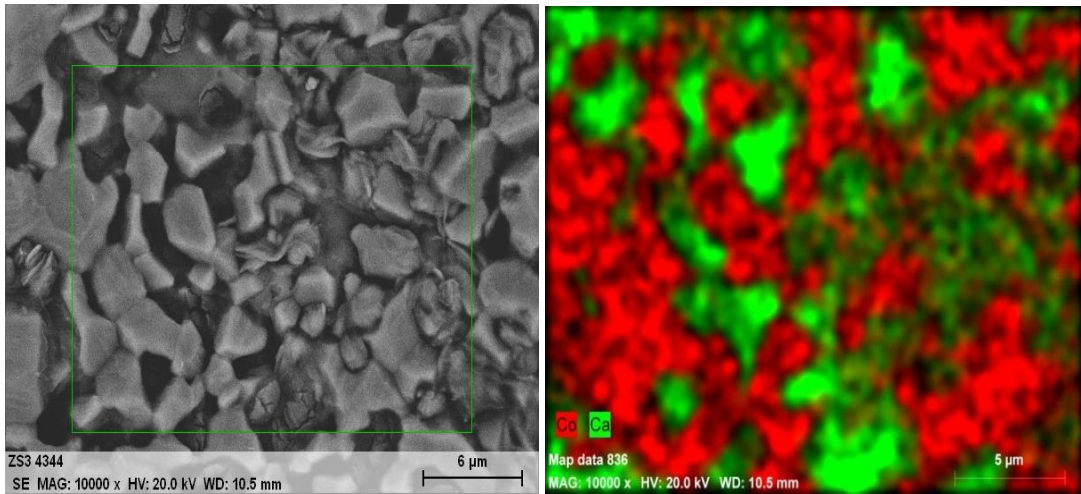
Şekil 4.46. 1200 °C’de sinterlenen örneklerin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

20.000x büyütmede tanelerin çok yoğun bir şekilde birbirine yaklaştığı ve boşluğun az olduğu BSE ve SE görüntülerinde görülmekte, sinterleme sonrası relatif yoğunluğunda % 87 olması bu yoğunlaşmanın oluşumunu doğrulamaktadır (Şekil 4.47). Nanometrik boyutlarda kalınlığa sahip olan yapraksı ve biraz daha kalın olan plaka şekilli tanelerin arttığı ancak bu yapraksı tanelerin üst üste dizilerek daha büyük ve daha yoğun olan 3-5 µm boyutlarında taneler oluşturduğu görülmektedir. Genel mikroyapı olarak 1200 °C sıcaklıkta yaprak ve plaka şekilli tanelerin bir araya gelerek büyük taneler oluşturmaya başladığı ve tanelerin belirli bir dizilim veya yönelme göstermediği belirlenmiştir. Mikroyapıya göre bu sıcaklıkta daha uzun sürelerde sinterleme yapılması halinde plaka şekilli tanelerin büyük bir bölümünün birleşerek yönelmesiz büyük taneler oluşturacağı düşünülmektedir. Küçük tanelerin birleşerek oluşturduğu tanelerin bazıları hegzagonal altıgen şekliyle oluşum göstermektedir. Monoklinik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ü meydana getiren RS ve CdI_2 yapısı yerini bu yapılar bırakmakta ve açığa çıkan Co_3O_4 yapısı özellikle BSE görüntülerinde 0,1-0,25 µm boyutlarında açık gri şekilde hegzagonal plakaların üzerinde yer almaktadır. 20.000x büyütmede görüntülerde bazı plaka ve yapraksı tanelerin üst üste dizilimiyle büyüyen tanelerin hegzagonal şekilde olduğu ve bünyeden Co_3O_4 ayrışarak yapısal oluşumların devam ettiği belirlenmiştir. Genel mikro yapı görüntüleri incelendiğinde porların belirginliğini kaybettiği ve tanelerin ise dağınık dizilimli spheluritik ve çubuksu yapılarda oluşumları göze çarpmaktadır. 1200 °C’de sinterlemede aglomerasyon ve bozulan kristal yapı kendini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin SEM görüntülerinde yaprağımsı ve birbirinden bağımsız oluşup üst üste dizilen yapılar kaybolmuş yerini yoğun ve büyük taneler almıştır.



Şekil 4.47. 1200 °C’de sinterlenen örneklerinin 20.000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

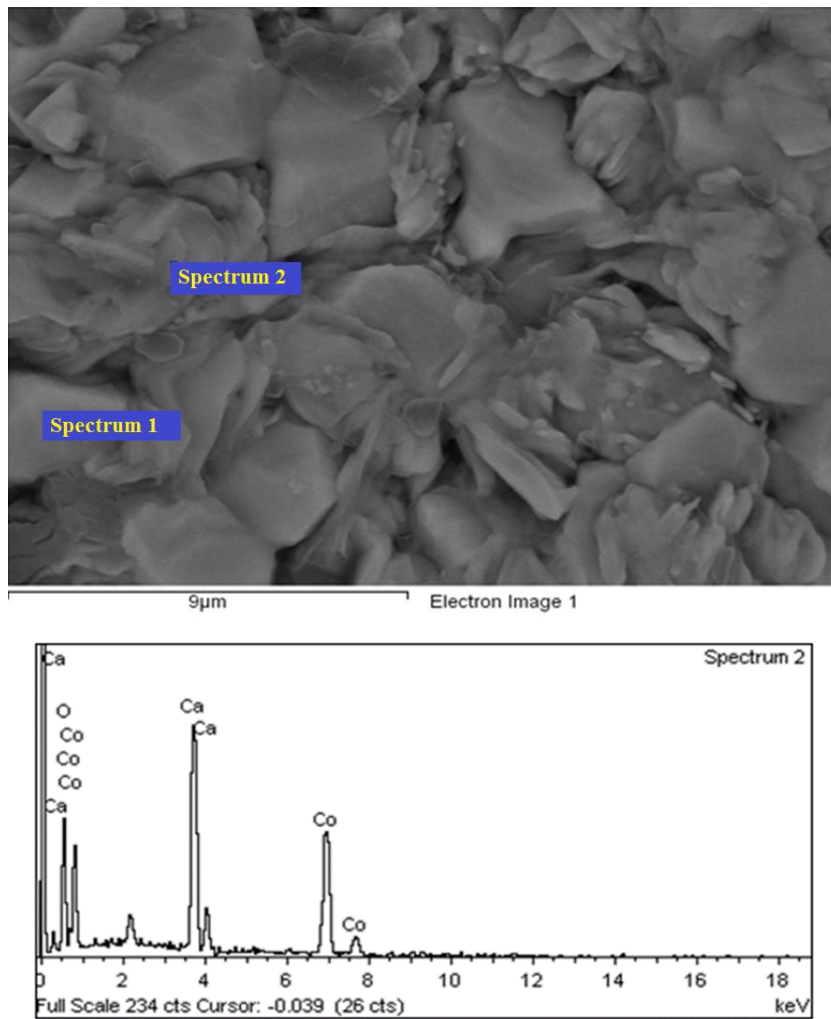
Yüzeysel görüntüde elementel haritalama için temel alınan 10.000x büyütmeli görüntüde (Şekil 4.48) bazı tanelerin hekzagonal şekilde olduğu, boşluk gibi görünen bölgelerin ise kalsiyumca zengin faz içerdiği yükselmiş gibi ve eriyik gibi görünen bölgelerin ise kobaltça zengin faz içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.48. NT2 kodlu reçetenin 1200 °C’de sinterlenen örneklerinin elementel haritalama görüntüsü.

1200 °C’de sinterlenen örneklerin yüksek yoğunlukta olduğu ve boşlukların çok fazla olmadığı bununla beraber tanelerin büyüme eğilimine girdiği ve ince yapraksı ve plaka şekilli

tanelerin birleşerek büyük taneler oluşturduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta oluşan kristal tanelerinin ve büyüyen tanelerin elementel içeriğinin belirlenmesi için SEM görüntüsünde belirlenen taneler üzerinde yapılan EDX spektrum analizi (Şekil 4.50) ve bu spektrumlardan elde edilen elementel oran dağılımları Çizelge 4.14'te verilmiştir. Yapraksı tanelerin daha çok CoO/CaO oranı 1,65 olmakta plaka ve hegzagonal şekilli tanelerde (spektrum 1) CoO/CaO oranı oranı 24 değerinde kobalt elementi yönünden zengin olduğu kalsiyumca fakir olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.49. NT2 kodlu reçetenin 1200 °C sonrası 1155 °C'de beklemeli sinterlenen örneklerinin EDX.

SEM görüntüsünde belirlenen kristal taneler ve belirli alanlara yapılan EDX analizinde, yaprağımsı şekilli tanelerin % 62 CoO ve % 38 CaO oranında olduğu, spektrum 1 hangi tane ise morfolojideki tanelerin ise % 96 CoO ve % 4 CaO oranlarda elementel dağılımda olduğu ayrıca

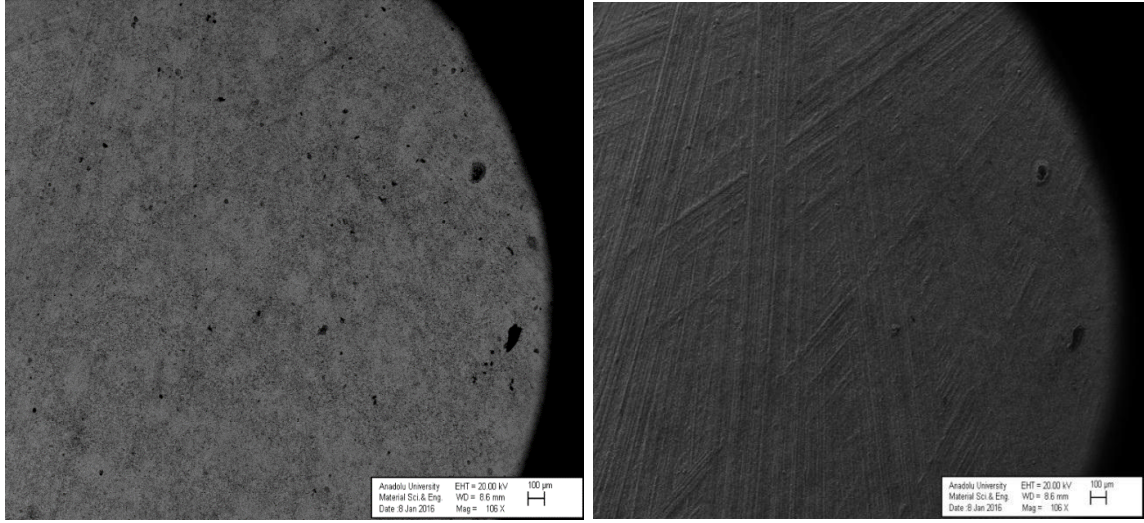
biraz daha kalınlığı fazla olan plaka şekilli tanelerin ise kalınlaşma eğilimiyle üst üste binen tabakaların yığılması şeklinde büyüme gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.14.).

Çizelge 4.14. 1200 °C sonrası 1155 °C’de beklemeli sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.

ELEMENT	Spektrum numarası	
	1	2
Oksijen	21,65	24,06
Kalsiyum	2,96	26,96
Kobalt	75,39	48,98
CaO	4,14	37,72
CoO	95,86	62,28

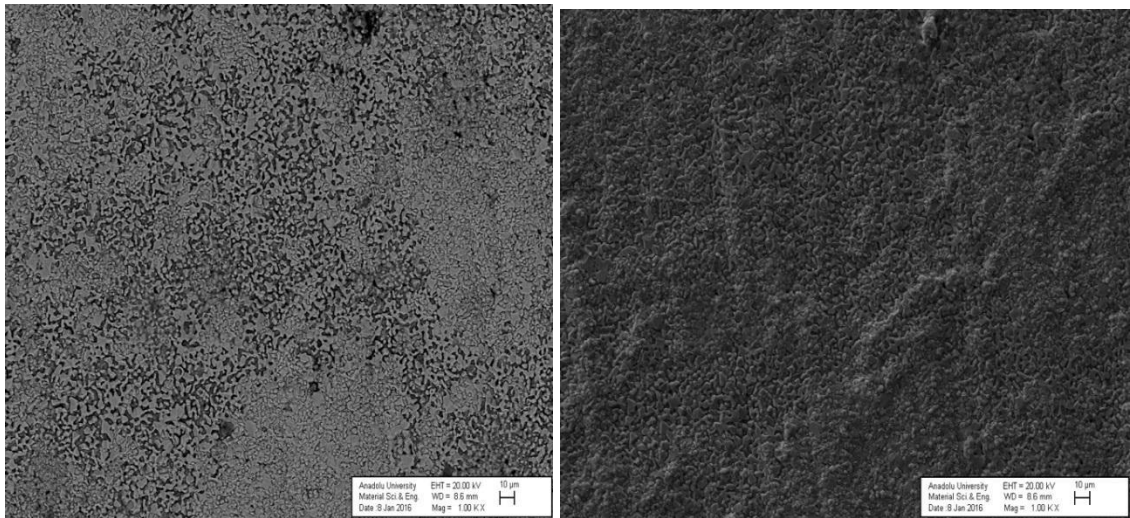
1200 °C’de sinterlenen örneklerde yüksek yoğunluk elde edilmesi ve mikro yapıda yapraksı ve plaka şekilli kristal tanelerinin yoğun oluşumu nedeniyle iki kademeli sinterleme yapılması durumunda mikro yapının nasıl gelişeceğini incelenmesi için hazırlanan peletler ilk olarak 1200 °C’ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta yeterli aktivasyon enerjisi kazanan tanelerin daha sonra sıcaklığın 1150 °C’ye indirilerek bu sıcaklıkta tekrar bekletme yapılması ile fazların geliştirilmesinde iki kademe sinterlemenin etkileri incelenmiştir.

İki kademede sinterlemede 1200 °C sıcaklığa çıkıp daha sonra 1150 °C’de bekletme yapılarak sinterlenen örneklere ait SEM görüntülerinin 100x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.50’de verilmiştir. BSE görüntülerinde belirli bölgelerde boşlukların oluştuğu, SE görüntülerinde ise çizgisel yönelmenin ve çubuk şekilli büyümenin 1200 °C’de sinterlenen örneklere göre daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Oluşan porların ve boşlukların büyük boyutlu olanlarının elipsoid şekilli olması ve çok küçük boşlukların ise yuvarlak şekilde oluşu küçük tanelerin arasındaki etkileşimin tamamlandığını ancak büyük porlarda hala tane etkileşiminin devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.50. İki kademedede sinterlenen örneklerin 100x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Büyütme oranı 1000x olduğunda 1200 °C’de sinterlenen tanelerde olduğu gibi çok küçük boşluk ve por gibi görünen bölgelerin birçoğunun boşluk olmadığı tam tersine çökme olmuş bölgeler gibi görünen BSE görüntülerinde koyu renkte görünen kalsiyum içeriği yüksek faz bölgeleri olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.51). Açık renkli bölgelerde ise kobaltça zengin fazların oluşum gösterdiği ve bu iki kademeli sinterlemede 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerle göre kobaltça zengin tanesellerin yoğunlaşma gösterdiği BSE görüntüsünde alt kısımda ve sağ tarafında belirgin olarak görülen yoğunlaşmalarla belirlenmiştir. SE görüntülerinde tanelerin daha yoğun olduğu ve topografik olarak çok küçük engebeler ve setler halinde tane büyümeleri nedeniyle bir görünüm oluştuğu görülmüştür.

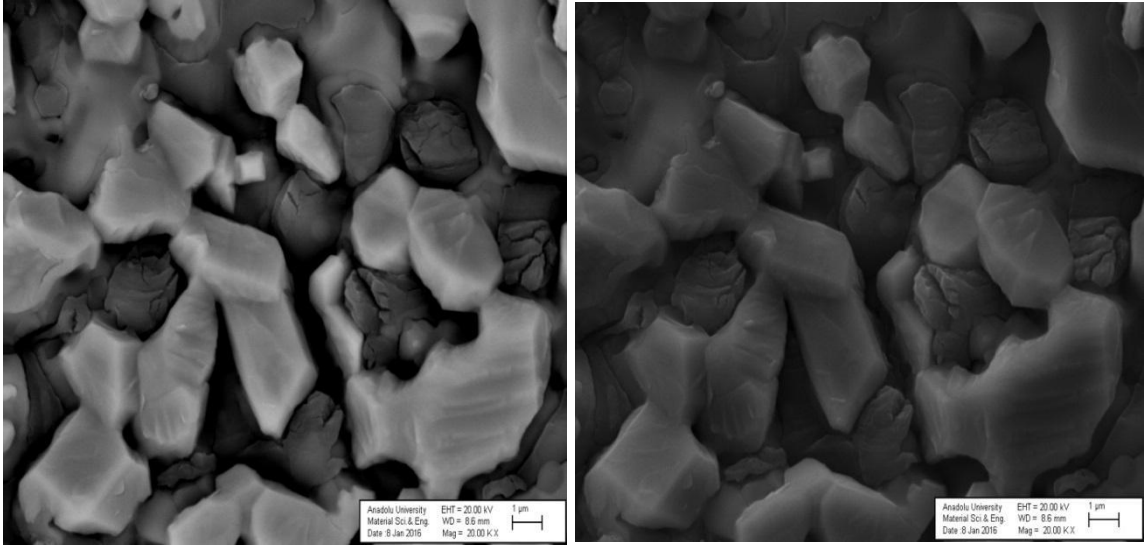


Şekil 4.51. İki kademedede sinterlenen örneklerin 1000x büyütme BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

1200 °C sıcaklıkta belirli bir süre sinterlenen örneklerin daha sonra 1150 °C'ye inilerek tekrar kristalize olması amacıyla bekletilmesi ile istenilen fazların daha fazla oranda geliştirilmesine çalışılmıştır. 20.000x büyütmede BSE ve SE görüntüleri Şekil 4.52'de verilmiştir. Coşkun vd. 2017'de yaptıkları çalışmada, spheluritik kristal yapıların oluşumunda kristalizasyonun farklı malzeme ve farklı yapılarda gelişimini gözlemlemişlerdir. Ayrıca Uz ve arkadaşları 2017 yaptıkları çalışmada, sfeluritik kristallerin geliştirilerek büyütülmesi amacıyla tanelerin belirli bir aktivasyon enerji kazanması için yüksek sıcaklıkta bekletme yapılarak daha sonra düşük sıcaklıklara inilmesi ve düşük sıcaklıklarda tekrar bekletme yapılmasının istenilen kristallerin daha büyük boyutlara ulaşmasında önemli bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

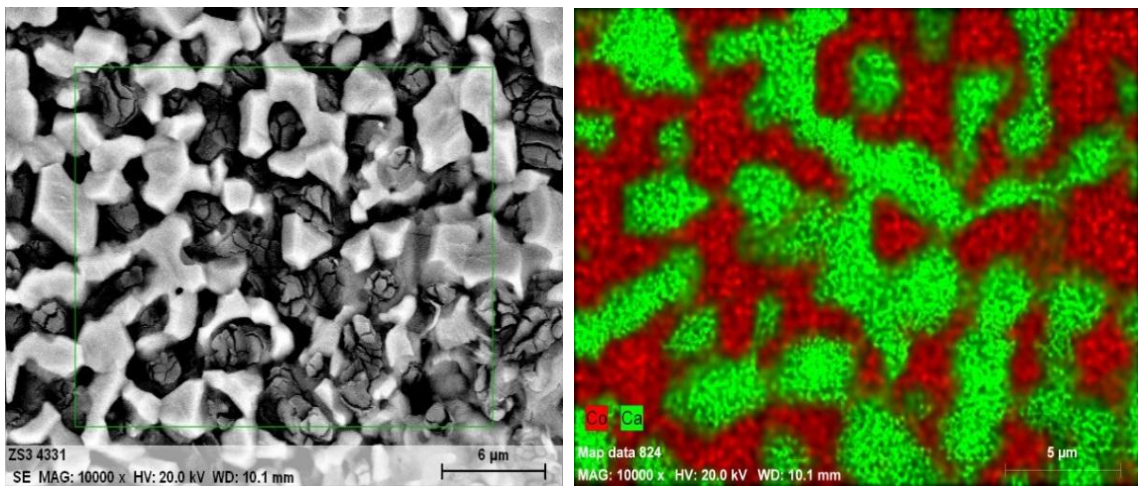
BSE görüntülerinde açık renkli kristal tanelerin kobalt oranı yüksek, koyu renkte görülenlerin ise kalsiyum oranı yüksek taneler olduğu görülmektedir. Kobaltça zengin kristal tanelerinin bazılarının 1 µm-3 µm boyut aralıklarında altıgen şekilli olduğu ve diğerlerinin elipsoid ve çubuk şeklinde büyüme gösterdiği, bu tanelerin boyutlarının yaklaşık 2 µm ile 7 µm arasında uzunluklarda ve 1-3 µm kalınlıklarında olduğu belirlenmiştir. Kalsiyumca zengin bölgelerde ise tanelerin çatlama ve parçalanma eğilimine olmaları bu tanelerin CaO olabileceğini göstermektedir. Taneciklerin çatlama kararlı olmadıklarını göstermektedir.

Ancak kobaltça zengin olan kristal taneciklerinde herhangi bir çatlama olmadığı ve kararlılıklarını korudukları görülmektedir. İki kademede sinterleme işlemi sonucunda büyüyen ve belirginleşen kristal tane yapılarının büyümesi istenmesi halinde iki kademeli sinterleme işleminin kristallenmeye yardımcı olduğu ortaya koyulmuştur. Ancak meydana gelen yapı termoelektrik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün istenilen kristal yapısından farklılık arz etmektedir. Bu nedenle istenilen kristallerin üretilmesi ve termoelektrik verimin yüksek olmasında iki kademede bu sinterleme işleminde kristallerin termoelektrik özelliklerinin yetersiz olacağı beklenmektedir.



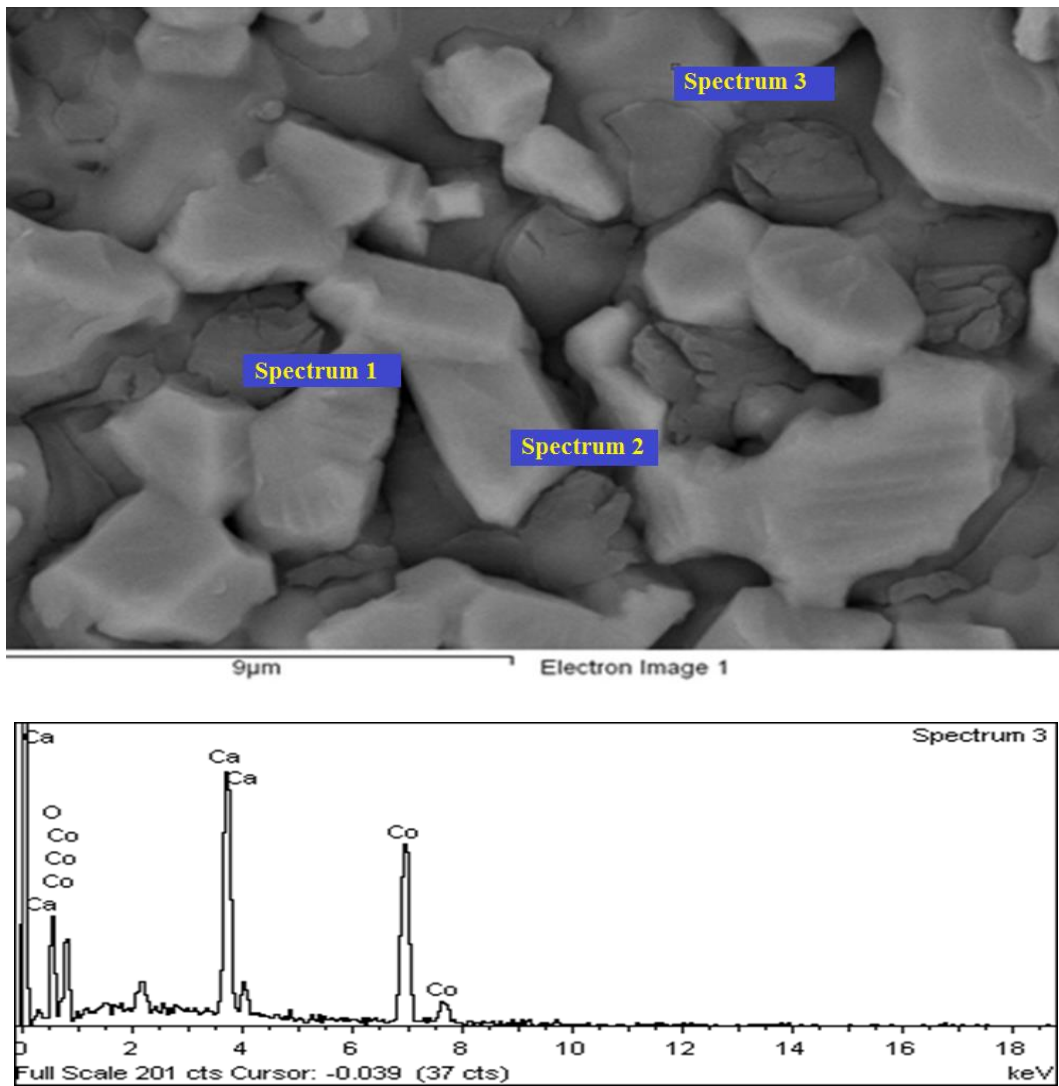
Şekil 4.52. İki kademedede sinterlenen örneklerin 20.000x büyütmede BSE (sol) ve SE (sağ) görüntüsü.

Elementel haritalama yapılan mikroyapı görüntülerinde 10.000x büyütmede görüntülerde (Şekil 4.53) kobalt içeren tanelerin büyüme şeklinin bir kol gibi olduğu ve bu kolların kalsiyumca yüksek olan taneleri sardığı gözlemlenmiştir. Bu kobalt içeriği yüksek kristal tanelerin kol gibi sarılmasının nedeni ise düşük sıcaklıklarda tespit edilmiş olan yapraksı ve plaka şekilli kristal tanelerinin arka arkaya birbirlerini takip eden şekilde bağlanmalarıyla yuvarlanmaları ve yuvarlak şekilde tanelerin aglomera olması nedeniyle olmaktadır.



Şekil 4.53. İki kademedede sinterlenen örneklerin elementel haritalama görüntüsü.

SEM görüntülerinde kristal tanelerinin elementel dağılım oranlarını belirlemek için yapılan noktasal EDX spektrumu Şekil 4.54'te ve bu spektrumdan hesaplanan atomik dağılım oranları Çizelge 4.15'te verilmiştir. Büyük taneler üzerine yapılan analizlerde (spektrum 3) CoO/CaO oranı 2,23 değerinde, diğer spektrum 2'nin analizi CoO/CaO oranının 0,35 olduğu belirlenmiştir. Çatlama ve dağılma oluşan tanelerin analizlerinde ise kalsiyum içeriğinin yüksek olması CaO fazının yüksek olduğunu göstermekte buda havadaki nemle reaksiyona girerek dağılma davranışının nedeni olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 4.54. NT2 kodlu reçetenin 1200 °C sonrası 1155 °C'de beklemeli sinterlenen örneklerinin EDX spektrumu.

1200 °C'de sinterlenen karışımda büyüme eğilimi gösteren tanelerin kobalt içeriğinin % 54-96 oranında elementel dağılımı olduğu, çatlama ve dağılma gösteren tanelerin ise % 74

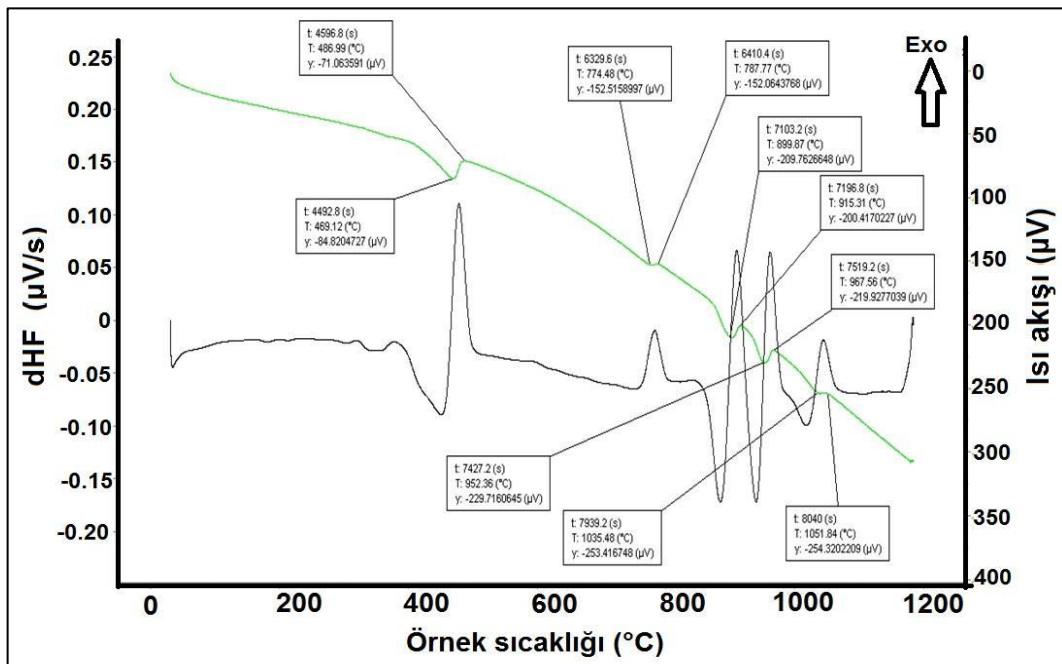
oranında kalsiyum elementinin yüksek olmasının düşük sıcaklıkta gelişmeye başlayan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal tanelerinin yüksek sıcaklıkta bozularak faz dönüşümüne neden olduğu bu nedenle de çok yüksek sıcaklıklarda sinterleme yerine uygun sıcaklıkta ve uzun süreli sinterlemenin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişiminde daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. 1200 °C’de uzun sinterlenen örneklerin ağırlıkça element içerikleri.

ELEMEN T	Spektrum numarası		
	1	2	3
Oksijen	26,64	21,63	23,57
Kalsiyum	52,61	2,82	22,05
Kobalt	20,75	75,54	54,39
CaO	73,61	3,95	30,85
CoO	26,39	96,05	69,15

4.2.1. NT2 Karışımının ısı kapasitesi ölçüm sonuçları

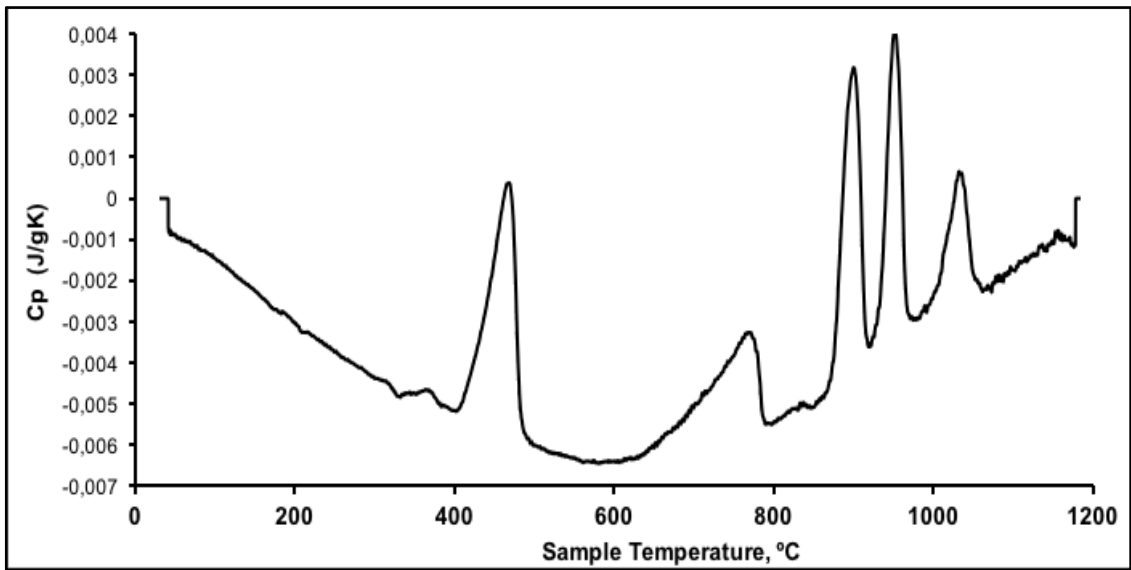
NT2 kodlu karışımın ısı kapasitesi değerleri analiz edilmiş ve sıcaklığa bağlı Cp (ısı kapasitesi) değerlerini gösteren grafiği Şekil 4.55’de verilmiştir. Bu ölçümler 50-1100 °C’ler arasında 10°/dk’lık artışla hava ortamında yapılmıştır.



Şekil 4.55. NT2 kodlu karışımın sıcaklığa bağlı Cp değerleri.

Cp değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüş ve Sugiyama vd.'nin 2013'te Na_xCoO_2 kafes yapıları üzerine yaptıkları çalışma örnek alınarak hesaplamalar ilk aşamada J/gK olarak hesaplanmıştır. J: joule g:gram ve K: Kelvin sıcaklık derecesi olarak değerlendirilmiştir.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ termoelektrik malzemelerin ısı kapasitelerindeki değişim malzemede meydana gelen reaksiyonel değişimlerinde bir göstergesidir. Bu reaksiyonel değişimleri gösteren Cp' nin belirlenmesi ve hesaplanmasında kullanılan sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi değişimleri Şekil 4.56'da verilen grafikte aşağı yönlü iniş ve yukarı yönlü çıkış piklerine karşılık gelen 450-750-900 ve 980 °C'lerdeki piklerin yönlerine göre sıcaklık değerlerinden ısı kapasitelerini tespit etmek ve incelemek mümkün olmaktadır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda termal analizle belirlenen ısı kapasitesi değerleri incelendiğinde DTA analizinden elde edilen eğri üzerinde belirlenen verilerle sıcaklıklardaki değişimin benzer olduğu görülmektedir. Buda faz oluşumları ve dekompozisyonlarının meydana geldiği sıcaklıkların tespitinde ve yorumlanmasında sonuçları destekleme yönünde doğru yapıldığını göstermektedir.



Şekil 4.56. NT2 kodlu karışımın sıcaklığa bağlı Cp değerleri grafiği.

Sıcaklığa bağlı belirlenen Cp değerlerini gösteren grafikten elde edilen değerler Çizelge 4.16'da verilmiştir. Sıcaklık-Cp grafiğinden elde edilen değerler incelendiğinde eğrideki dik çıkış ve iniş noktalarının tespit edilen ve üzerinde çalışılan 450-750-980-1020 ve 1060 °C sıcaklıklardaki verilerle örtüşmekte ve sonuçlar birbirini doğrulamaktadır.

Isı kapasitesi değerlerinin ayrıntılı olarak çalışıldığı literatür araştırmalarında belirlenen çalışmalardan bazılarının verileri incelendiğinde Delorme vd.'nin 2012 ve 2015 çalışmalarında

Ca-Co-O oranlarının hesaplamalarının yapılmasında da bu yöntem ve hesaplamaların yol gösterici olduğunu ortaya koynuşlardır.

Ayrıca bu hesaplamalarla ve elde edilen verilerle kristal yapı ve atomların yapıdaki dizilişlerinin görülebilmesi açısından bilgi sağlamanın mümkün olduğu literatür araştırmalarıyla belirlenmiştir. Ancak çalışmalarda bu veriler sadece yapılan diğer çalışmaları ve elde edilen sonuçları doğrulama amaçlı kullanılmıştır.

Çizelge 4.16. NT2 kodlu reçeteye ait CP değerleri.

Pik yönü	Sıcaklık, °C	Cp değerleri, $\times 10^{-3} \text{J/g}^\circ\text{K}$
	49,97	-0,87
	187,20	-2,70
	313,00	-4,40
	331,23	-4,81
	370,18	-4,69
Dik pik çıkış	402,51	-5,18
	449,63	-1,56
Dik pik çıkış	469,80	+3,47
Dik pik iniş	500,72	-6,00
Dik pik çıkış	608,31	-6,40
	749,61	-3,84
Dik pik iniş	771,21	-3,29
	791,32	-5,47
	851,93	-5,03
Dik pik çıkış (en dik 1)	901,70	+3,09
Dik pik iniş (en dik 2)	921,83	-3,59
Dik pik çıkış	952,90	+4,03
Dik pik iniş	978,45	-2,93
Dik pik çıkış	1034,96	+6,10
Dik pik iniş	1064,53	-2,20

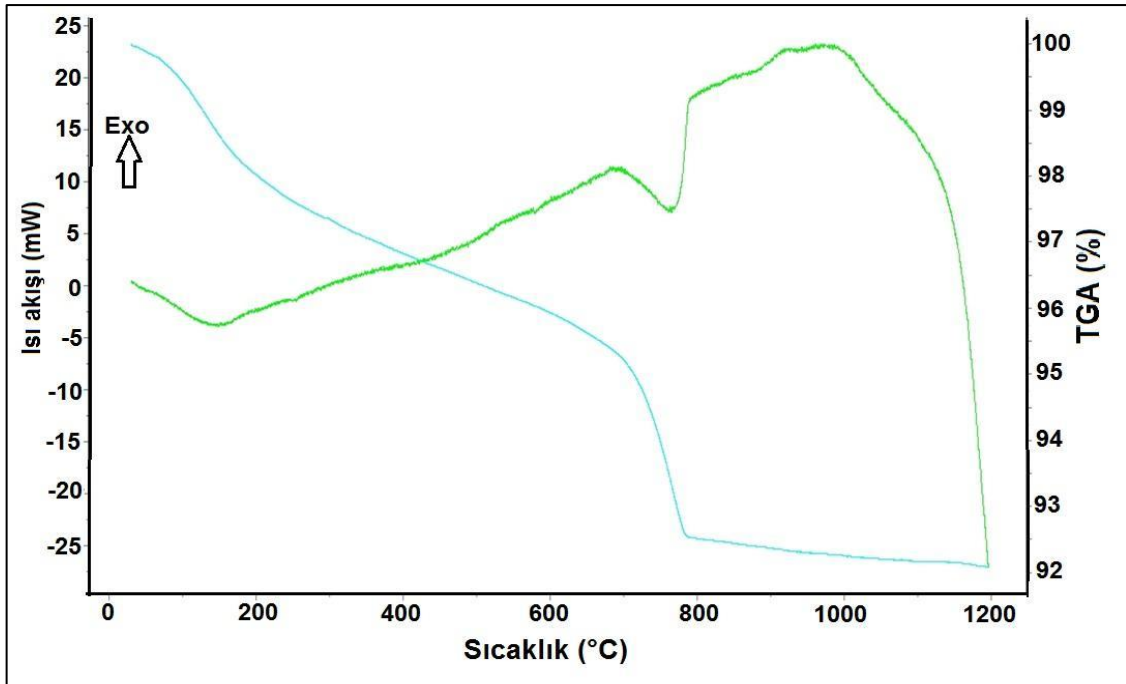
4.2.2. STA (Simultane thermal analysis) Ölçüm Sonuçları

STA (simultane termal analiz) analiz sonuçlarından sıcaklığa ve süreye bağlı olarak kütle ve kalori değişimlerini belirlemek mümkün olmaktadır. NT2 kodlu karışımın sıcaklığa bağlı olarak kütle ve kalori değişimleri grafiği Şekil 4.57’de gösterilmiştir. Hazırlanan karışım yaklaşık

700 °C’ de başlayan ve 820 °C’de biten endotermik reaksiyonla CaO’e bağlı olan CO₂ çıkışını ve kobalt ile kalsiyumun reaksiyona girebilmesi için gerekli enerji ihtiyacını da göstermektedir. Bu reaksiyonla malzemedeki ağırlık kaybının yaklaşık % 7-7,5 olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklık noktasından sonra artan sıcaklıkla malzemenin ısı verme işlemi 1000 °C’ye kadar devam etmiş ve bu sıcaklık noktasında aşağı yönlü bir endotermik reaksiyonla ergime davranışına girdiğini göstermiştir.

Endotermik reaksiyon 1200 °C’ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklığa kadar ağırlık kaybının ise yaklaşık % 0,5 olduğu belirlenmiştir. Daha önce yapılan optik dilatometre sonuçlarında bu endotermik reaksiyona karşılık gelen sıcaklığın 832 °C olarak belirlendiği, buna göre büzülme ve reaksiyon davranışı olarak malzemenin yaklaşık 20-40 °C aralığında bir sıcaklık düşmesi gösterdiği belirlenmiştir.

STA analizinde 800-1000 °C sıcaklıklar arasında ısı artarken kütledeki düşüş oksidasyon-reduksiyon reaksiyonları ile birlikte taneler arası bağlanmalarla boşlukların azalmasında göstermektedir. Ancak bu çok küçük bir değerde kendisini gösterebilmektedir. Malzemede meydana gelen değişimler toplamda % 8’lik bir kütle kaybına neden olurken ısı akışı 25 mW ile -25 mW arasında değişmektedir.



Şekil 4.57. NT2 kodlu karışımın STA grafiği.

4.2.3. TMA (Thermo mechanical analysis) ölçüm sonuçları

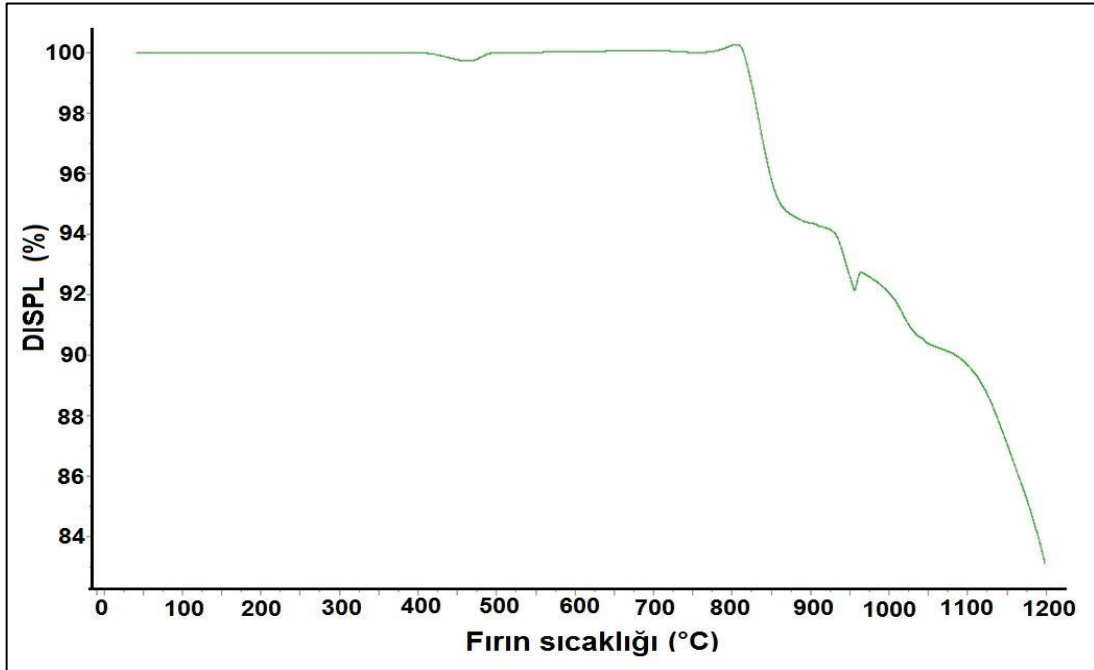
Şekil 4.58’de NT2 kodlu karışımın belirli bir yük altında sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak boyutsal değişimleri gösterilmiştir. Sıcaklık ve zamana karşı boyutsal değişiklikler açısından TMA (Termo-mekanik analiz) sonuçları incelendiğinde 750 °C’den sonra belirgin boyutsal değişimlerin olduğu sinterlemede başlangıç sıcaklığı olarak belirlenen 450 °C sıcaklıktada malzemenin çok küçük boyutsal olarak değişiminin olduğu belirlenmiştir.

Termo mekanik analiz sonucunda belirlenmek istenen değerlerden biri olan Seebeck katsayısının belirli bir yük altında hesaplanması ve hangi sıcaklıklarda değişim gösterdiğinin görülebilmesinde ön bilgi sahibi olmak amacıyla. Seebeck Katsayısının hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmaktadır.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4.1)$$

Burada S: Seebeck katsayısı ΔV : Toplam hacimsel değişim ve ΔT : Toplam sıcaklık değişimi olarak ifade edilmektedir.

Sotelo vd.’nin 2012’de çalışmasında, TMA analizinde ~900-960 °C’ler arası boyutsal azalışın malzemedeki yoğunlaşmanın oluşması sonucu olduğunu belirtmişlerdir. Bu sıcaklık 950-980 °C’lere çıkıldığında sıcaklığa bağlı boyutsal değişim grafiğinde (Şekil 4.58) görüldüğü gibi boyutsal olarak iniş çıkışlar gözlemlenmektedir. Bu ise malzemenin içerisinde meydana gelen genleşmeyi ve büzülme davranışlarını göstermektedir. NT2 karışımında 950 °C’de küçük bir büzülme ve sonrasında küçük bir genleşme yaparak artan sıcaklıkla küçülme davranışı devam etmektedir. Malzemenin küçülme davranışını yavaşlatan ve sıcaklıkla birlikte yük altında dayanımını sağlayan bünyede oluşan kristaller etkili olmaktadır. NT2 karışımının 850 °C ve 1100 °C sıcaklıklar arasında küçülme davranışının yavaşlamasında bünyede oluşan kristaller ve fazların etkili olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.58. NT2 kodlu karışımın TMA grafiği.

4.2.4. LFA (Laser flash analysis) ölçüm sonuçları

LFA analiziyle elde edilen malzemenin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri malzemenin içerisinde fonon dalgalarının transferi ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Katılarda ısı iletimi sağlayan iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlar elektronlarla ısı transferi ve atomik titreşimlerle oluşan fonon dalgaları vasıtasıyla ısı transfer edilmesidir. Termoelektrik malzemelerde ısı transferi ve elektronların aktive edilmesi ile termoelektrik verimlilik birbiriyle ilişkilidir. Bu nedenle termoelektrik malzemelerde ısı transferinin tanımlanması önemlidir.

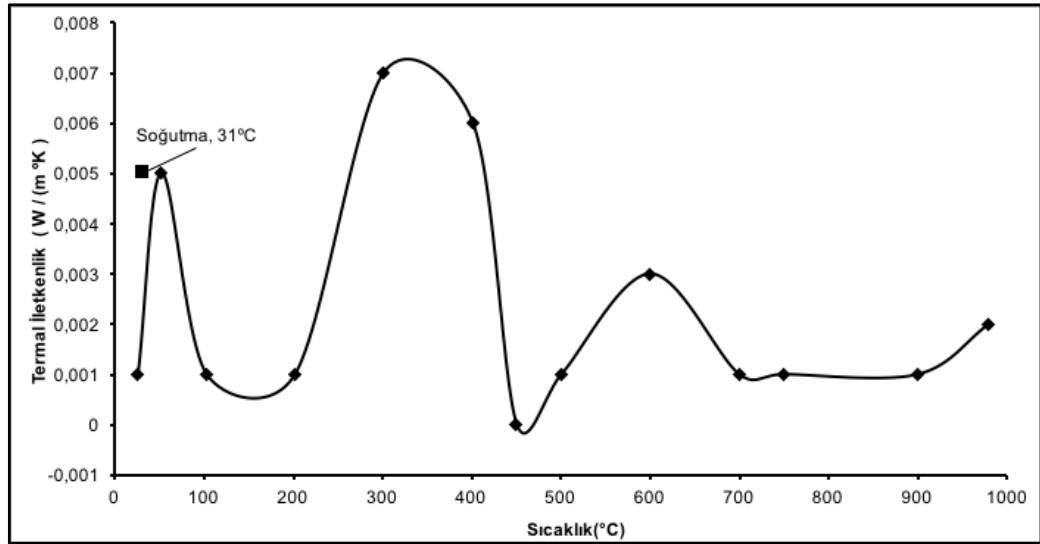
Termal iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında termal difüzivite ve ısı kapasitesinin bir fonksiyonu olarak malzeme yoğunluğu da göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Oda sıcaklığı ile 1000 °C arasında yapılan ölçümlerden elde edilen veriler hesaplamalarda kullanılmıştır. Termal iletkenlik (W/mK) birimiyle ve termal difüzivite (mm²/sn) birimiyle ifade edilmektedir. Termal iletkenlik genel olarak yük taşıyıcılar ve latis titreşimlerinden meydana gelmektedir. Bu yaklaşım formüle edilmiş olarak incelendiğinde;

$$\frac{k_h}{\sigma T} = L \quad (4.2)$$

formülüyle Wiedemann-Franz kanununa göre değerlendirilebilmektedir. Burada L: 2,44.10⁻⁸

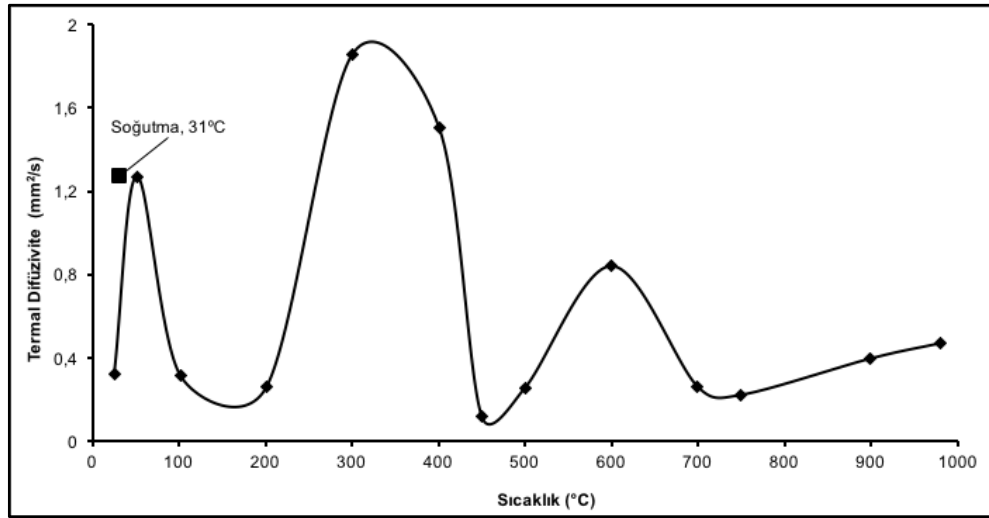
($W\Omega K^{-2}$) ve k_h : Lorenz sayısı ve diğerleri sırasıyla taşıyıcıların termal iletkenliğidir. Buradaki k_h değeri $k_{latıs}=k_{toplām}-k_h$ ’ dan hesaplanabilmektedir (Liu vd., 2009).

Termoelektrik malzeme olarak 450 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri Şekil 4.59’da en yüksek termal iletkenlik değeri 0,0070-0,0076 W/mK olarak ~300-320 °C’lerde elde edilirken 450 °C’de malzemenin ısı iletiminin sıfır değerine yakın iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı belirlenen malzemenin iletkenlik ve difüzivite değerlerini gösteren grafikler birbirine benzer davranış göstermektedir. Malzemenin sıcaklığa bağlı termal iletkenliği üç farklı sıcaklık aralığında yükselmektedir. Bu sıcaklık aralıkları yaklaşık 30-80 °C, 250-400 °C ve 500-650 °C olmakta ve en yüksek termal iletkenlik 250-400 °C aralığında olmaktadır. En düşük ısı iletkenliği ise oda sıcaklığında, 100-200 °C, 450-460 °C olarak bulunmuştur. Termal iletim 700 °C sıcaklık sonrasında minimum seviyede sıfıra yakın değerde sabitlenmiş ve herhangi bir ısı iletimde değişim gözlenmemiştir. Isı iletimi ölçümünde soğutma aşamasında oda sıcaklığına yaklaşıldığında yaklaşık 31 °C’de ölçülen termal iletkenlik değeri 0.005 W/mK değeriyle ilk başlangıç değerinden yaklaşık % 400 oranında daha fazla termal iletkenlik değeri yüksek olmaktadır.



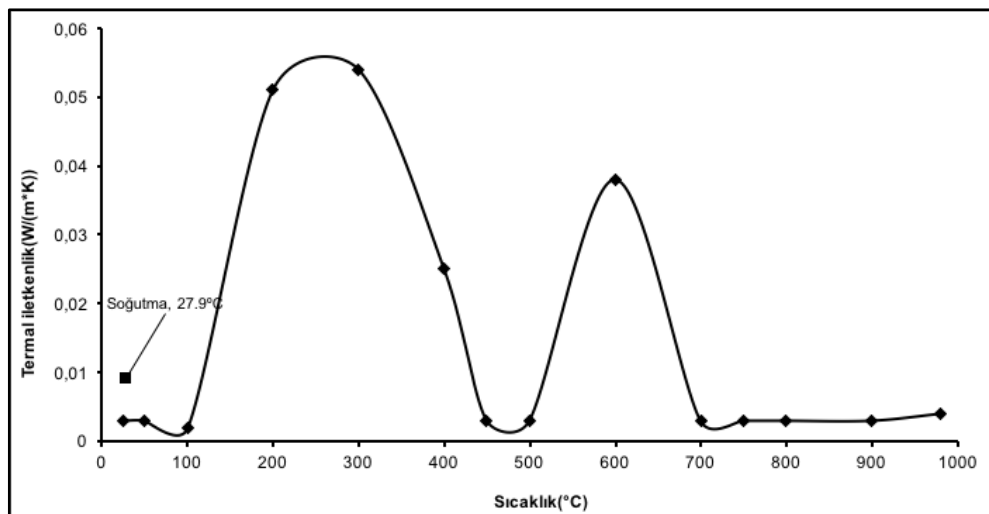
Şekil 4.59. NT2 karışımının 450 °C’de sinterlenen örneğinin termal iletkenlik değerleri.

450 °C’de sinterlenen örneklerin ısı iletme hızı termal iletkenlikle ilişkili olarak aynı sıcaklık aralıklarında yayılım hızı yüksek olmaktadır. En yüksek ısı yayılım hızı yaklaşık 320 °C sıcaklıkta 1,96 mm²/s olarak belirlenmiştir.



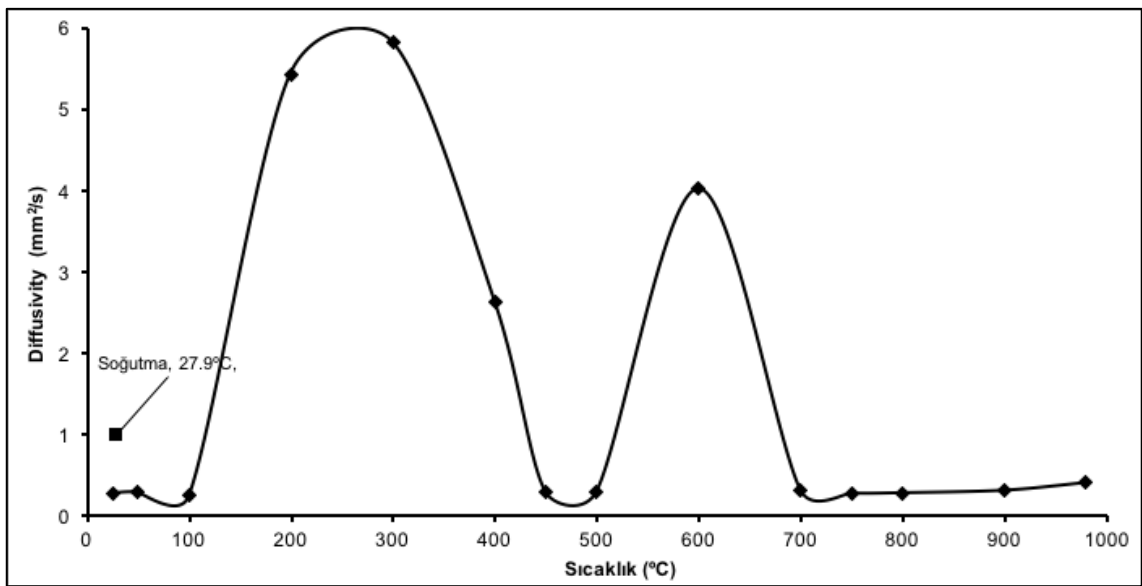
Şekil 4.60. NT2 karışımın 450°C’de sinterlenen örneğinin termal difüzyivite değerleri.

Artan sinterleme sıcaklığıyla 750 °C’de sinterlenen örneklerin termal iletkenliğinde iki farklı sıcaklık aralığında iletkenliğin arttığı görülmektedir (Şekil 4.61.). 450 °C’de sinterlenen örneklerde üç farklı sıcaklık aralığında iletim artarken sinterleme sıcaklığı artışı ile ısı iletimi 750 °C’de sinterlenen örneklerde 110-390 °C aralığında ve 520-680 °C sıcaklıklar arasında yüksek olmuştur. En yüksek ısı iletimi değeri 260 °C’de 0,056 W/m*K olmakta diğer aralıkta ise 600 °C’de 0.038 W/m*K değeri elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta sinterlenen örneklere göre bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerin ısı iletkenliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıktada 450 °C’de sinterlenen örneklere benzer olarak 700 °C sıcaklık sonrasında ısı iletiminin sabitlendiği tespit edilmiştir.



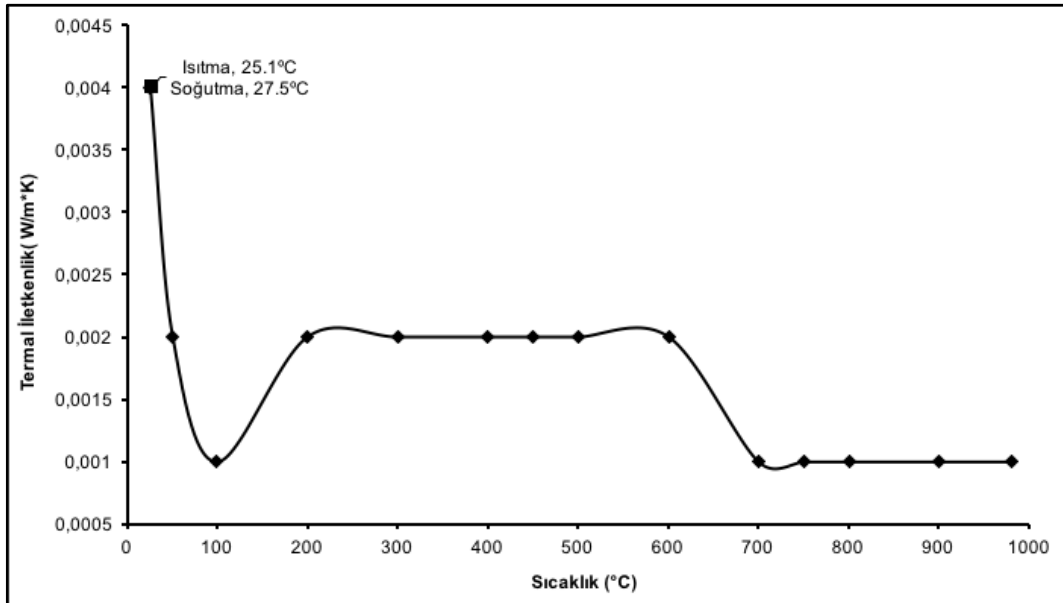
Şekil 4.61. NT2 karışımın 750 °C’de sinterlenen örneklerinin termal iletkenlik değerleri.

Termal iletkenlikle ısı yayılımı birbiri ile ilişkili olması nedeniyle grafikler birbirine benzer olmaktadır. Şekil 4.62’de verilen ısı difüzivite değerlerindeki en yüksek difüzivite değerleri 260 °C’de 6,0 mm²/s ve ikinci yüksek değer ise 600 °C’de 4,0 mm²/s olarak belirlenmiştir. 450°C’de sinterlenen örneklerin en yüksek ısı yayılım hızı yaklaşık 2,0 mm²/s olurken 750 °C’de sinterlenen örneklerde en yüksek ısı yayılım hızı yaklaşık % 300 oranında artarak 6,0 mm²/s değerlerine ulaşmaktadır. Buda artan sinterleme sıcaklığı ile ısı yayılım hızlarının belirgin olarak arttığını göstermektedir.



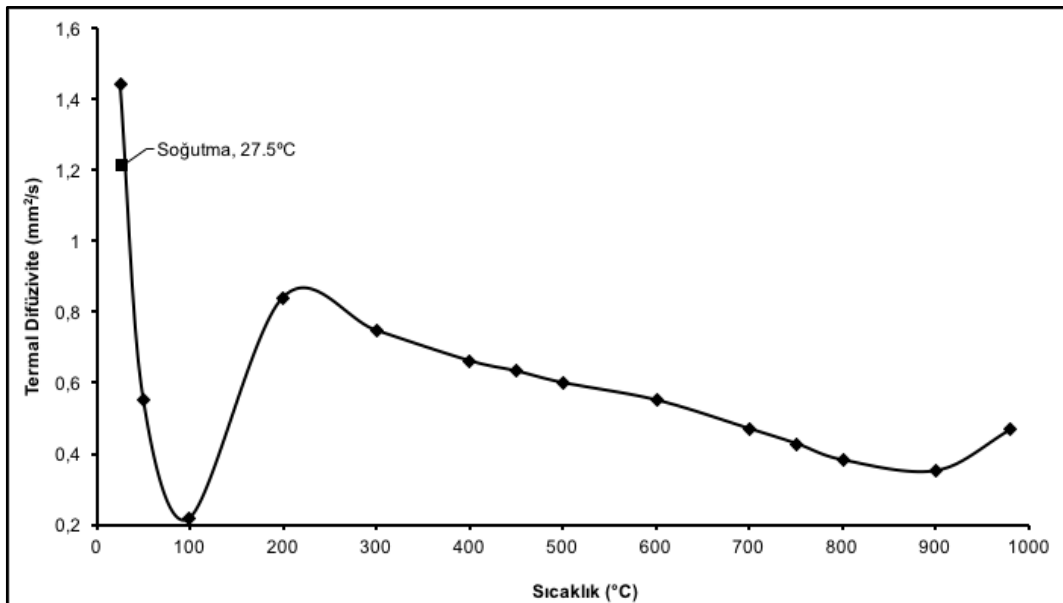
Şekil 4.62. NT2 karışımının 750 °C’de sinterlenen örneklerinin termal difüzivite değerleri.

980 °C’de sinterlenen örneklerin termal iletkenlik değerleri Şekil 4.63’te verilmiştir. En yüksek iletkenlik değeri hem başlangıç sıcaklığında hemde soğutma sonrasında oda sıcaklığında 0,004 W/mK olarak ölçülmüştür. 450 °C ve 750 °C’de elde edilen en yüksek difüzivite değerleriyle kıyaslandığına bu aşamada ısı iletiminin düştüğü ancak 200 °C ile 600 °C’de sabit bir ısı iletimi davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Buda termoelektrik malzeme olarak 200-600°C sıcaklıklar arasında kararlı bir ısı akışı sağlayarak yaklaşık 400 °C’lik bir sıcaklık aralığında elektron akışınıda kararlı olacağını göstermiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin ısıtma başlangıcı ve soğutma sonrası oda sıcaklığındaki termal iletimleri farklı olurken bu sıcaklıkta sinterlenen örneğin termal iletimi aynı olmuş buda termoelektrik malzeme olarak kullanımında ısınma ve soğuma aşamalarında malzemenin termal iletimi ve elektron akışının kararlı olacağını göstermektedir.



Şekil 4.63. NT2 karışımının 980 °C’de sinterlenen örneklerinin termal iletkenlik değerleri.

Birim alanda ısı yayılım hızında ise termal iletkenlik eğrisine göre biraz daha farklılıklar olmuştur (Şekil 4.64). Oda sıcaklığında hem ısıtma hemde soğutma aşamasında malzemenin ısı yayılımının 1,2 mm²/s üzerinde olacağı belirlenmiştir. Yaklaşık 220 °C sıcaklıkta ısı yayılım hızı 0,84 mm²/s olmakta bu sıcaklık sonrası artan sıcaklıkla ısı yayılım hızı azalma eğilimine girerek 900 °C’ye kadar azalarak 0,4 mm²/s hıza düşmektedir.



Şekil 4.64. NT2 karışımının 980 °C’de sinterlenen örneklerinin termal difüzyivite değerleri.

Malzemenin türü, mikroyapısı ve bünye içerisinde olabilecek boşluklar nedeniyle meydana gelen fonon saçılımı olduğunda termal iletkenlik düşmekte, fonon saçılımının daha az olduğu malzemelerde ve ortamlarda fonon dalgalarının yayılımında hiçbir değişik olmadan sabit bir hızla yayılım gösterebilirken aynı zamanda bazı malzemelerde sıcaklığa bağlı belirli bir yayılım hızı artışı göstermektedir. Malzemenin bu termal iletkenlik davranışındada malzemenin termal iletkenliğinin artması veya sabitlenmesi ile görülmektedir (Ou vd., 2012).

450 °C sıcaklıkla başlayan sinterleme çalışmalarında 980 °C sıcaklığa kadar sinterlenmiş örneklerin farklı termal iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin termal iletkenliği ve ısı yayılım hızları 450 °C’de üç farklı sıcaklık aralığında üç farklı termal yayılım davranışı gösterirken artan sinterleme sıcaklığıyla 750 °C’de sinterlenen örneklerde iki farklı sıcaklık aralığında değişim göstermiş ve daha yüksek sinterleme sıcaklığı olan 980 °C’de iki sıcaklık aralığında sabit bir termal iletim ve sabite yakın ısı yayılım hızı ile ısıyı ilettiği belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin dar sıcaklık aralığında ısı iletimi davranışı göstermesi, 980 °C’de sinterlenen örneğin ise daha geniş sıcaklık aralığında ısı taşınımını sabir bir hızla devam ettirmesi termoelektrik ürünlerde verimlilikte önemli bir davranış olmaktadır. Termoelektrik malzemelerde ısı taşınımı davranışı ile beraber elektron iletim davranışı yani elektriksel iletkenliği ile bu davranış ilişkilendirilerek termoelektrik verimliliği yüksek malzemeler olarak kullanımına yönelik seçim yapılması malzeme seçiminde önemli bir parametre olmaktadır.

4.2.5. UV-VIS Spektrofotometre ölçüm sonuçları

Bir malzemenin elektronlarının farklı enerji düzeyleri arasındaki enerji absorplama veya yayılma hareketinin ölçümü ve yorumu spektroskopiyile yapılabilmektedir. Spektroskopi atom veya iyonun elektromanyetik ışımasının etkisiyle meydana gelen titreşim, dönme ve elektronik enerji seviye değişimlerinin incelenmesinde önemli bir yöntemdir. Atomik etkileşimlerde etkili olan enerji; ısı, ışık, radyo dalgası ve X-ışınları gibi farklı şekillerde gözlemlenir. Ancak görünür bölgede oluşan ışık bu enerji türlerinden çıplak gözle görülebilen elektromanyetik ışımanın bir bölümünü kapsar. UV-VIS spektroskopisi ile ölçümlerde görülebilir bölge değerleri tespit edilerek malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar (Agilandeswari vd., 2015).

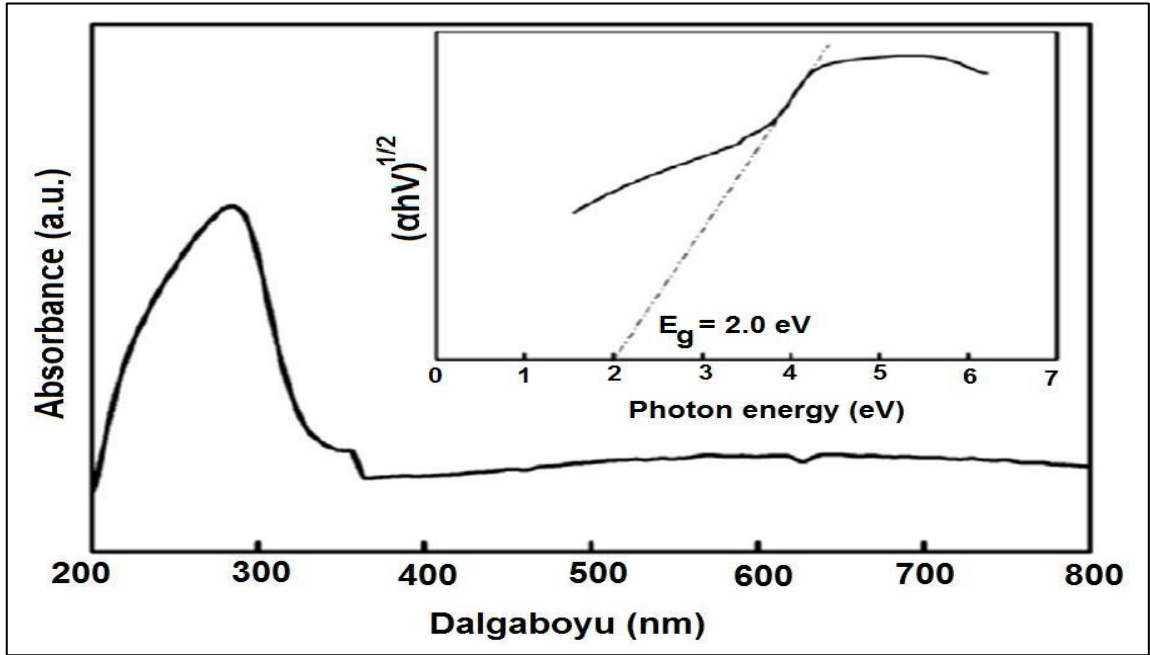
UV çekimleri Shimadzu UV-VIS 1200 model spektrofotometreyle 190-1100 nm dalgaboyu aralıklarında yapılmış ancak soğurma değerlerinden 190-700 nm dalgaboyu aralığı kullanılmıştır. Görünür ışık aralığının dışındaki değerler hesaplamalarda ve grafiklerde kullanılmamıştır. Çalışmalarda UV cihazında ölçüme uygun ve ölçüm sonucu değer alınabilen örneklerin üzerinde çalışma yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Ölçümü yapılan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesi yasak enerji aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonları absorplaması (soğurması) ve daha düşük enerjiye sahip fotonları ise geçirmesinden dolayı absorpsiyon spektrum değerleri alınmıştır. Absorpsiyon spektrumundan elde edilen verilerle yasak enerji bant aralığı değerlerine sahip olabileceği düşünülmektedir (UV-VIS ölçümlerinde absorpsiyon değerleri alınmıştır. Malzemenin ışık geçirgenlik özelliği olmadığı için geçirgenlik değerleri alınmamıştır. Soğurma değerleri 190-700 nm aralığındaki görünür ışık bölgesinde çalışılmıştır (Agilandeswari ve Kumar, 2015).

Ölçümleri yapılan kalsiyum kobaltit yapısında, kobalt sırasıyla tetrahedral ve octahedral siteleri işgal eden Co^{3+} iyonları olarak ve ayrıca oksijen iyonlarının oktahedrasında bulunmaktadır Optik absorpsiyon grafiği, ligandlardan metal yük transferine (LMCT) bağlı olarak O^{2-} 'den Co^{3+} 'e geçişle meydana gelen ve 2.10 eV'a kadar enerji bandı boşluğunu göstermektedir (Jiang vd., 2009; Jaiswal ve Kumar, 2011; Pawar vd., 2013).

DRS spektrumu, geçiş metali (TM) oksitlerdeki kristal alan geçişlerini açıklamada kolaylık sağlar. 3d geçiş metal elektronlarını çevreleyen oksijen iyonlarıyla olan etkileşimleri, d elektronları arasındaki güçlü itme nedeniyle bir enerji aralığında yayılmış lokalize halleri oluşturur. Sonuç olarak, d^n konfigürasyonu, daha sonra, '3d' bandının O (2p)-Co (4s) aralığının ötesine uzanacağı şekilde kristal alan tarafından daha da bölünen çoklu seviyelere ayrılır. Dolayısıyla d-d yük aktarma $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sisteminde gerçekleşir ve p-tipi yarı iletken malzemeyi tanımlar. Prasoetsopha vd. tarafından (2013) yapılan çalışmalar incelendiğinde elektronların değişen dalga boyuyla enerji seviyesindeki değişimlerinin gözlemlendiği ve foton enerji hesabını bu veriler doğrultusunda elde ettiği belirlenmiştir. Şekil 4.65'de verilen grafiklerde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısı için UV analiziyle elde edilen soğurma değerleri ve Tauc eşitliğine göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen grafikte belirlenen E_g değeri görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda da elde edilen verilerin Tauc eşitliğine uygun şekilde hesaplamaları yapılarak E_g değerleri elde edilmiş ancak Prasoetsopha vd.'nin tekbir grafikte gösterdiği iki grafiğin üstüste verilmesi yerine iki farklı grafikte ayrı ayrı değerlerin değişimi gösterilmiştir. UV-VIS ölçümleri ile elde edilen sonuçlara göre hesaplanan bant değerleri grafiklerde gösterilmiştir. Bu elde edilen değerlerin malzemenin yarıiletken bölgesine düşen değerleriyle uygun aralıklarda olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.65. Prasoetsopha vd. tarafından yapılan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ UV sonuçları (Prasoetsopha vd., 2013).

UV-VIS spektroskopisiyle elde edilen soğurma değerlerinden malzemenin optik özellikleri tespit edilmiştir. Bu değerler Tauc tarafından banttan banda geçişlerin Drude teorisini kullanımıyla açıklanmıştır (Kırmızıgül, 2008). Tauc yasak enerji bant aralığının belirlenmesinde;

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4.3.)$$

formülasyonu ile kullanılmıştır. Burada α : soğurma katsayısı, h : Planck sabiti, ν : frekans, E_g : yarıiletkenin yasak enerji bant aralığı ve A ise sabit olarak alınmıştır. $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşılık $h\nu$ foton enerji eksenine grafiğinden çıkarımla optik bant aralığı Tauc eşitliğiyle hesaplanmıştır.

Bu formülasyonla yapılan hesaplamalar sonucu DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) değerleri elde edilmiştir. Buradan alınan ve Tauc eşitliğinde malzemenin kalınlığı da gözönüne alınarak yapılan hesaplamalarla eğriler çizilerek, bu çizilen eğrinin $h\nu$ eksenine uyumlu (kestiği) olduğu nokta yasak enerji bant aralığı değeri olarak alınmıştır. Burada n değeri bize geçişin yapısı hakkında bilgi vermektedir. Bu değer;

$$n=1/2 \text{ ise direk izinli geçiş} \quad (4.4)$$

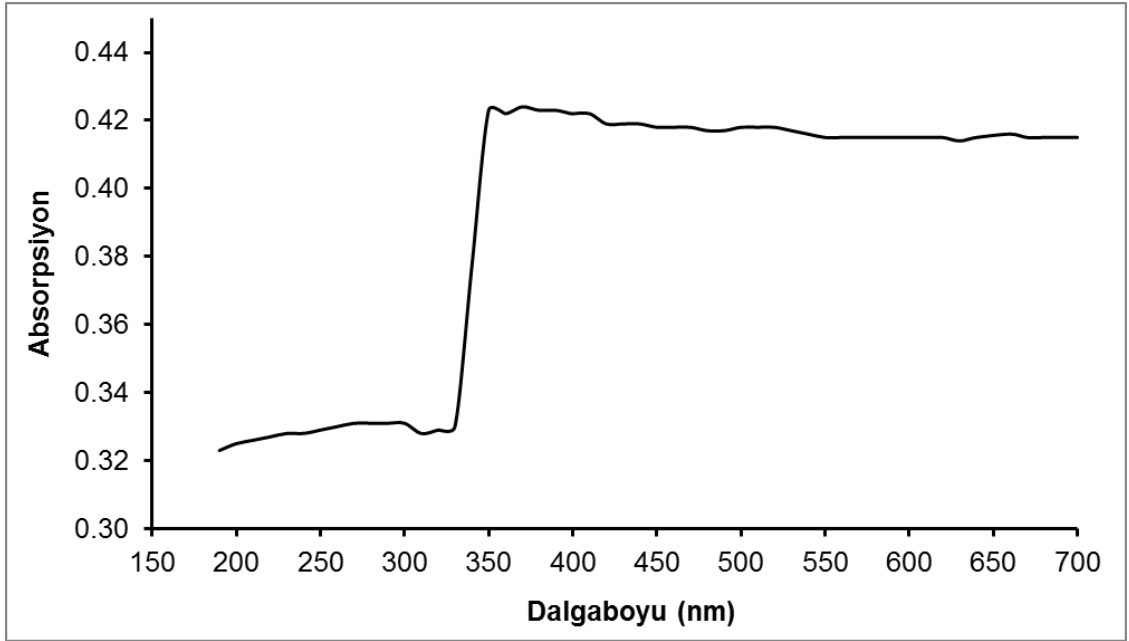
$$n=3/2 \text{ ise direk yasaklı geçiş} \quad (4.5)$$

$$n=2 \text{ ise dolaylı izinli geçiş} \quad (4.6)$$

$$n=3 \text{ ise dolaylı yasaklı geçiş} \quad (4.7)$$

olarak tanımlanmaktadır (Hsieh vd., 2015; https://en.wikipedia.org/wiki/Tauc_plot). İlk olarak 450 °C örneğinin dalgaboyu-absorbsiyon verileriyle grafiği çizilmiş, daha sonra yapılan hesaplamalarla elde edilen DRS (diffuse reflectance spectroscopy) bant geçiş değerleri ayrı bir grafiğe aktarılarak enerji band aralığı hesaplamasında kullanılan grafiklerin çizimi yapılmıştır.

Şekil 4.66'da sinterlenmeyen hazır karışımın dalgaboyuna bağlı olarak absorbsiyon değerlerini gösteren grafiği verilmiştir. Sinterleme öncesi örneğin 300-350 nm aralığında 0,42 absorbsiyon değeri olduğu belirlenmiştir. 350nm dalgaboyundan daha büyük ışık dalgaları $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ karışımı tarafından absorblanmaktadır.



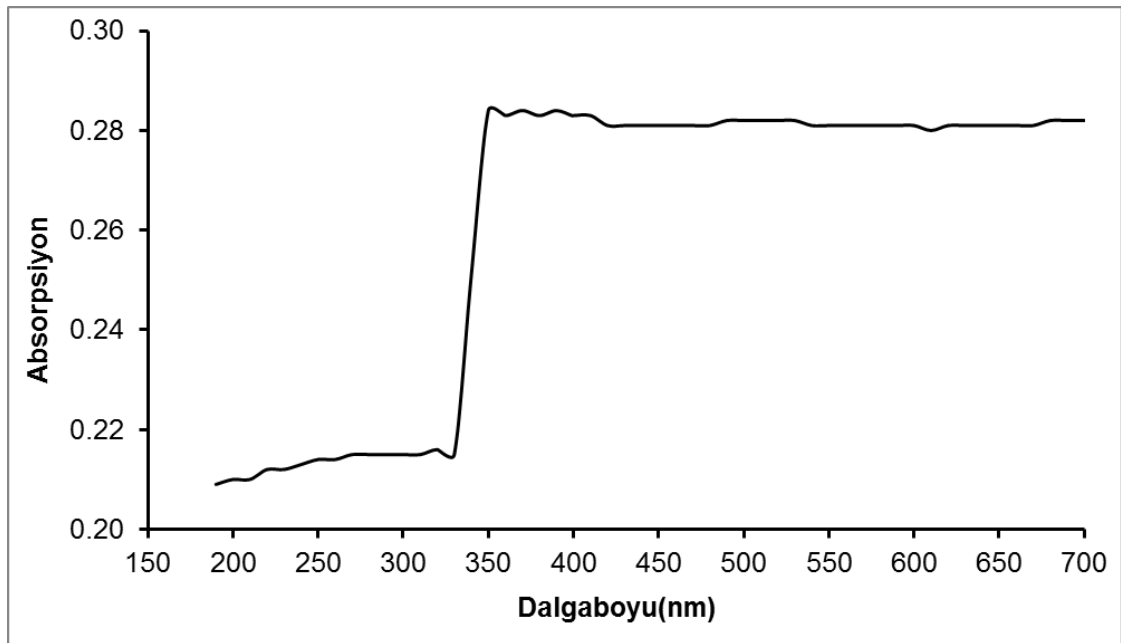
Şekil 4.66. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (NT2) karışımının absorpsiyon spektrum değerleri.

450 °C'de sinterlenen örneklerin UV-VIS analiz sonuçları olarak dalgaboyuna bağlı absorpsiyon değerleri Şekil 4.67'de ve bu grafiğe göre belirlenen değerlerle oluşturulan enerji band aralıklarını gösteren eğrilerin grafiği verilmiştir. Ca-O ve Co-O varlığında ortaya çıkan 204, 234 ve 340 nm dalgaboylarındaki spesifik absorpsiyon değerleri 450 °C örneklerinde belirgin görünür olmaktadır. Hesaplanan DRS değerleri ise ~2 eV olarak belirlenmiştir (Agilandeswari ve Kumar, 2015).

Optik band aralığı ve geçiş metallerinin neden olduğu yük transfer değişikliği bu spektrum değerleriyle ifade edilebilmektedir. CuMnO_2 yapısı üzerine yapılan çalışmalarda 1.4-1.5 ve 1.6 eV'luk band aralığı elde edilmiş ve bu değerlerin azalan elektriksel iletkenliğe göre

artan değerler sağladığı belirlenmiştir. Buna göre ise daralan veya artan band aralığının yük aktarımını etkilediği tespit edilmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ yapılarının UV-VIS absorpsiyon verilerinin elektron sistemiyle güçlü ilişkiye sahip olduğu elde edilen UV-VIS verileriyle de doğrulanmaktadır (Hsieh vd., 2015).

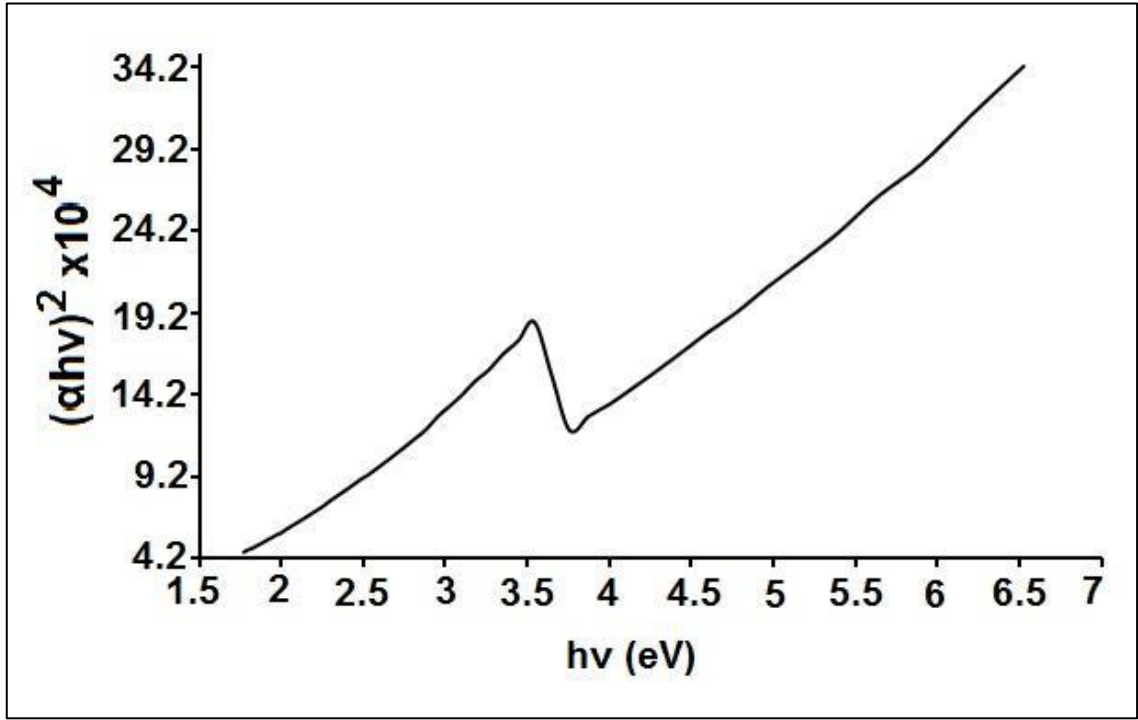
450 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin 190-700 nm arasındaki absorpsiyon değerleri ~330-350 nm dalgaboyu aralığında pik vermiştir. 190-700 nm arasındaki absorpsiyon değerleri ölçülen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ün 450 °C’de sinterlenen örnekler Şekil 4.67’de görüldüğü üzere ~330-350 nm dalgaboyu aralığında ve 0,28-0,30 absorpsiyon değerlerinde olmaktadır. Buda sinterleme öncesi örneğe göre absorblama değerlerinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.67. 450 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin spektrum değerleri.

Absorpsiyon ve dalgaboyuna bağlı olarak hesaplanan değerlere göre elde edilen enerji bant aralığı 450 °C’de sinterlenen örneklerde yaklaşık 2,0 eV olarak belirlenmiş ve bu değer in dolaylı izinli geçiş sınıfına girdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.68).

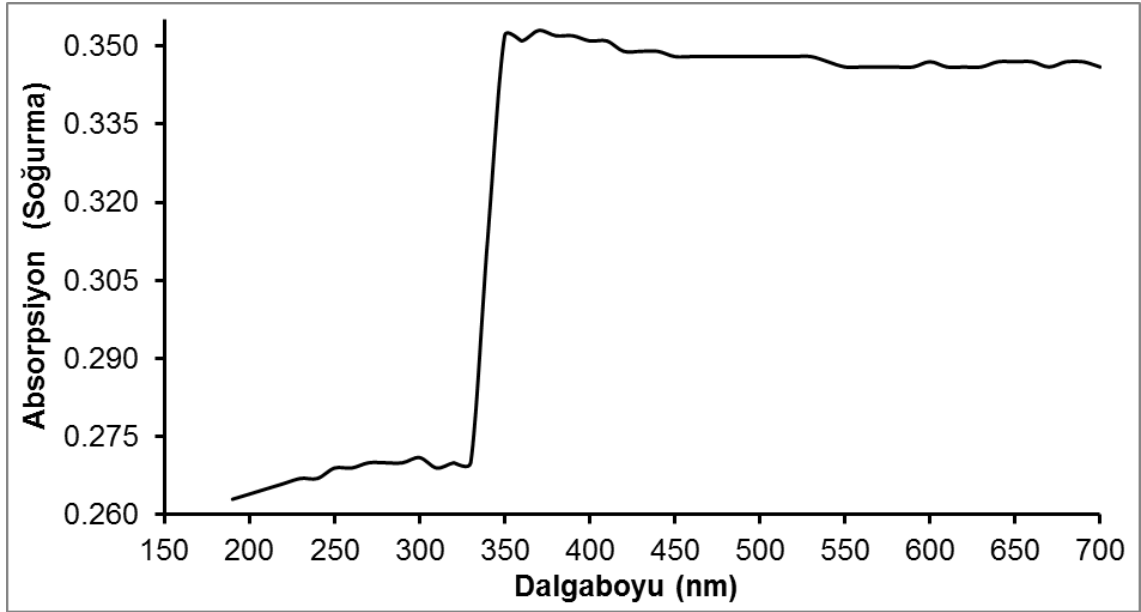
Malzemenin optik bant aralığının bu lineer eğrinin $h\nu$ eksenine uyumlu olduğu noktada malzemenin absorpsiyon davranışı ile ilgilide bilgi elde edilebilmektedir (Hsieh vd., 2015; https://en.wikipedia.org/wiki/Tauc_plot).



Şekil 4.68. 450 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ için hesaplanan DRS band geçiş değerleri.

Mikronaltında boyutta hammaddeler kullanılarak hazırlanan karışımın 750 °C sinterlenen örneklerinin UV-VIS analiz sonuçları dalgaboyuna bağlı elde edilen absorpsiyon değerleri Şekil 4.69’da verilmiştir.

Malzeme tarafından absorbe edilen dalga boyu aralığı ~320-340 nm olarak çok fazla değişim göstermemiştir. Ancak absorpsiyon oranlarında bir farklılık olmakta ve bu değerler 0.35 oranıyla bu dalga boyunu absorblamaktadır.

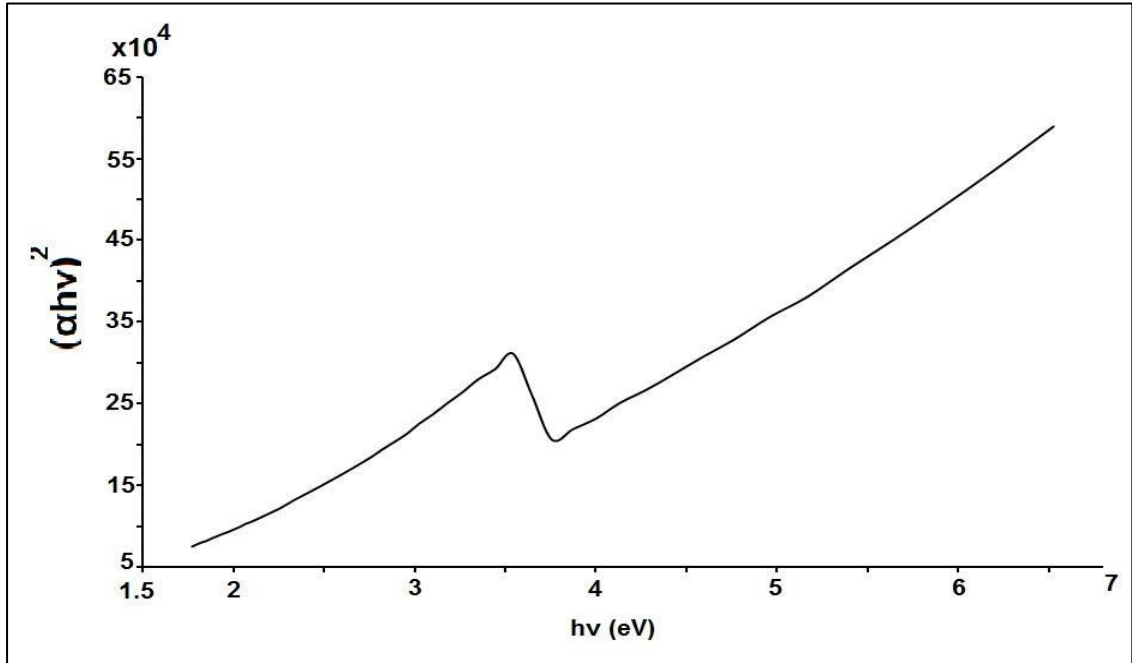


Şekil 4.69. 750 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin absorpsiyon spektrum değerleri.

Dalgaboyuna bağlı absorpsiyon değerleri kullanılarak Tauc eşitliğiyle elde edilen DRS grafiğindeki eğimden (Şekil 4.70) elde edilen $h\nu$ eksenini kesen nokta E_g yasak enerji bant aralığı değeri ise $\sim 2,2$ eV olarak belirlenmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının hesaplanan DRS değerlerinin değişimi bu yapıda bulunan kobaltın varlığından kaynaklanmaktadır.

Kobalt $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısında oksijen iyonlarının oktahedrasında yer almaktadır. Bu yapıda kobalt Co^{3+} yapısındadır. Düşük ve yüksek dönme hareketine bağlı olarak düşük dönme durumunda oktahedral, yüksek dönme durumunda tetrahedral bölgeleri işgal eder (Agilandeswari ve Kumar, 2014; Sebastien, 2013). Bu işgal etme durumuna bağlı olarak optik özelliklerde değişimler oluşabilmektedir.

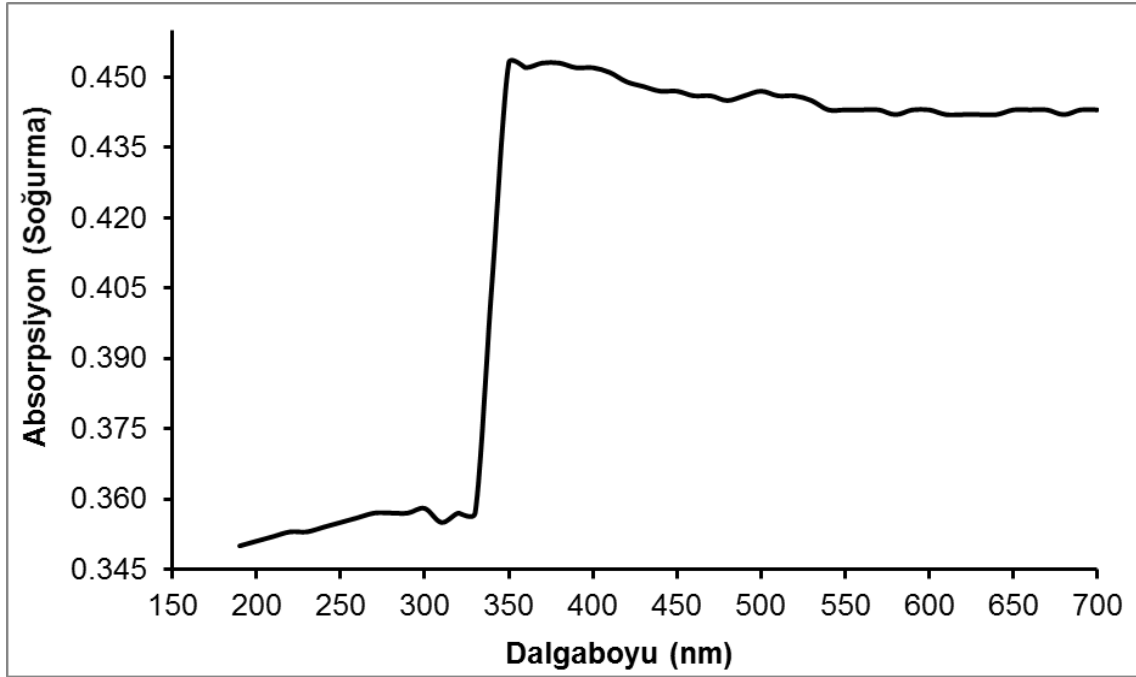
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un 450 °C’de $\sim 2,0$ eV olarak elde edilen değer, 750 °C’de sinterlenen örneklerinde $\sim 2,2$ eV yasak enerji bant aralığı değerine sahip olmasının O^{2-} ’den Co^{3+} ’e doğru meydana gelen metal yük değişiminden kaynaklanmaktadır (Agilandeswari ve Kumar, 2014).



Şekil 4.70. 750 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un DRS band geçiş değerleri.

NT2 karışımının 1020 °C'de sinterlenen örneklerinin dalgaboyuna göre absorpsiyon değerlerini gösteren grafiği Şekil 4.71'de verilmiştir. Sinterlenen örneğin daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerle benzer olarak yüksek absorpsiyon gösterdiği dalgaboyu yaklaşık ~340 nm olmuştur. Absorpsiyon değerinin ise 0,455 civarında olduğu belirlenmiştir.

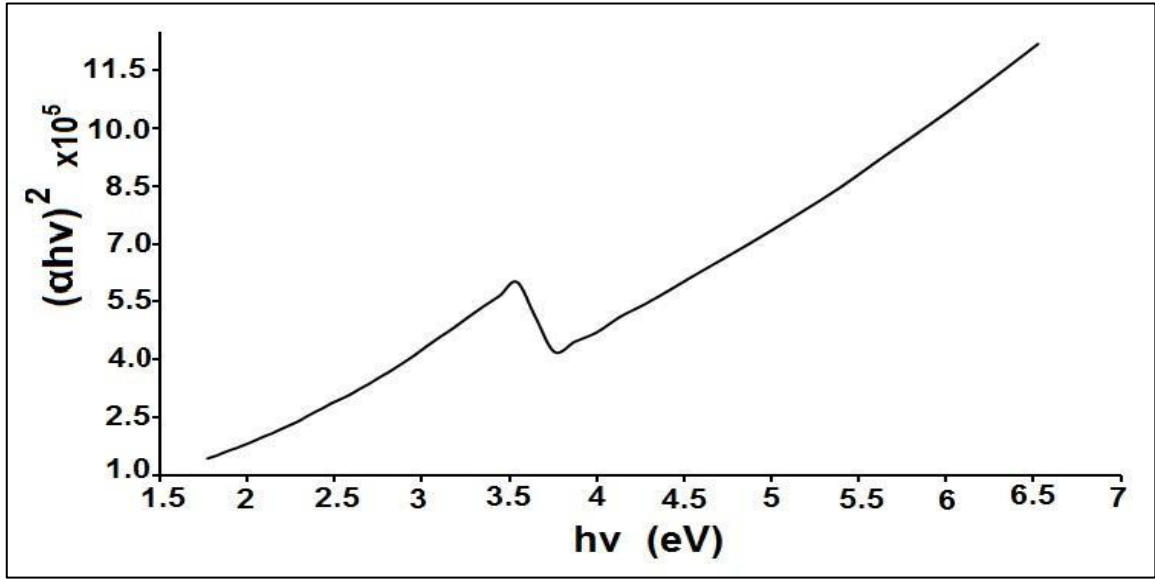
Bu absorpsiyon değerlerinin değişimi ve enerji band değişimleri kristal yapıdaki yük değişimlerinin etkisini ortaya koymaktadır. Foton absorpsiyon eğrisindeki ~330-350 nm dalgaboyu aralığı değerleri tüm örnekler için uygulanan foton enerjisine karşı oldukça kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Elde edilen dalgaboyuna bağlı absorpsiyon eğrilerinde ufak farklılıklar dışında büyük bir dalgalanma oluşmadığı belirlenmiştir (Agilandeswari ve Kumar, 2014; Peksöz, 2016).



Şekil 4.71. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün 1020 °C'de sinterlenen örneklerinin absorpsiyon değerleri.

Malzemenin dalgaboyuna göre absorpsiyon değerleri diğer örneklerin değerleriyle benzerlik göstermekte ve Şekil 4.72'de verilen $h\nu$ eksenini kesen en fit noktadaki doğrunun kestiği noktada hesaplanan DRS değerleride çok büyük farklılık olmadan yaklaşık ~2,1 eV değerinde hesaplanmıştır.

K. Agilandeswari vd.'nin 2014 yılında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un DRS çalışmalarında 2,1 eV olarak ölçülen değerlerin O^{2-} 'den Co^{3+} 'e yük transferiyle elde ettikleri değerlerle benzer sonuçların alındığı belirlenmiştir. Bu band değerinin değişimi ise kristal yapıdaki yük değişimlerinin etkisini ortaya koymaktadır.

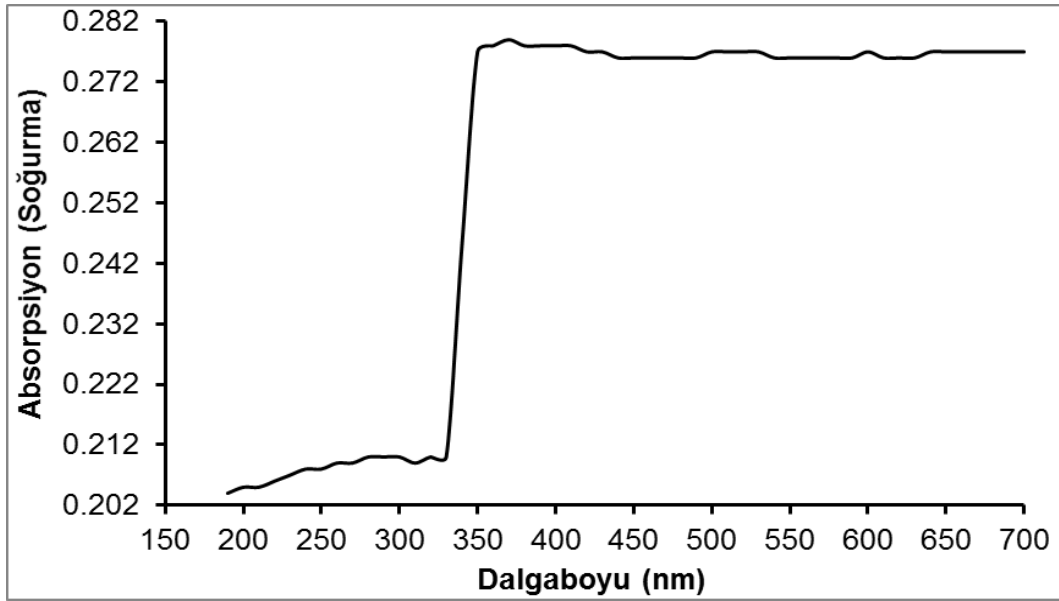


Şekil 4.72. 1020 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün hesaplanan DRS band geçiş değerleri.

1060 °C'de sinterlenen örneklerin UV analiz sonuçları ~340 nm dalga boyunda yaklaşık 0,27 değerinde absorpsiyon göstermiştir (Şekil 4.73). Absorbsiyon değeri diğer örneklerle göre azalma göstermiştir.

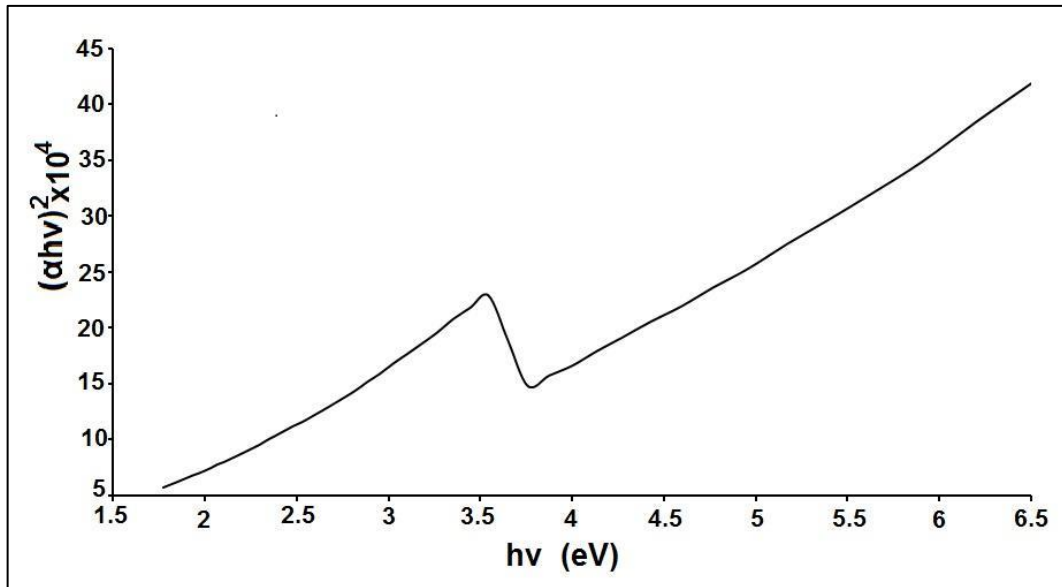
K. Agilandeswari vd. (2014) yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri verileriyle kıyaslandığında artan sıcaklık değerinin yapıda oluşan fazlar ve mikroyapıda görülen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün monoklinik yapısını meydana getiren CdI_2 -RS (Rock Salt/Tuz Yapısı)- CdI_2 yapısının oluşumunun artmasıyla da artış gösterdiği sonuçlarla birbirini desteklemektedir.

Tetrahedral ve oktahedral yapıların birleşimiyle meydana gelen CoO_2 ve Rock Salt (kaya tuzu) yapılarında meydana gelen dönme hareketleri bütünde oluşan monoklinik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının elektriksel ve manyetik özelliklerini de değiştirmektedir.



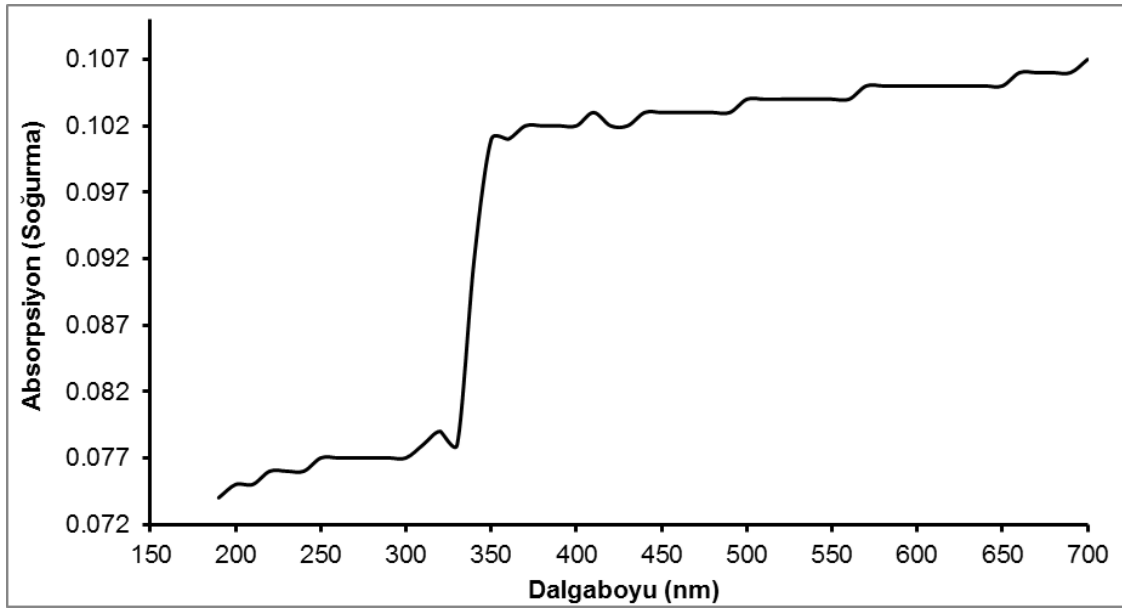
Şekil 4.73. 1060 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin absorpsiyon değerleri.

UV-VIS ölçümü ile elde edilen değerlere göre hesaplanan $(\alpha h\nu)^2$ ’nin $h\nu$ eğrisini kestiği en uygun noktanın alınmasının nedeni bu bölgede yasak enerji bant aralığının belirlenmesinde eğrinin kesişme noktası olarak rakamsal olarak tespit edilmesidir. Bu eğriden ayrıca malzemedeki donör seviyelerini de tespit etmek mümkündür. Şekil 4.7’te 1060 °C’de sinterlenen örneklerin DRS değeri ise ~2,15 eV olarak hesaplanmıştır.



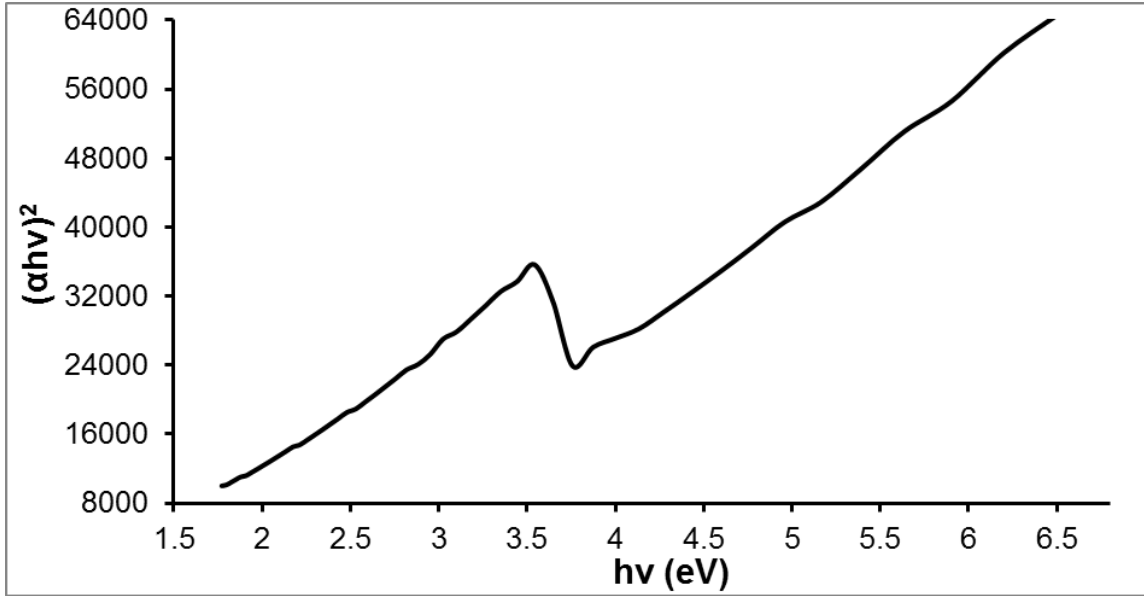
Şekil 4.74. 1060 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.

Sinterleme sıcaklığının 100 °C artışı ile 1160 °C’de sinterlenen örneklerin UV analiz sonuçları Şekil 4.75’te verilmiştir. 1160 °C’de sinterlenen örneklerde absorpsiyon dalgaboyu yaklaşık ~340 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Ancak absorpsiyon oranı düşerek yaklaşık 0,102 oranında olduğu tespit edilmiştir. 1060 °C ile kıyaslandığında ise bazı dalgaboyu değerleri aralıklarında absorpsiyon oranlarında dalgalanmalar meydana geldiği, büyük boyutta olmasada optik özelliklerin değişen mikroyapıda da değişimle paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.75. 1160 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un örneklerinin absorpsiyon spektrum değerleri.

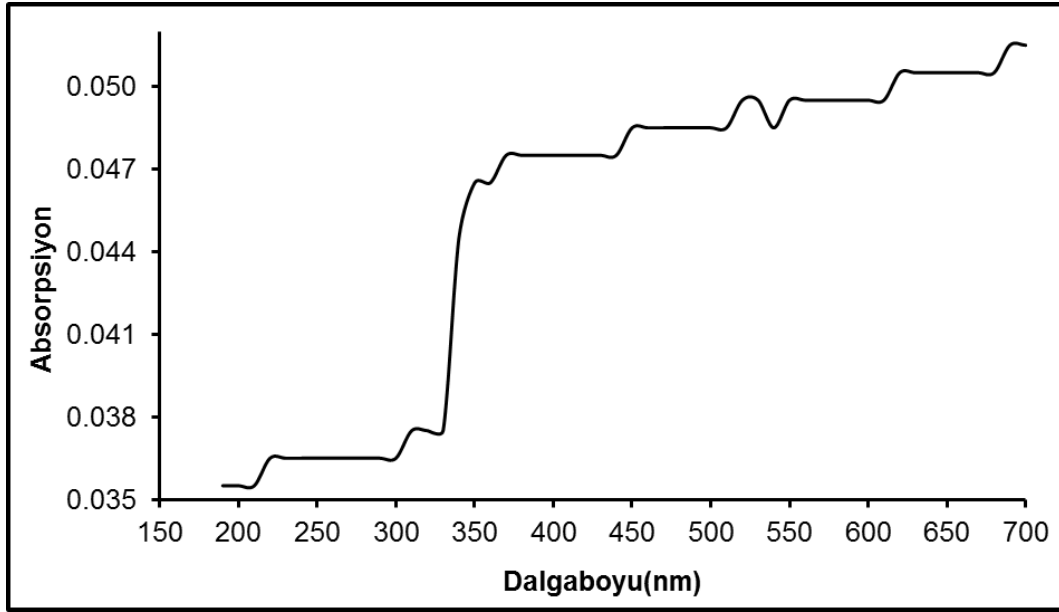
1160 °C’de sinterlenen örneklerin 340 nm dalga boyundaki absorpsiyon oranları azalırken enerji band aralığı olan DRS değerinin ise ~2,3 eV’a yükseldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.76. 1160 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.

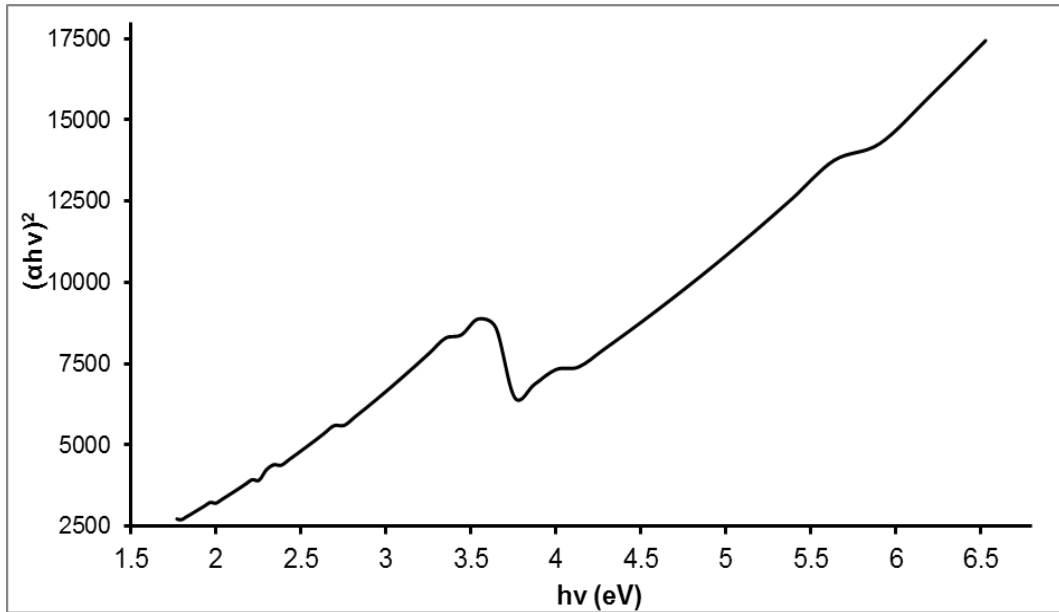
Sinterleme sıcaklığının 1200 °C'ye çıkması ile dalgaboyuna bağlı absorpsiyon değerlerini gösteren eğride dalgalanmalarda artmıştır (Şekil 4.77). Ayrıca bir önceki sıcaklık olan 1160 °C'deki absorpsiyon eğrilerine göre bu sıcaklıkta absorpsiyon değerlerinin artarak büyük ve derin dalgalanmalar gösterdiği belirlenmiştir. 1200 °C'de sinterlenen NT2 serisi örneklerin UV analiz sonuçlarında ~340 nm dalga boyunda absorpsiyon değerleri belirgin azalarak yaklaşık 0,050 oranına kadar azalmıştır.

Dalga boyuna bağlı olarak büyük dalgalanma gösteren absorpsiyon değerleri yaklaşık 220, 310, 360, 440, 520-560, 620 ve 680 nm dalga boylarında görülmektedir. Bu dalgalanmaların bünyede oluşan kristal yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısı için önemli 204-234 nm dalgaboyları ve 300-340 nm dalga boylarında yeni pik oluşumları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.77. 1200 °C’de sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ün örneklerin absorpsiyon spektrum değerleri.

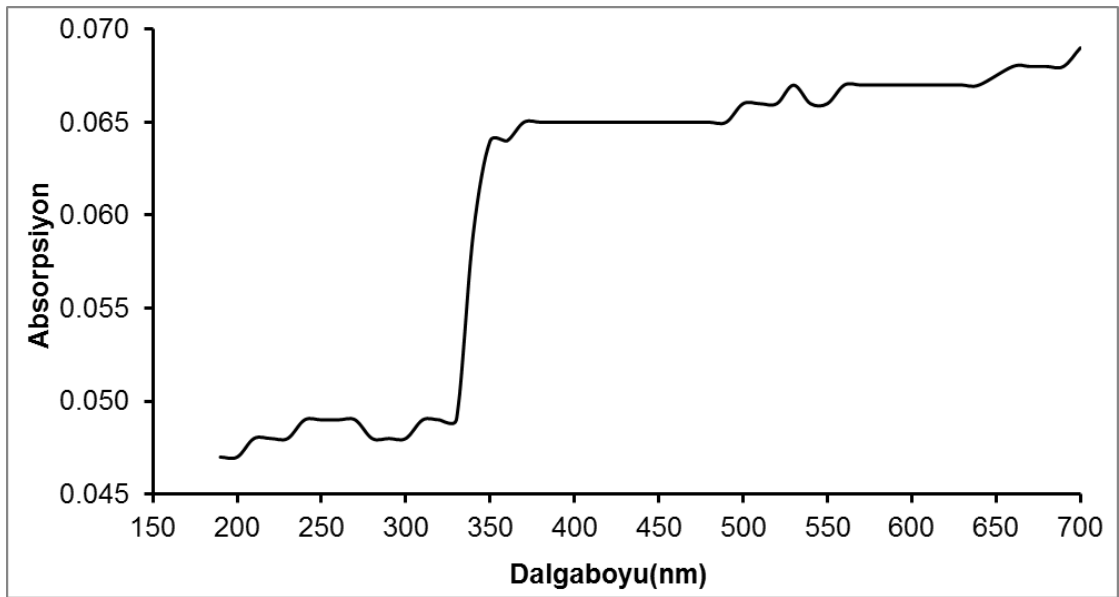
Dalga boyuna bağlı olarak değişen absorpsiyon değerlerine benzer olarak band değerlerini gösteren egride bazı bölgelerde dalgalanmalar olduğu belirlenmiştir. Buda çok küçük enerji band aralıklarında geçişlerin olabileceğini göstermektedir. 1200 °C’de sinterlenen örneklerin elde edilen DRS değerinin azalarak yaklaşık $\sim 2,0$ eV’a düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.78).



Şekil 4.78. 1200 °C için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.

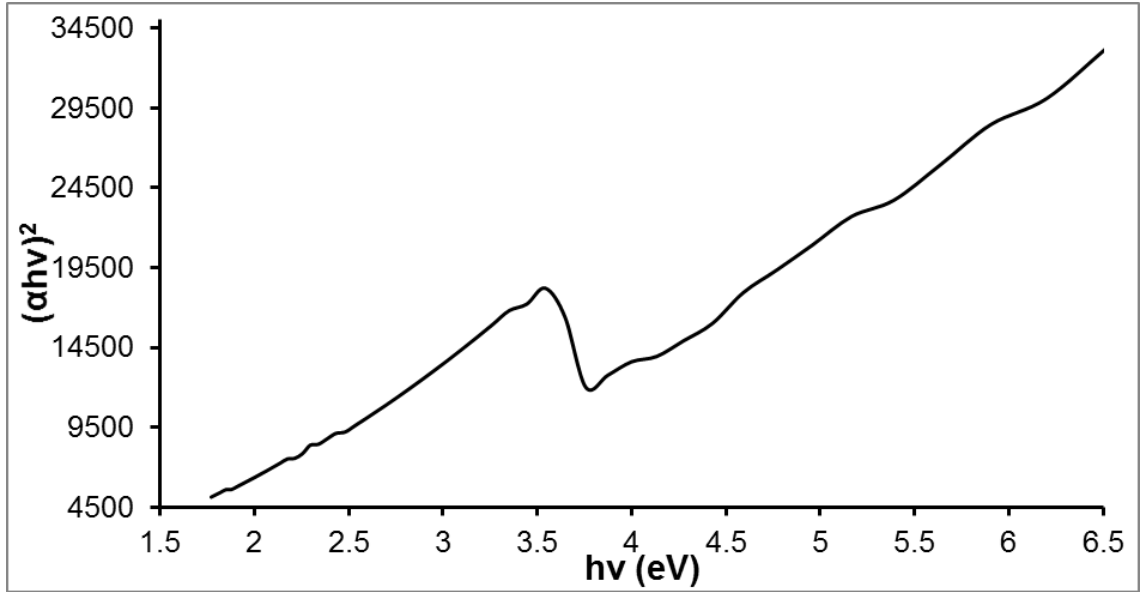
1200 °C sıcaklıkta bekletilerek daha sonra 1155 °C'de tekrar bekletme yapılarak iki kademede sinterlenen örneklerin UV-VIS ölçüm sonucu elde edilen verileri Şekil 4.79'da verilmiştir. 340-350 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon gösteren örneklerin bu dalga boyunda 0,065 oranında absorpsiyon değerine sahip olduğu ve diğer örneklerle göre absorpsiyon değerinin azaldığı belirlenmiştir.

UV analiz sonuçlarında elde edilen dalga boyuna göre absorpsiyon eğrisinde ~340 nm absorpsiyon değeriyle $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısına ait spesifik dalga boyu aralıklarının dışında yeralan değişimler gösterdiği belirlenmiştir. Bunun da kristal yapıda ve mikroyapıda meydana gelen değişimlere bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Mikroyapısal incelemelerde belirlenen sinterleme sonrası oluşan büyük plaka şekilli kristaller ve değişen ağ yapısında bu değişimde etkili olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.79. İki kademeli sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'in absorpsiyon spektrum değerleri.

İki kademeli sinterlenen örneklerin belirlenen DRS değerinin ise yaklaşık ~2,3 eV değerinde olduğu belirlenmiştir. İki kademeli sinterleme ile malzemenin enerji band aralığında bir yükselme olduğu bir önceki 1200 °C'de tek kademe sinterlemede elde edilen band değerinin 2 eV olması nedeniyle iki kademeli sinterlemenin enerji band değerini artırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.80. İki kademeli sinterlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ın hesaplanan DRS band geçiş değerleri.

UV-VIS ölçümleriyle elde edilen dalga boyuna bağlı olarak malzemenin absorblama oranları grafiklerinden belirlenen dalga boyları ve bu dalga boylarına karşılık gelen absorbsiyon değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Genel olarak birinci eğrinin dalgaboyu aralığının 190-330 nm olduğu absorbsiyon farklarında ise artan sinterleme sıcaklığı ile farkın azaldığı belirlenmiştir. Diğer yukarı yönlü dik çıkış gösteren ikinci eğride ise dalgaboyu aralıklarının 1160 °C'ye kadar 330-350 nm dalga boyu aralığında olurken 1200 °C ve kademeli sinterlemede dalga boyu aralığının genişlediği ve 330-370 nm aralıklarında olduğu tespit edilmiştir.

Absorbsiyon oranlarının farklarında ise 450 °C ve 1020 °C arasında artan bir absorbsiyon farkı oluşurken bu sıcaklık sonrasında farkın azaldığı belirlenmiştir. Üçüncü eğride ise dalga boyu aralıkları 350 nm ile 710 nm aralıklarında olmuştur. Bu eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları arasında bazı örneklerin azalan yönde bazılarının ise artan yönde absorbsiyon oranlarının farklarının azaldığı belirlenmiştir. Özellikle 1020 °C'de sinterlenen örneğin absorbsiyon farkının sıfır olduğu yani sabit bir absorbsiyon sağladığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. Dalga boyuna bağlı absorpsiyon oranları ve hesaplanan oranların farkları.

Sıcaklık, °C	Dalga boyuna bağlı absorpsiyon eğrilerinin ilk ve son kestiği noktalar					
	Birinci eğri		İkinci eğri (dik eğri)		Üçüncü eğri	
	Dalga Boyu (nm)	Absorpsiyon İki değer farkı	Dalga Boyu (nm)	Absorpsiyon İki değer farkı	Dalga Boyu (nm)	Absorpsiyon İki değer farkı
Ham	190-330	0,323-0,330 0,007	330-350	0,330-0,423 0,093	350-710	0,423-0,415 -0,008
450	190-330	0,209-0,215 0,006	330-350	0,215-0,284 0,069	350-710	0,284-0,292 0,008
750	190-330	0,263-0,270 0,007	330-350	0,270-0,352 0,082	350-700	0,352-0,346 -0,006
1020	190-330	0,35-0,357 0,007	330-350	0,357-0,453 0,096	350-700	0,453-0,443 -0,010
1060	190-330	0,204-0,210 0,006	330-350	0,210-0,277 0,067	350-710	0,277-0,277 0,000
1160	190-330	0,074-0,078 0,004	330-350	0,078-0,101 0,023	350-700	0,101-0,107 0,006
1200	190-330	0,035-0,037 0,002	330-370	0,037-0,047 0,010	370-710	0,047-0,051 0,004
İki kademeli	190-330	0,047-0,049 0,002	330-370	0,049-0,065 0,016	370-710	0,065-0,069 0,004

UV-VIS ölçümleri ile elde edilen dalgaboyuna bağlı olarak malzemenin absorpsiyon değerlerinin çizildiği eğriye göre hesaplanan enerji band aralıkları eğrilerinin üç farklı bölge olarak eğimlerinin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerine göre $h\nu$ eğrileri arasındaki regreyon denklemleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Regresyon denklemlerinin korelasyon katsayıları genel olarak 0,99 değerinin üzerinde olmuştur. Bu değer yüksek olması eğrideki x-ekseni ve y-ekseninde verilen değerlerin birbiriyle yüksek oranda ilişkili olduğunu göstermektedir. Birinci eğrinin x-eksenini kestiği noktalar artan sıcaklıkla azalmakta buda eğrinin yatayla yaptığı açının azaldığını göstermektedir. Orta bölgede oluşan eğri ise ters yönlü olmakta artan sıcaklıkla birlikte örneklerin x-eksenini kesme noktalarında çok büyük değişiklik olmamaktadır.

Sadece 1060°C’de sinterlenen örneğin x-ekseni kesme noktası yüksek olmakta buda eğrinin eğiminin ters yönde yatayla yaptığı açının azaldığını göstermektedir. Üçüncü eğrinin x-ekseni kesişim noktaları çok fazla değişim göstermemektedir. En yüksek x-eksenini kesen eğri

1020 °C’de sinterlenen örnekte olmakta en düşük x-eksenini kesen ise 1160 °C’de sinterlenen örnekte belirlenmiştir.

Azalan kesişim değeri eğrinin yatayla yaptığı açının azaldığını artan kesişme değeri ise eğrinin yatayla yaptığı açının arttığını göstermekte buda enerji band aralıklarının eğime bağlı olarak dar veya geniş aralıklarda olup olmadığı ile ilgili açıklayıcı bilgi sağlayabilmektedir. Buna görede birinci eğrinin eğiminin 450-1020 °C sıcaklıklar arasında artış gösterdiği bu sıcaklık sonrası ise artan sıcaklıkla azalan eğimle ilk bölgenin genişlediği belirlenmiştir. Aynı şekilde orta bölgedeki ters yönlü eğrinde 450 °C ile 1060 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde artış gösteren bir eğimde olduğu bu sıcaklık sonrası ise azalın bir eğimle eğrilerin oluştuğu tespit edilmiştir.

Enerji bant değerlerinin hesaplandığı üçüncü eğri bölgesinde ise 450-1020°C sıcaklıklarda artan sıcaklıkla eğrinin eğiminin çok az da olsa arttığı yani daralan bir band aralığında olduğu ancak bu sıcaklık sonrasında eğrinin eğiminin azaldığı ve band aralığının genişlediği belirlenmiştir.

Özellikle sinterlenen örneklerde 1020 °C ve 1160 °C sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin diğerlerine göre farklılık göstermesi bu sıcaklık aralıklarında sinterlenen örneklerin enerji band aralıklarının daha dengeli bir aralık göstereceğini işaret etmektedir. Bu sıcaklık aralıkları ise faz analizlerinde belirlenen fazlara göre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının geliştiği sıcaklık aralıkları olması yönüyle bu gelişen faza bağlı olarak malzemelerin absorpsiyon özellikleri ile band aralıklarının uygun aralıklarda olacağı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.18. $(\alpha\text{hv})^2$ ’ye göre hv eğrileri arasındaki ilişkiyi gösteren regreyon denklemleri.

Sıcaklık, °C	İlk eğri	x-ekseni kesişim noktası	Orta bölgedeki eğri	x-ekseni kesişim noktası	Son eğri	x-ekseni kesişim noktası
Ham	$y=177929x-228260$	1,283	$y=-623367x+3,0 \times 10^6$	4,813	$y=197803x-467144$	2,362
450	$y=77083x-97132$	1,261	$y=-308587x+1,0 \times 10^6$	3,241	$y=79359x-182982$	2,306
750	$y=129782x-165590$	1,276	$y=-489956x+2,0 \times 10^6$	4,082	$y=137065x-318548$	2,324
1020	$y=252056x-325256$	1,290	$y=-843566x+4,0 \times 10^6$	4,742	$y=285046x-673631$	2,363
1060	$y=95432x-119532$	1,253	$y=-377274x+2,0 \times 10^6$	5,301	$y=98638x-231019$	2,342
1160	$y=14328x-16496$	1,151	$y=-54778x+0,23 \times 10^6$	4,199	$y=14864x-32852$	2,210
1200	$y=3486x-3739$	1,073	$y=-19414x+0,08 \times 10^6$	4,121	$y=3953x-8772$	2,219
İki kademe	$y=7301x-8334$	1,141	$y=-29006x+0,12 \times 10^6$	4,137	$y=7766x-17729$	2,283

4.2.6. PPMS (Physical properties measurement system) analiz sonuçları

Çalışmada PPMS (Physical Properties Measurement System – Quantum Design) kullanılarak malzemenin sıcaklık ve alana bağlı miktatsızlanma değerleri, bunun yanında fiziksel özelliklerin ölçümü yapılmıştır. Ölçüm yapılan sistem iki farklı laboratuvarındaki cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Bunlardan ilki fiziksel özellikler için 7T'lık alana kadar 1,9°K–400°K arasındaki sıcaklıklar için ölçüm yapabilen ve ± 0.5 % sıcaklık duyarlılığına sahiptir. Cihaz sıcaklığın, 10 °K'nin altında % 0,2'den az; 10 °K üstünde ise % 0,02'den daha az salınım yaparak kararlı kalabilme özelliğine sahiptir (Yavuz, 2010).

450-1200 °C aralığında sinterlenen örneklerin ölçüm değeri alınanlara ait verilerin sonuçları sıcaklığa bağlı olarak 0-800 °C aralığında öz direnç (ρ) ($\mu\text{ohm.m}$), Seebeck katsayısı ($\mu\text{V/K}$) ve güç faktörü (mW/m.K^2) değerleri ve hesaplamaları yapılarak her örneğin karşılaştırması yapılmıştır.

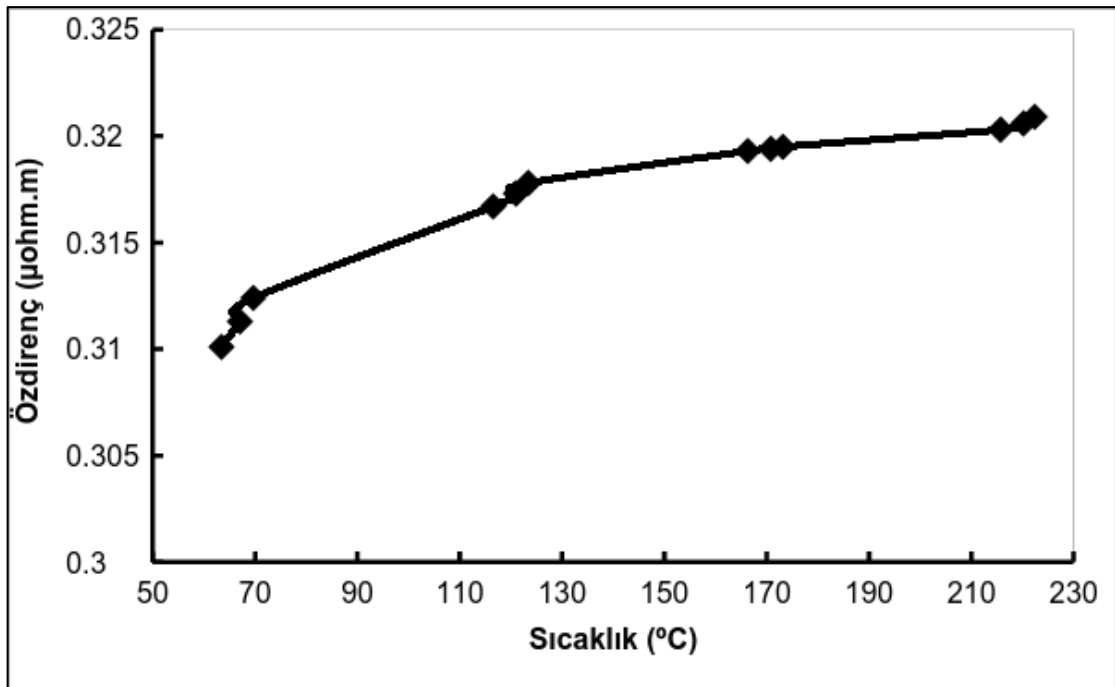
İkinci aşama manyetik faz değişimleri için kullanılan farklı bir laboratuvarında yer alan PPMS 9T cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır. ± 9 tesla aralığında M-H (manyetizasyon-manyetik alan) ölçümleri yapılmıştır. Cihazın DC duyarlılığı $2,2 \times 10^{-5}$ emu'dur. PPMS cihazında mıknatıslanma ölçümü Faraday yasası temel alınarak yapılan ölçümlerle elde edilen değerler grafiksel olarak çizimleri yapılarak örnekler karşılaştırılmıştır.

4.2.6.1. Sinterlenen karışımların termoelektrik davranışları

NT2 kodlu karışımın sinterlenen tüm örneklerinin termoelektrik davranışları oda sıcaklığı ile 800 °C sıcaklıklar arasında yapılmıştır. Termoelektrik davranışların belirlenmesinde kullanılan PPMS analizinde iki noktaya temas yöntemiyle temas eden bölgeler arasında sıcaklık farkı oluşturularak ölçümler yapılmıştır. Malzemenin iki ucu arasında bir sıcaklık farkı meydana getirilerek sıcak bölgeden soğuk kısma doğru ısı enerjisini absorplayarak aktarım sağlayan yük taşıyıcıları hareketlendirilir. Bu işlem sonrası meydana gelen potansiyel fark sıcaklığa bağlı olarak ısı iletimi ve direnci ölçülerek bilgisayarla Seebeck katsayısı (S), öz direnç (ρ) ve güç faktörü değerlerinin hesaplamaları yapılmıştır. Malzemenin ZT değerlerinin hesaplanmasında termal iletkenlik değerlerinde ölçülerek hesaplamalarda ölçülen değere göre örneğin ZT değeri bulunabilmektedir. Termal iletkenlik ölçümlerinde kullanılan LFA 457 cihazının maksimum 1000 °C sıcaklığa kadar ölçüm yapabilme kabiliyeti nedeniyle örneklerin ZT değerlerinin hesaplanmasında 450-980 °C sıcaklıklar arasında ölçüm ve hesaplamalar temel alınmıştır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapıları üzerine S. Bhattacharya vd.'nin 2008 yılında yaptıkları çalışmalarında ürettikleri paramanyetik malzemenin düşük sıcaklıklarda $\sim 40\text{-}300$ °C aralığında öz direnç

değerlerinin $\sim 0,8 \times 10^{-4} - 1,3 \times 10^{-4}$ ohm.cm aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise BiPlab Paul vd. 2015 yılında yaptıkları çalışmalarında, değişen direnç değerlerinin malzemenin içerdiği kalsiyum ve kobalt oranlarına bağlı olarak değişim gösterdiğini ve bu direnç değişiminin nedeninin ise kirlilik içeren oksit faz/kristal tanelerinde yük taşıyıcıların serbest yol yerine faz içerisindeki kirlilikler nedeniyle saçılmasından kaynaklandığını göstermişlerdir.

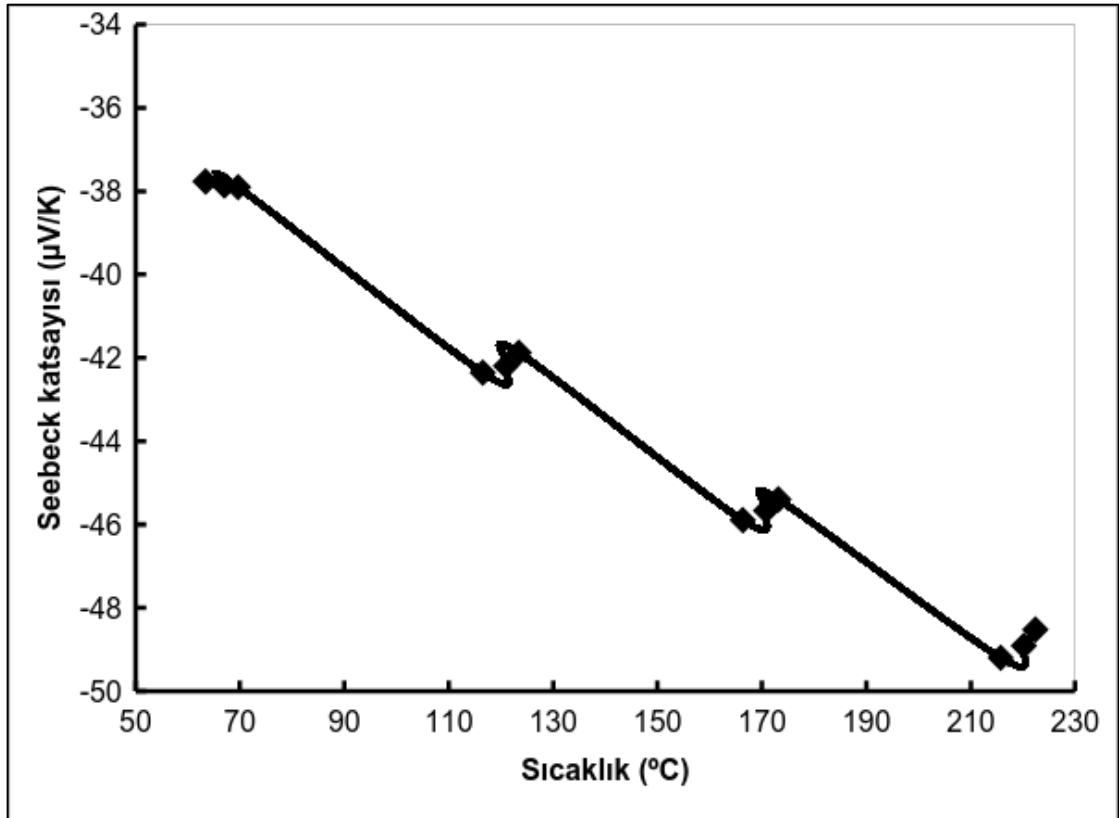
Düşük sıcaklıkta 450 °C’de sinterlenen NT2 karışımının sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği öz direnç değerlerine göre çizilen grafiği Şekil 4.81’de verilmiştir. Termoelektrik davranışların belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümlerde oda sıcaklığından 800 °C sıcaklığa kadar yapılan ölçümlerde 450 °C’de sinterlenen örneklerin $\sim 60 - 230$ °C sıcaklık aralığında iletim davranışı gösterdiği, diğer sıcaklıklarda herhangi bir ölçüm değeri vermediği belirlenmiştir. 450 °C’de sinterlenen örneklerin artan sıcaklıkla gösterdikleri öz direnç değerlerinde arttığı ancak 230 °C sıcaklık sonrasında ölçüm vermediği bu sıcaklık sonrasında herhangi bir iletim olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen öz direnç değerleri çok dar aralıkta yaklaşık $\sim 0,31 - 0,32$ $\mu\text{ohm.m}$ değer aralığında değişimi 170 °C sıcaklık aralığında göstermesi çok yüksek yük taşıyıcı hareketlerin olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.81. 450 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri.

Artan öz direnç değerleriyle malzeme içerisindeki yük taşıyıcıların ilerleyebileceği serbest yolun çok az olması ve düşük sıcaklık aralığında iletimsel bir davranış göstermemesi

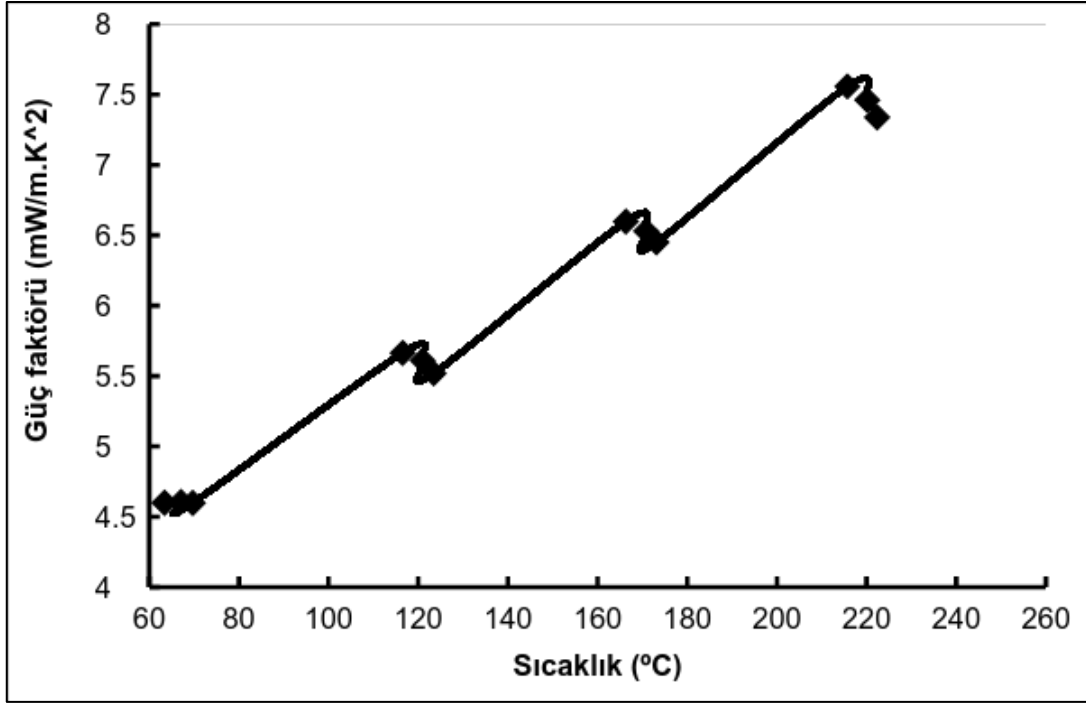
nedeniyle malzemenin artan sıcaklığa göre Seebeck Katsayısı değerlerinde azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.82). Yaklaşık 60 °C’de öz direnç gösteren örneklerin artan sıcaklıkla gösterdiği öz direnç değerlerinin artması buna bağlı olarak artan sıcaklıkla iletimin azalmasıyla Seebeck değerlerinde bir azalma olmaktadır. Ancak bu azalma davranışı 120 °C ve 175 °C sıcaklıklarda küçük bir artış göstermesi malzemenin bu sıcaklıklarda çok azda olsa termoelektrik bir davranış gösterebileceğini göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda yaklaşık ~60 °C’de ölçüm alınabilen değerler 230 °C sıcaklık sonrasında herhangi bir ölçüm değeri vermemesi malzemenin sadece bu sıcaklıklar arasında negatif değerde düşük sıcaklıkta 39 $\mu\text{V/K}$ ve 230 °C’de yaklaşık 50 $\mu\text{V/K}$ ölçüm değeri vermesi malzemenin diğer sıcaklıklarda herhangi bir termoelektrik özellik göstermeyeceğini ortaya koymuştur.



Şekil 4.82. 450 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck katsayısı değerleri.

Artan sıcaklığa bağlı olarak öz direncin artması ve Seebeck Katsayısı değerlerinin azalması malzemede birim sıcaklıkta yük taşıyıcıları hareket ettirmek için gereken enerjinde artmasına neden olmaktadır. Sıcaklığa göre malzemenin gösterdiği Güç Faktörü değerleri artan sıcaklıkla artış göstermiştir (Şekil 4.83). Malzemenin sıcaklığa bağlı olarak ihtiyaç duyduğu enerji birim sıcaklığa göre artmakta ancak 120, 170 ve 220 °C sıcaklıklarda küçük bir azalma

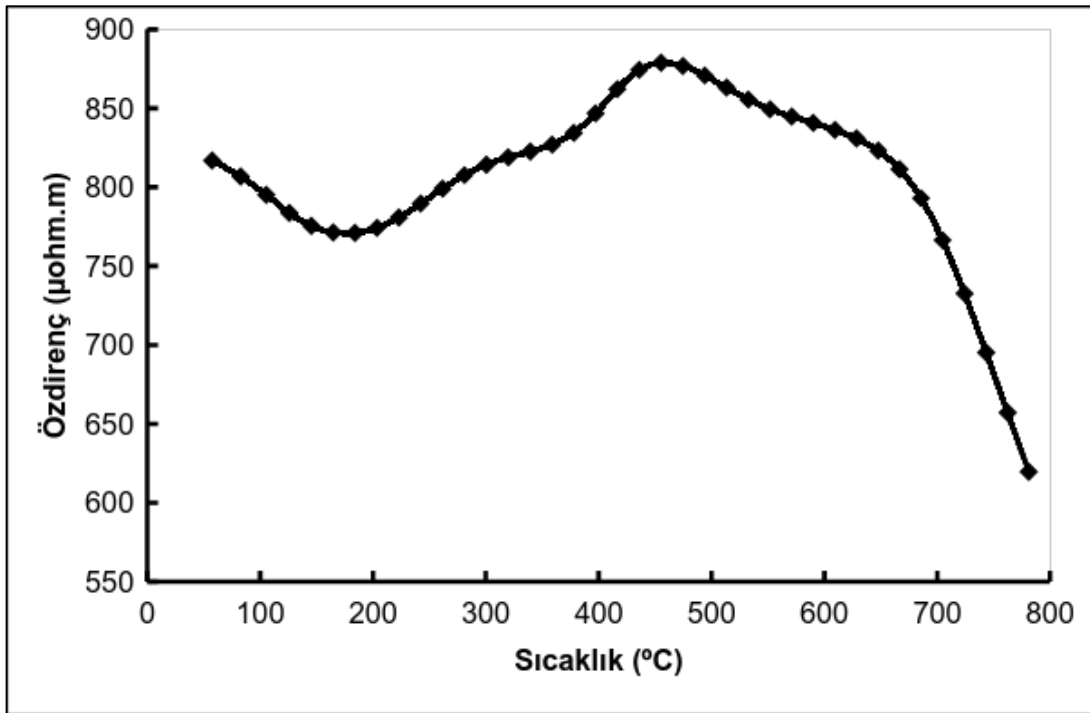
göstermesi bu sıcaklıklarda bir enerji eşiği atlaması gibi bir davranış gösterdiğini ve bu davranışın detaylı araştırılması gerektiği belirlenmiştir. Düşük sıcaklıkta (60 °C) malzemenin ihtiyaç duyduğu enerji miktarı 4,6 mW/m.K² olurken 220 °C sıcaklıkta gereken güç faktörü 7,5 mW/m.K² değeriyle artış göstermiştir.



Şekil 4.83. 450°C'de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerleri.

Artan sinterleme sıcaklığı ile tane-tane etkileşiminin artması, oluşan fazlar ve büyüme davranışı göstermeleri ile bünyede artan oranda yeni oluşan fazlar malzemenin özelliklerinde etkili olmaktadır. 750 °C'de sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı olarak gösterdikleri öz direnç değerleri oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar ölçüm değerleri vermiştir. Buda göstermektedir ki taneler arası bağlanmalar ve taneler arasında boyun oluşumları ile iletim özelliklerinin geliştiği belirlenmiştir. 750 °C'de sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri öz direnç değerleri Şekil 4.84'te verilmiştir. Örneklerin en yüksek öz direnç değeri yaklaşık ~450 °C sıcaklıkta ~860 µohm.m olmaktadır. En düşük öz direnç değerleri ise iki sıcaklıkta görülmekte ve ilk düşük öz direnç değeri 200 °C'de ikincisi ise 650 °C sonrasında olmaktadır. Özellikle 650 °C sıcaklık sonrasında öz direncin düşmesi bu sıcaklık sonrasında termoelektrik davranışların geliştirilebileceğini göstermektedir. En yüksek sıcaklık olan ~800 °C sıcaklıkta ise en düşük öz direnç değeri ~610 µohm.m olarak belirlenmiştir. En düşük sıcaklıkta ölçüm verilen 50 °C sıcaklığa göre 800 °C sıcaklıkta öz direnç değerlerinin yaklaşık % 26 oranında azaldığı tespit

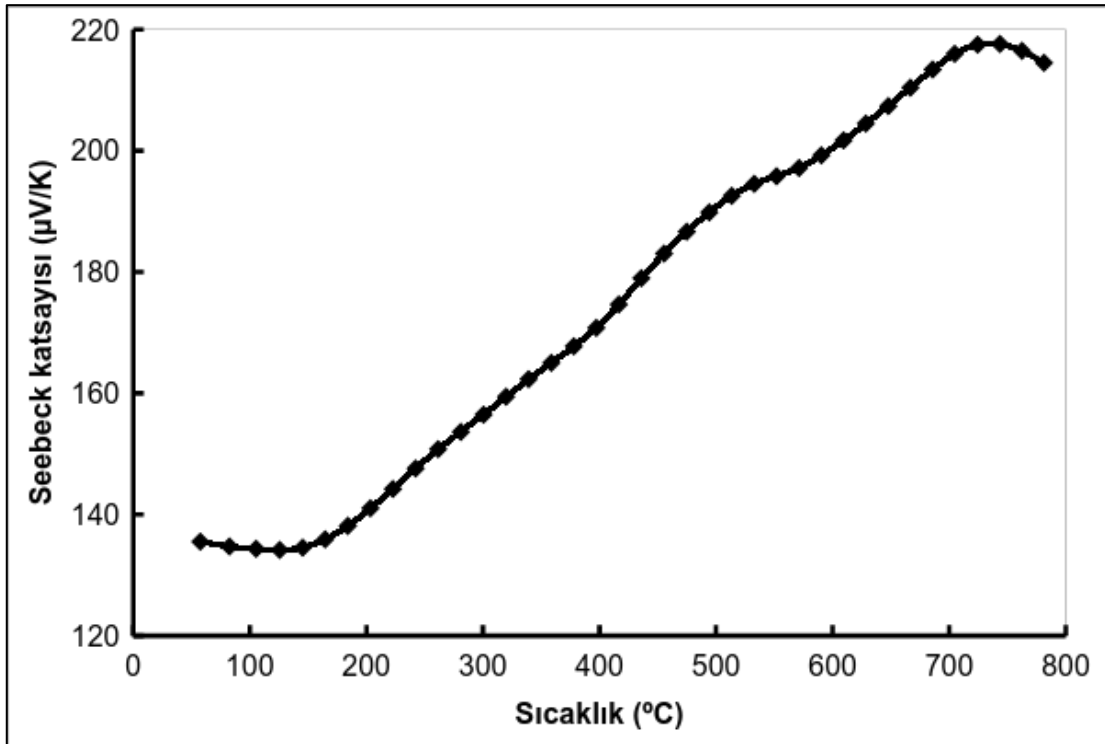
edilmiştir. Bunun nedeni ise literatürde yapılan araştırmalarda, N. Prasoetsopha vd. 2014'te $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 'un tane boyutunun öğütme parametrelerine bağlı değişimini inceledikleri çalışmalarında öz dirençteki değişimin kristal boyutundaki değişimden etkilendiğini belirtmişlerdir. Buna bağlı olarak tane sınırlarında meydana gelen elektron saçılımındaki değişimle artabileceğini göstermişlerdir. Bir diğer çalışmada ise malzemenin tane boyutu ve oluşan porozitenin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının özelliklerinde meydana getirdiği değişimin malzemenin yoğunluğunun artması veya azalması, ayrıca bünyede oluşan faz değişimleri gibi faktörlerin malzemenin termoelektrik davranışlarında değişime neden olduğu belirlenmiştir (Güneş ve Özenbaş, 2015). Literatür çalışmaları ile birlikte 750 °C sıcaklıkta sinterlenen malzemenin yoğunluğu ve tane-tane etkileşimi ile oluşan fazlarında iletimsel özellikleri geliştirdiği ortaya koyulmuştur.



Şekil 4.84. 750 °C'de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı öz direnç değerleri.

450 °C'de sinterlenen örnekte görülen artan öz direnç değerleriyle Seebeck katsayılarının azalmasının tersine 750 °C'de sinterlenen örneklerin Seebeck Katsayısı değerleri sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir (Şekil 4.85). Sıcaklığa göre öz direnç değerlerinde görülen 250-650 °C sıcaklıklar arasındaki artış sıcaklığa göre Seebeck değerlerinde çok hafif eğimin azalması ile kendisini göstermiştir. Bu sıcaklığa göre Seebeck değerlerinin eğrisinde iki kademedeki küçük bir eğim azalması olmakta bu eğimlerin değiştiği sıcaklıklar ise 250-400°C ve 500-600 °C arasında

görülmektedir. Ancak bu değişimlerde sıcaklığa göre Seebeck değerlerinin çok fazla değişim yapmadan artan sıcaklıkla artış göstermeye devam ettiğini göstermiştir. 50 °C'den 150 °C'ye kadar malzemenin Seebeck değerlerinin çok fazla değişim göstermediği ancak bu sıcaklık sonrasında artan sıcaklıkla birlikte lineer bir artış eğilimi olduğu belirlenmiştir. Seebeck değerlerinin 750 °C sıcaklık sonrası azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. 150 °C sıcaklığa kadar yaklaşık Seebeck değeri 130 $\mu\text{V/K}$ olurken 750°C sıcaklıkta bu değer 220 $\mu\text{V/K}$ olarak yaklaşık % 69 oranında artış göstermiştir. S. Demirel vd. 2015 yılında $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısına değişen oranlarda Pb katkıladıkları çalışmalarında elde ettikleri malzemelerde 0-300 °K sıcaklık aralığında 0-200 $\mu\text{V/K}$ değerlerine ulaşmışlardır. Bir başka çalışmada Avinna Mishra vd. 2015'te p-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'la hazırlanan sistemde Seebeck katsayısı değerlerini ~350-1050 °K aralığında ~120-220 $\mu\text{V/K}$ değerlerini elde etmiştir. 750 °C'de sinterlenen örneklerde literatürde verilen değerlere yakın değerler elde edilmiştir. Ayrıca oda sıcaklığından 150 °C sıcaklığa kadar malzemenin sabit bir Seebeck değeri gösterdiği artan sıcaklıklarda Seebeck değerlerinin artış gösterdiği literatüre ilave olarak ortaya koyulmuştur.

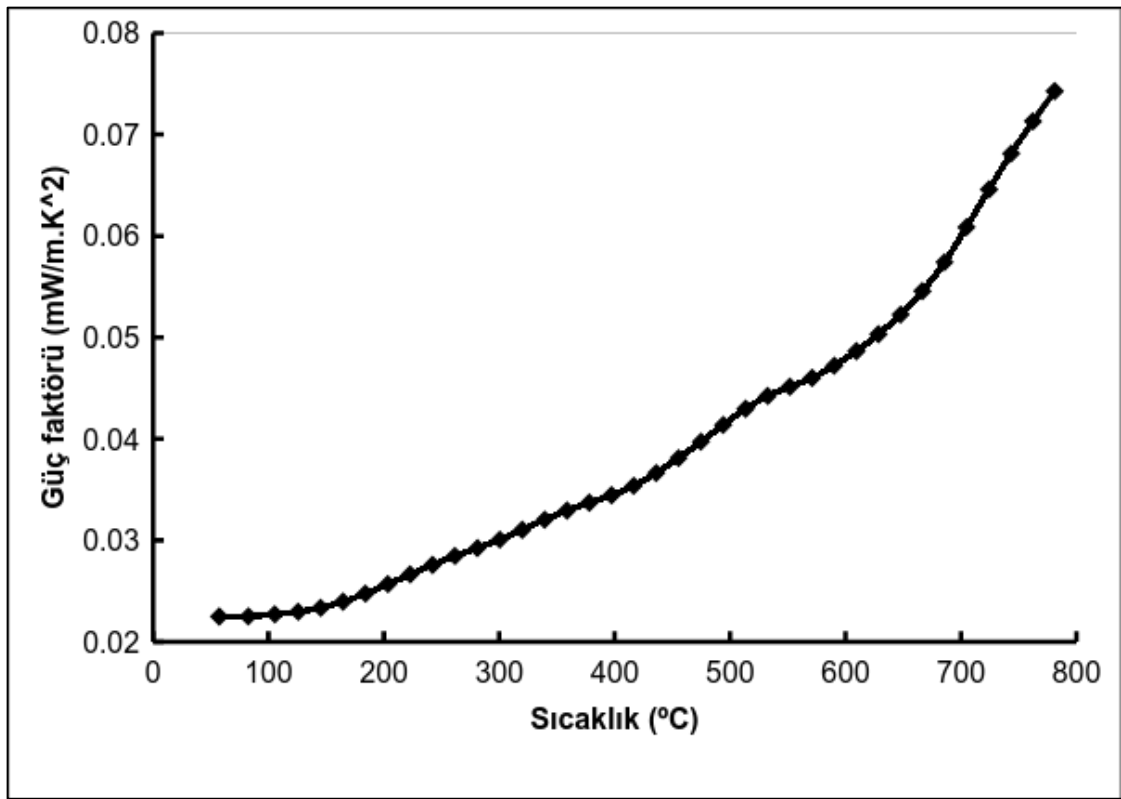


Şekil 4.85. 750 °C'de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri.

450 °C'de sinterlenen örneklerde azalan Seebeck değerlerine ters olarak güç faktörü artarken 750 °C'de sinterlenen örneklerin güç faktörü değerleri Seebeck değerleriyle benzer

şekilde artış göstermiştir. Ancak 750 °C'deki örneklerin güç faktörü değerleri 450 °C'de sinterlenen örneklerle göre çok küçük değerlerde olmuştur. Örneklerin güç faktörü değerleri 50 °C sıcaklıkta 0,02 mW/m.K² olurken 800 °C sıcaklıkta ise 0,075 mW/m.K² değerinde olmakta ve yaklaşık % 275 oranında güç faktörü artış göstermekte ancak çok düşük değerlerde olmaktadır (Şekil 4.86). Güneş vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada, Ca₃Co₄O₉ yapısında 0,04-0,18 mW/m.K² arası güç faktörü değerleri elde edilen nano boyutlu (~18 nm) malzemelerde iri boyutlu malzemelere oranla daha düşük değerler elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ancak 2 µm boyutlarındaki malzemelerde bile en yüksek ~0,18 mW/mK² değerine ulaşmışlardır.

LFA 457 verileri içerisinde alınan ısısal iletkenliklerle 750 °C için hesaplanan ZT değerlerinin 0,801 ila 0,919 arasında değişen bir aralık oluşturduğu ve artan sıcaklıkla ZT'nin arttığı gözlemlenmiştir.

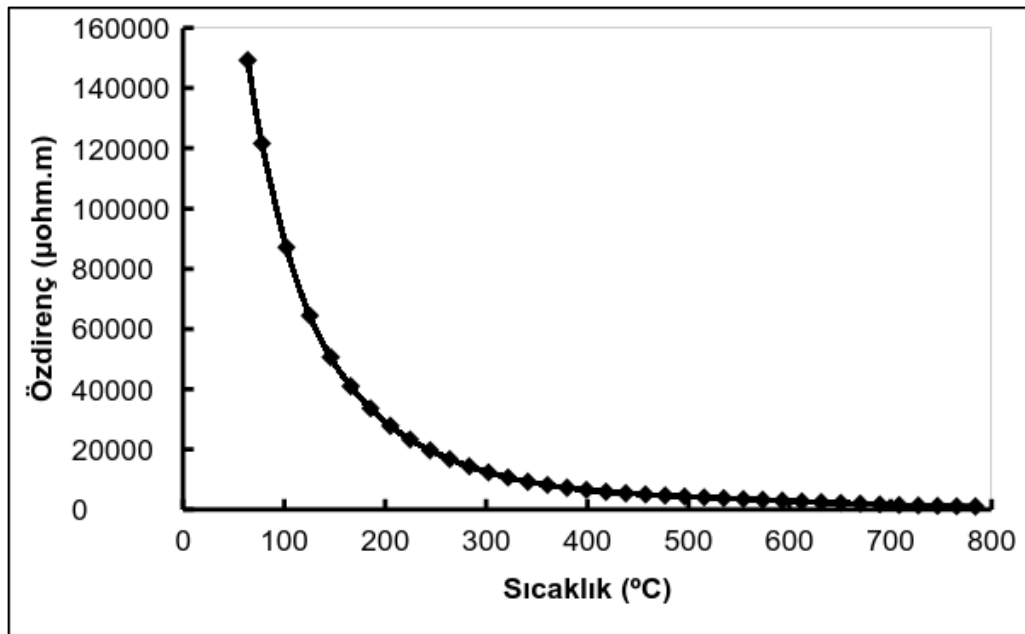


Şekil 4.86. 750 °C'de sinterlenen örneğin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerleri.

Sinterleme sıcaklığı artışı ile tanelerin birbirine bağlanma ve yeni fazların oluşumunun artması ile malzemenin termoelektrik davranışları da değişmektedir. Ancak artan sıcaklıkla örneklerin belirli bir termoelektrik davranış sergilemesi beklenmesine rağmen 980 °C'de sinterlenen örneklerin sıcaklığa göre gösterdikleri öz direnç değerleri, Seebeck Katsayıları ve güç

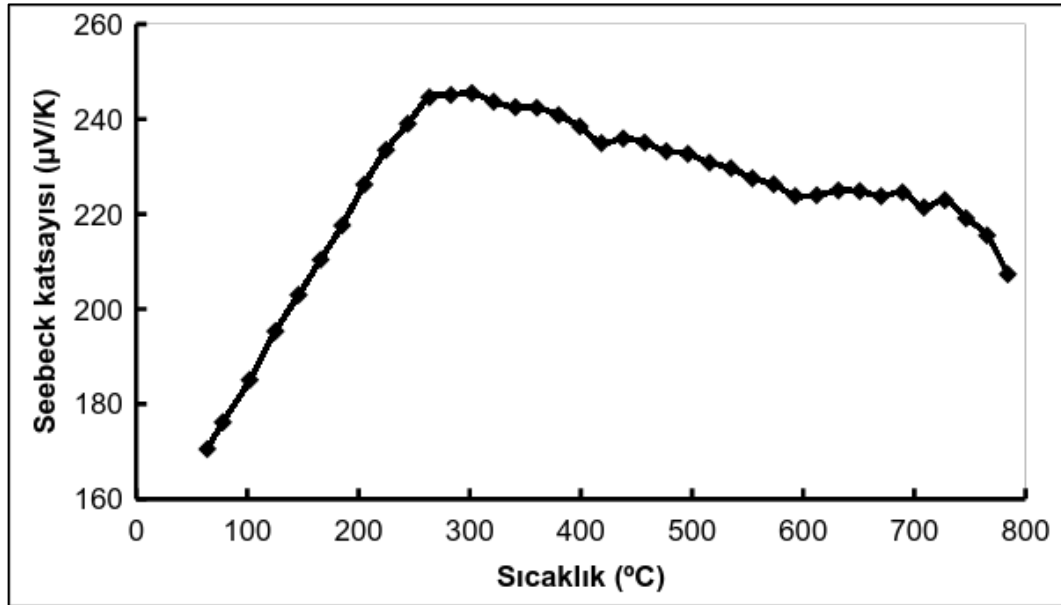
faktörlerinin ölçümünde herhangi bir ölçüm değeri alınamamıştır. Bu nedenle bir üst sıcaklık olan 1020 °C’de sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı gösterdikleri öz direnç değerleri ölçüm sonuçları Şekil 4.87’de verilmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen örnekler daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerle göre artan sıcaklıkla birlikte azalan bir öz direnç davranışı göstermiştir. Metallerde öz direnç sıcaklıkla artarken iletkenlikleri düşmektedir. Ancak bu davranış yarı iletkenlerde sıcaklık artışı ile elektronların yoğunluklarında da bir artışı sağlamakta, iletkenlik davranışı sıcaklık ve elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişebilmektedir.

Düşük sıcaklıklarda yaklaşık 150000 $\mu\text{ohm.m}$ değerinde yüksek öz direnç gösteren örnekler artan sıcaklıkla logaritmik bir azalma göstererek 650 °C sıcaklık sonrasında sıfır öz direnç değerine düşmüştür. Artan sıcaklıkla öz direnç değerleri düşmüştür. Buda malzemenin 650 °C sıcaklık sonrasında sıfır öz direnç değerlerinde olacağını ve elektron veya yük taşıyıcı taşınımının daha kolay olacağını göstermiştir. Weidenkaff vd. 2010 yılında $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ malzemeler üzerine yaptıkları çalışmalarında elektriksel direncin sıcaklığa bağlı olarak 0-300 °K sıcaklıklar arasında 10^{-3} - 10^7 Ωcm değerlerinde ölçüm yaptıklarını belirtmişlerdir. Çalışmalarında bu düşüşün tipik yarıiletken benzeri davranıştan kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca kompleks kobalt oksit yapılarında kobalt atomlarının bulunduğu valans bölgesi dışında kristal alan kuvvetleri, yük taşıyıcı mekanizmalar ve yapının simetrisinin nihai özellikleri etkilediği belirtilmiştir. 1020 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin bünyesinde oluşan fazlar ve tane büyümlerinde öz direnç düşüşünde etkili olmuştur.



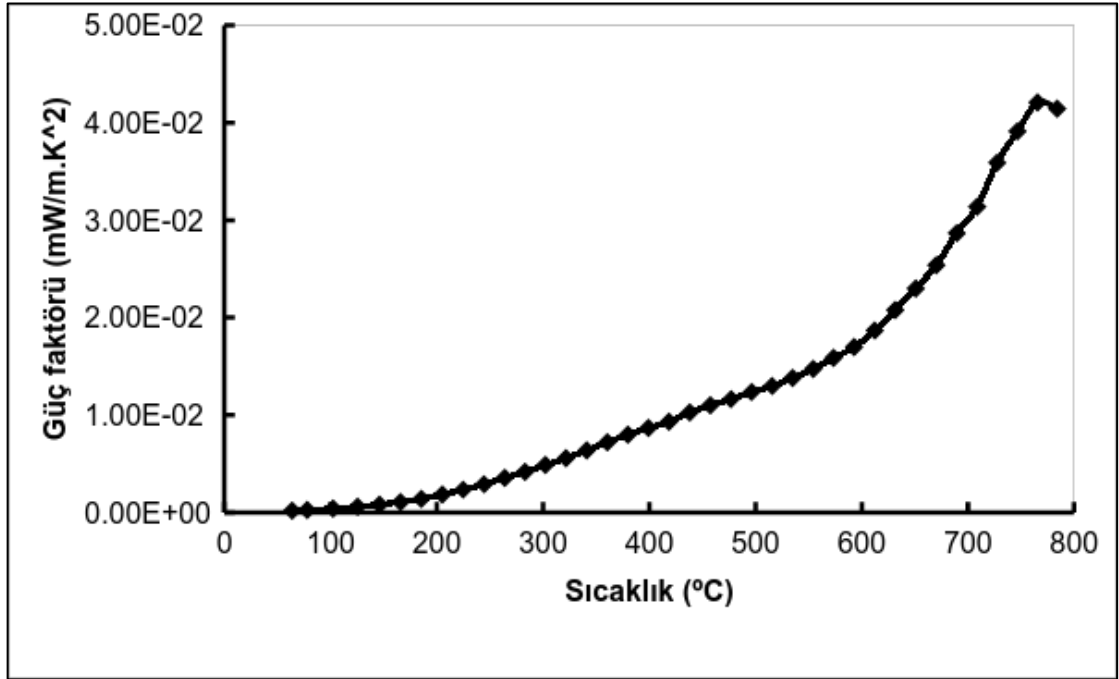
Şekil 4.87. 1020 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri.

1020 °C örneklerin sıcaklığa göre Seebeck katsayısı değerleri Şekil 4.88’de verilmiştir. Seebeck katsayısı değerleri yaklaşık ~300 °C’ye kadar artış göstermekte ve ~250 $\mu\text{V/K}$ değerine ulaşmaktadır. Artan sıcaklıkla Seebeck değeri 800 °C sıcaklıkta % 12 oranında azalarak 220 $\mu\text{V/K}$ olarak belirlenmiştir. D. Ravinder vd. 2004’te kalsiyum-kobalt ferrit yapılarında ve Ravinder ve Kumar 2003’te ise Lityum-Bakır ferrit yapılarında yarıiletken mekanizmalarında sıcaklık ve kompozisyonun fonksiyonu olarak bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerle benzer davranışlar gösterdikleri belirtilmiştir. Özdirenç değerinin 300 °C sonrası sıfıra yakın olması Seebeck değerinde 300 °C sonrası belirli bir aralıkta olmasını sağlamaktadır.



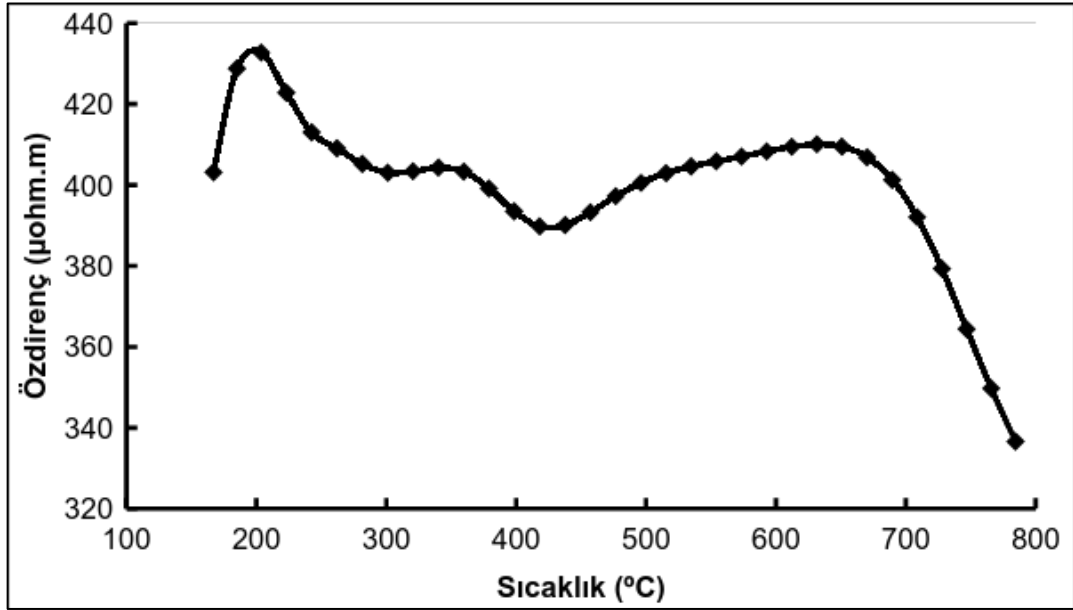
Şekil 4.88. 1020 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck katsayısı değerleri.

Artan sıcaklığa bağlı olarak güç faktörü değerleri Şekil 4.89’da verilmiştir. Yaklaşık 100 °C’ye kadar güç faktörünün sıfıra yakın değerlerde olduğu ve bu sıcaklık sonrasında artan sıcaklıkla güç faktörü değerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. 800 °C sıcaklıkta güç faktörü değeri yaklaşık 0,045 mW/m.K^2 olarak belirlenmiştir. 1020 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin güç faktörü değerleri 750 °C’de sinterlenen örneklerle göre düşük olmaktadır. Artan sıcaklıkla malzemenin artan yoğunluğu malzemenin güç faktörünün önemli ölçüde genişlemesine neden olmaktadır (Schulz ve Töpfer, 2016). 1020 °C sıcaklıkta örneklerin yaklaşık % 65,2 karşılaştırmalı yoğunluğunda artışı güç faktörü değerlerinde etkili olmaktadır.



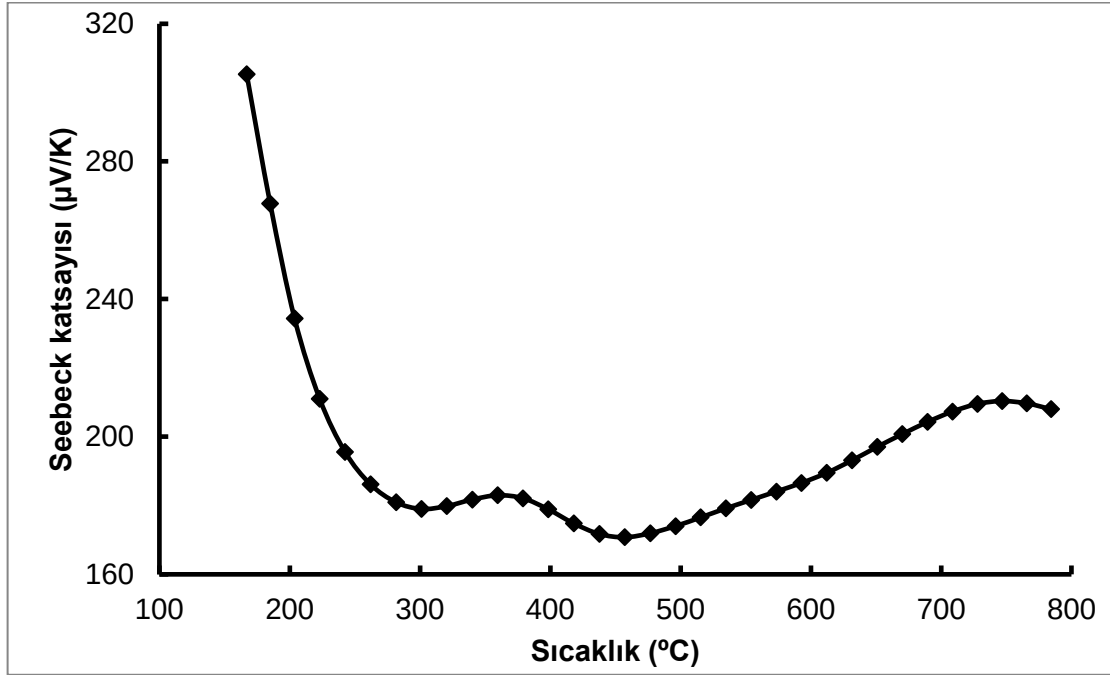
Şekil 4.89. 1020 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri.

Hazırlanan karışımların artan sinterleme sıcaklığı olan 1060 °C’de uzun süreli olarak sinterlenmiş örneklerinin sıcaklığa göre öz direnç değerleri Şekil 4.90’da verilmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerin öz direnç değerleri üç sıcaklık noktasında artış göstererek eğrinin üç ayrı tepe oluşturduğu belirlenmiştir. Bu yükseliş gösteren öz direnç tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklıklar 200, 350 ve 650 °C değerleri olarak belirlenmiştir. En yüksek öz direnç değeri 200 °C’de yaklaşık 435 $\mu\text{ohm.m}$ olarak tespit edilmiştir. 1060 °C’de sinterlenen örneklerin 650 °C sıcaklık sonrası öz direnç değeri belirgin olarak azalmakta ve yaklaşık 335 $\mu\text{ohm.m}$ değerine düşmektedir. Öz direnç değerlerinin 600 °C’den sonra azalması malzeme içinde iletkenliğin artacağını ve bu sıcaklık sonrası yük taşıyıcıların rahatlıkla ilerleyebileceğini göstermektedir. Madre vd. 2013 yılında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ karışımını iki aşamalı bir yöntemle hazırladıkları çalışmalarında karışımın tavlama ile öz direnç değerlerinin 30 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ değerinden 10 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ değerine azaldığını belirtmişlerdir. İlave olarak malzemenin sinterleme sonrası tavlama ile öz direnç değerlerinin azalma gösterdiği bir önceki sıcaklığa göre daha yüksek sıcaklık olan 1060 °C ve daha uzun süreli sinterleme ile öz direnç değerleri azalma göstermiştir.



Şekil 4.90. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneğin sıcaklığa göre özdirenç değerleri.

Uzun süreli 1060 °C’de sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı olarak Seebeck Katsayısı değerleri 450 °C’ye kadar azalmakta ve bu sıcaklık sonrasında 750 °C sıcaklığa kadar belirli bir artma eğilimi göstermektedir (Şekil 4.91). Bu davranış özdirenç grafiğinin tersi olarak 200 °C’ye kadar artan özdirençle iletimin azalması nedeniyle Seebeck değerinin azalmasına ve 600 °C sonrası düşen özdirenç ile iletim artışı ve Seebeck değerinin artışı sağlamıştır. Yaklaşık 160 °C sıcaklıkta 320 $\mu\text{V/K}$ Seebeck değeri olmakta 300 °C’de 180 $\mu\text{V/K}$ değerinde % 43 oranında azalmaktadır. 450 °C’de 170 $\mu\text{V/K}$ değer ölçülürken 750 °C’de 210 $\mu\text{V/K}$ değerine yaklaşık % 24 oranında artış göstermiştir.

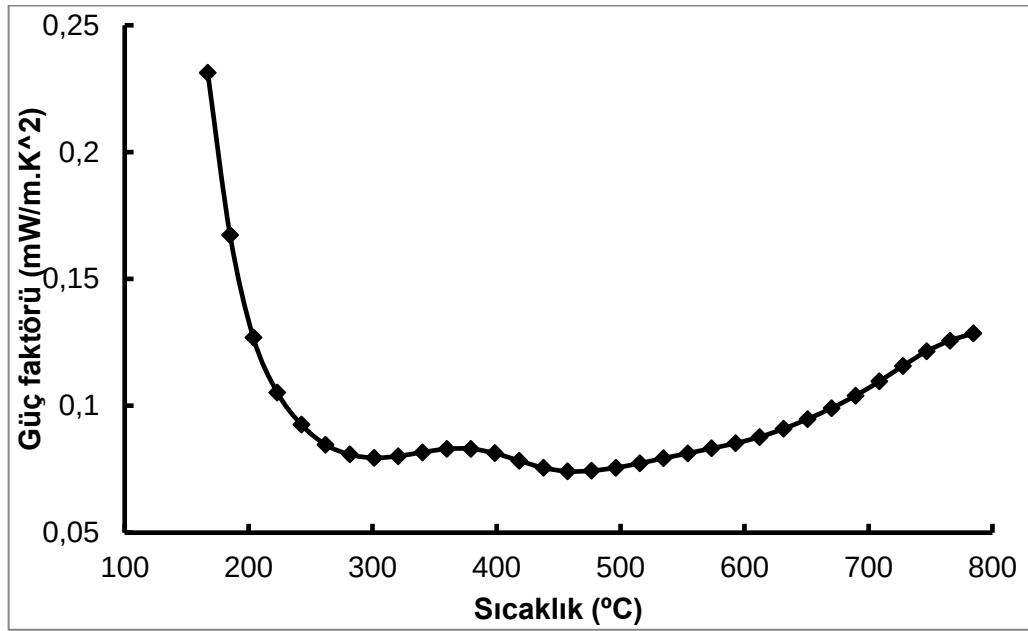


Şekil 4.91. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri.

1060 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerleri Seebeck değerlerine benzer şekilde bir eğri oluşturmaktadır. Güç faktörü değerleri 300 °C sıcaklığa kadar azalmakta ve 500 °C sıcaklığa kadar çok az değişimler göstererek yatay bir eğri çizerek değerleri çok fazla değişim göstermemektedir. Bu sıcaklık sonrası çok az bir artış göstermektedir.

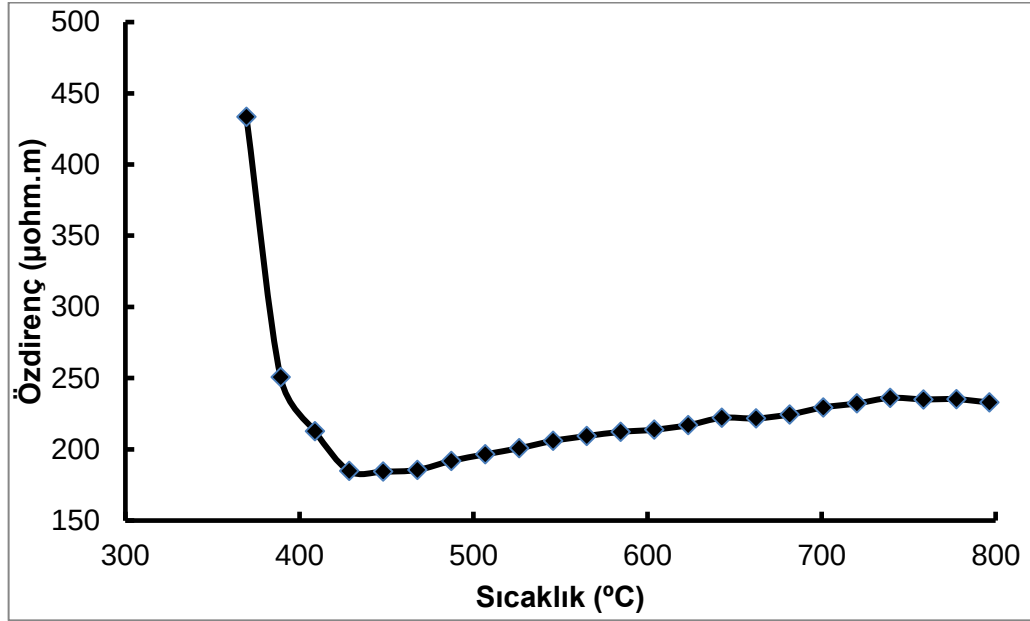
Schulz vd.’nin 2016’da yaptıkları çalışmada $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısına ait 100-700 °C aralığında Seebeck ve güç faktörü değerlerinin tersine bir paralellikte artan eğri oluşturduğunu belirtmişlerdir. 1060 °C’de uzun süreli sinterleme ile örneklerin Seebeck değeri ile güç faktörü değerleri birbirine benzer bir davranış göstermiştir.

Güç faktörünün azalması malzemedeki 600 °C sonrasında azalan özdirenç nedeniyle iletimin artması ve yük taşıyıcıların daha kolay hareket edebilmelerinin sağlanmasıdır.



Şekil 4.92. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri.

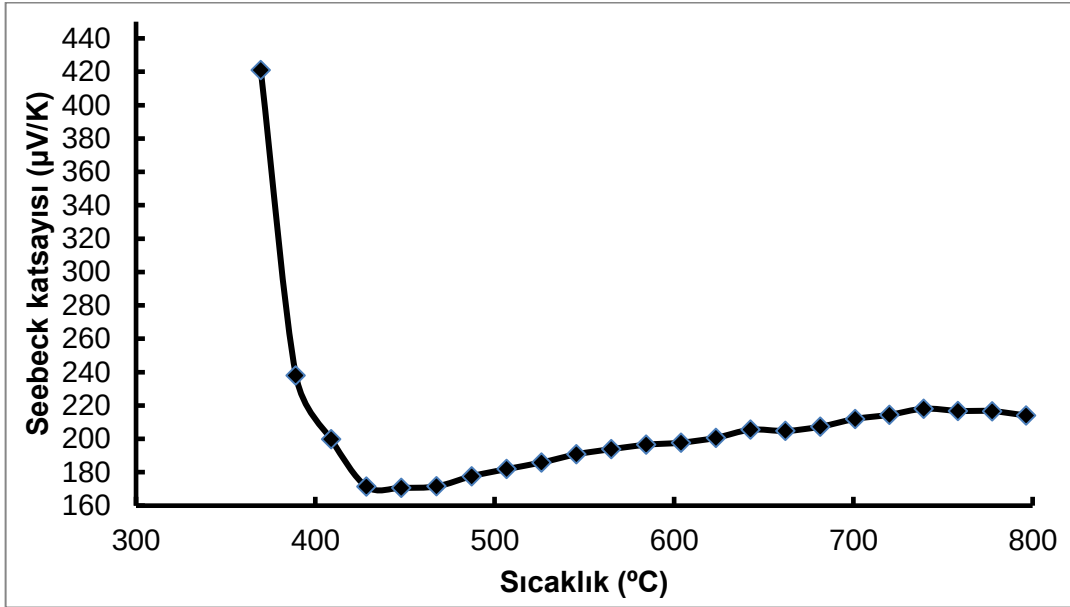
1160 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin sıcaklığa bağlı olarak özdirenç, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerlerini gösteren eğriler diğer sıcaklıklarda sinterlenen örneklere göre farklı olarak birbirine benzer eğriler vermiştir. Sinterlenen örneklerin sıcaklığa göre özdirenç değerlerini gösteren grafiği Şekil 4.93’te verilmiştir. Özdirenç değerleri 425 °C’ye kadar azalmakta bu sıcaklık sonrasında belirli bir değerde artış göstermektedir. Özdirenç değerleri 375 °C’de ölçüm değeri vermekte ve 440 $\mu\text{ohm.m}$ olmakta artan sıcaklıkla 425°C sıcaklıkta 185 $\mu\text{ohm.m}$ değerine inmekte ve yaklaşık % 58 oranında azalmaktadır. Bu sıcaklık sonrasında 800 °C’ye kadar özdirenç değerleri artmakta ve yaklaşık % 32 oranında artış gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.93. 1160°C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre özdirenç değerleri.

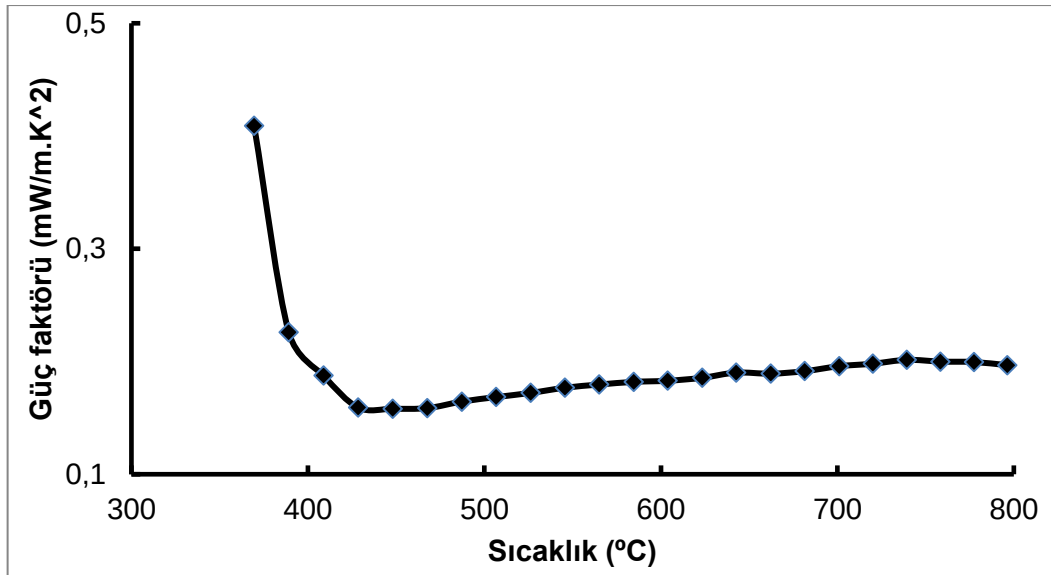
Sıcaklığa bağlı olarak Seebeck katsayısı değerlerini gösteren eğri özdirenç eğrisine benzer bir davranış göstermiştir (Şekil 4.94). Yaklaşık 425 °C’de 170 $\mu\text{V/K}$ Seebeck değeri gösterirken 800 °C’de 220 $\mu\text{V/K}$ değeri belirlenmiştir. 1060 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde en düşük Seebeck değeri olarak iki çukur bölge oluşurken artan sıcaklıkla 1160 °C’de sinterlenen örneklerde Seebeck değeri düşüşü tek çukur olarak tek sıcaklık noktasında olmuştur.

Özdirenç değerleri 400 °C’ye kadar azalıp 800 °C’ye kadar belirli bir aralıkta sabit değer göstermesine paralel Seebeck değerinde 400 °C sonrası sabit olması termoelektrik malzeme olarak 400 °C sonrası kararlı bir çalışma veriminde olacağını ve artan veya azalan sıcaklıklarda sabit değer aralıklarında değişme ve etkilenmeden çalışılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.94. 1160 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri.

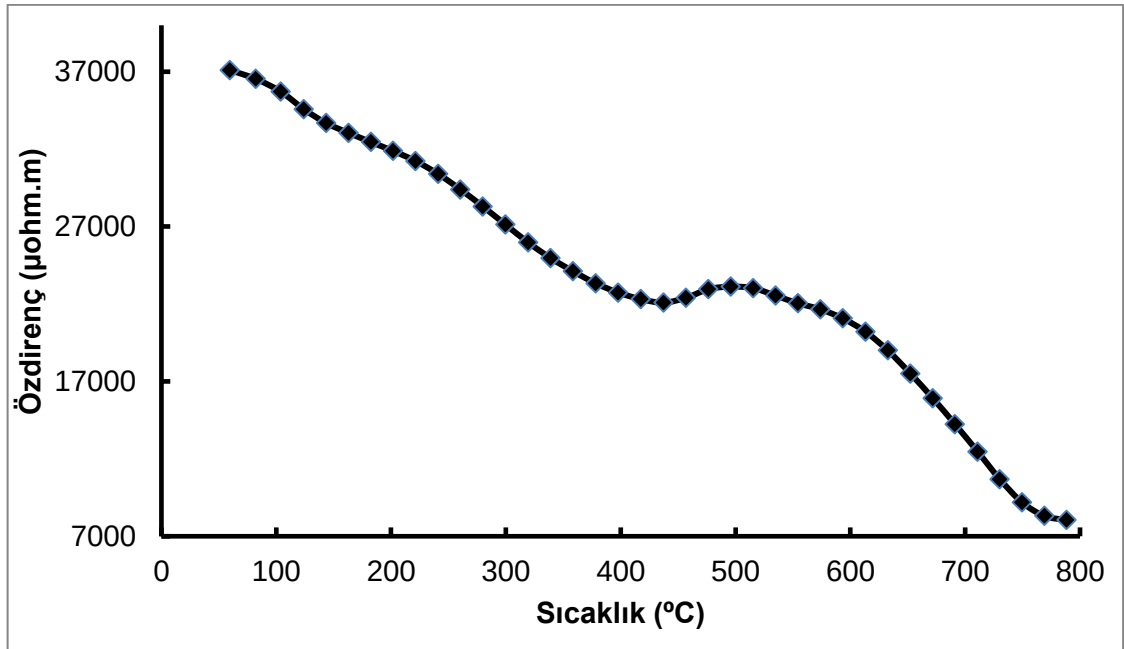
Sıcaklığa göre güç faktörü değerleri 1160 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde 425 °C’ye kadar azalmakta bu sıcaklık sonrası çok az bir artış eğilimi göstermektedir (Şekil 4.95). Artan sıcaklıkla bir önceki düşük sıcaklıkta sinterlenen örneklere göre güç faktörü değerleri artış göstermiştir. Malzemenin 400 °C sonrasında sabit bir çalışma verimi göstereceği belirlenmiştir.



Şekil 4.95. 1160 °C’de sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri.

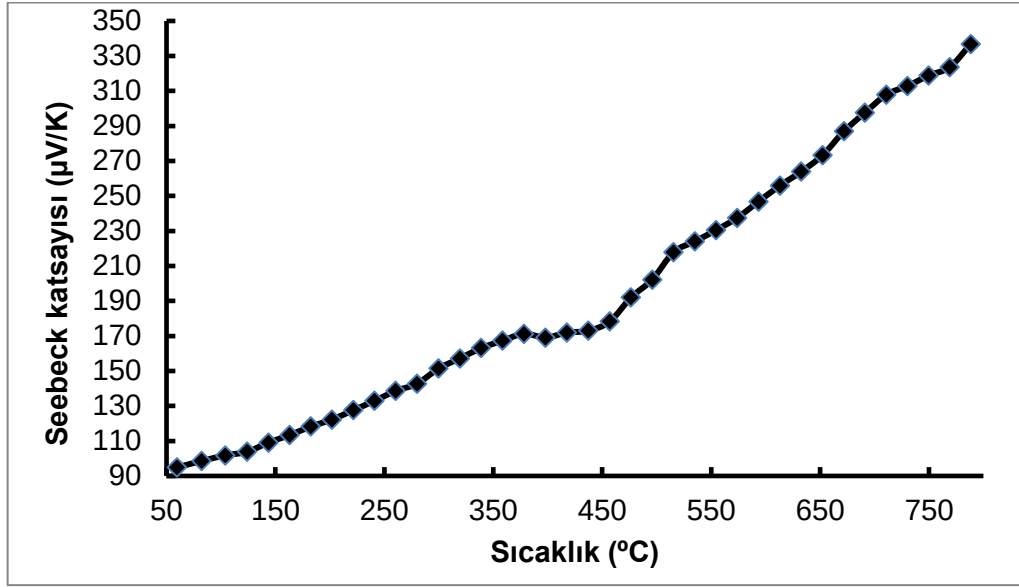
Son aşamada iki kademeli sinterleme yapılan 1200 °C sıcaklıkta ve sonrasında sıcaklık azaltılarak 1155 °C’de tekrar bekletilen örneklerin sıcaklığa göre öz direnç değerleri Şekil 4.96’da verilmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerin öz direnç değerleri 50 °C’de 37000 $\mu\text{ohm.m}$ olurken artan sıcaklıkla 800 °C sıcaklıkta 7000 $\mu\text{ohm.m}$ değerine düşmüştür. Öz direnç değerleri 400-600 °C sıcaklıklar arasında belirli bir aralıkta sabit değer aralığında olmaktadır. 600 °C sonrası azalan bir öz direnç değeri göstermektedir.

Artan sıcaklıkla azalan öz direnç değerleri malzemenin artan sıcaklıkla iletkenliğinin artacağını ve daha fazla yük taşıyıcıların rahatlıkla yapıda ilerleyebileceğini göstermiştir.



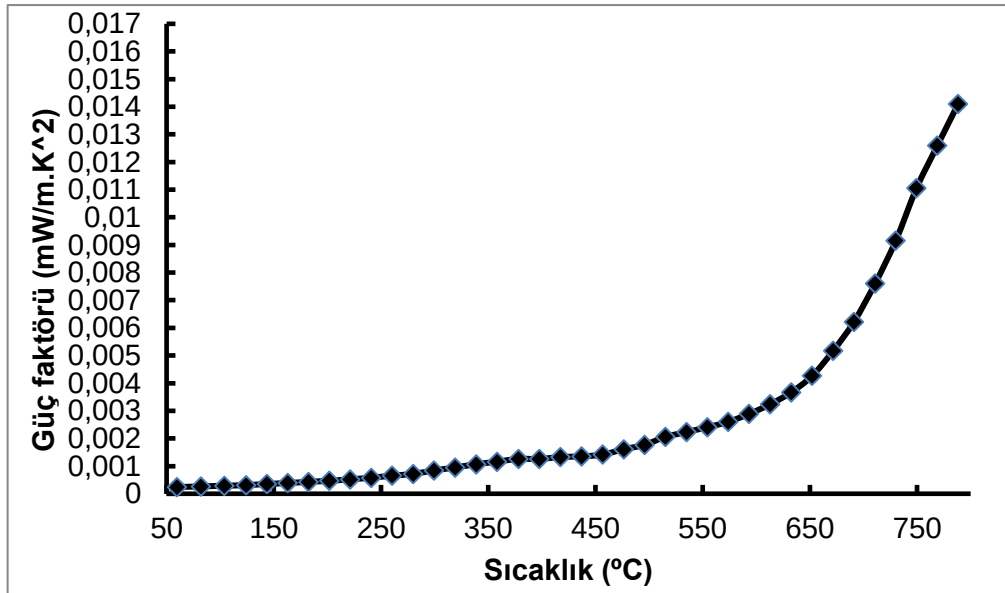
Şekil 4.96. İki kademeli sinterlenen örneğin sıcaklığa göre öz direnç değerleri.

Sıcaklığa göre Seebeck değerleri ise artan sıcaklıkla artış göstermiştir (Şekil 4.97). Seebeck değeri 50 °C için $\sim 90 \mu\text{V/K}$ değerinde ve artan sıcaklıkla 800 °C’de $330 \mu\text{V/K}$ değerine yükselmektedir. Bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerin relatif yoğunlukları % 98,29 civarında olması taneler arası boşlukların azaldığını ve boşlukların iletimde minimum etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



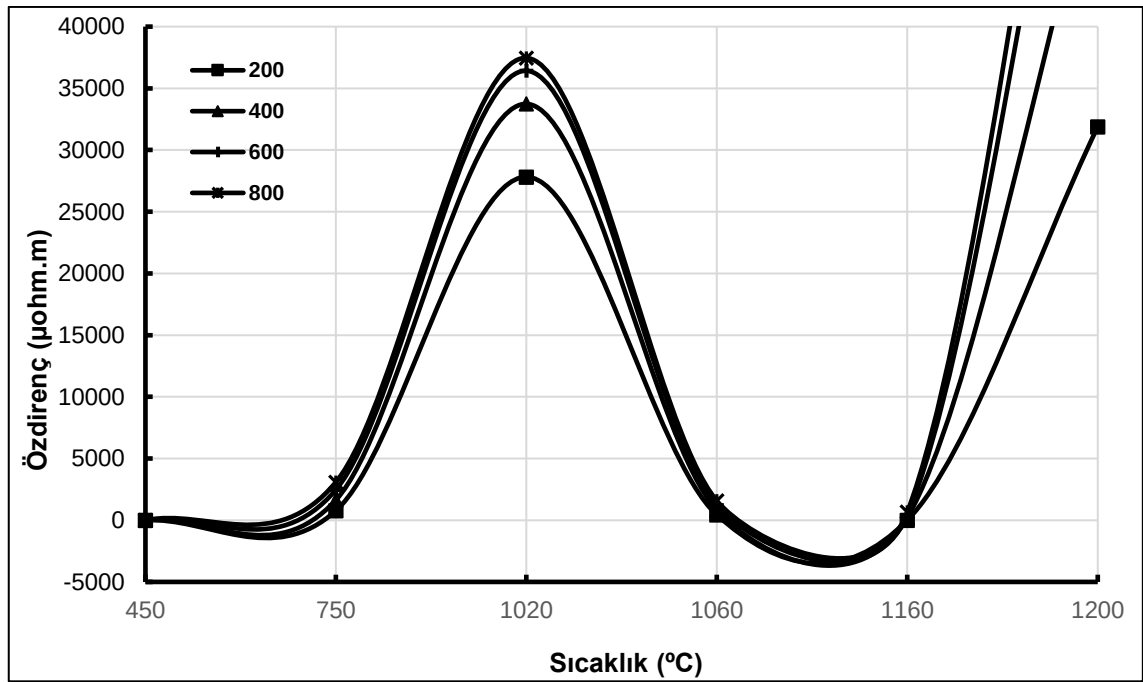
Şekil 4.97. İki kademeli sinterlenen örneğin sıcaklığa göre Seebeck değerleri.

İki kademeli sinterleme ile örneklerin düşük sıcaklıkta güç faktörü değerleri sıfıra yakın değerlerde olmakta artan sıcaklıkla güç faktörü değerleri artarak en yüksek 0.014 mW/mK^2 değerine ulaşmaktadır. Güç faktörü değeri yaklaşık $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık sonrasında bir artış eğilimi göstermektedir (Şekil 4.98).



Şekil 4.98. İki kademeli sinterlenen örneğin sıcaklığa göre güç faktörü değerleri.

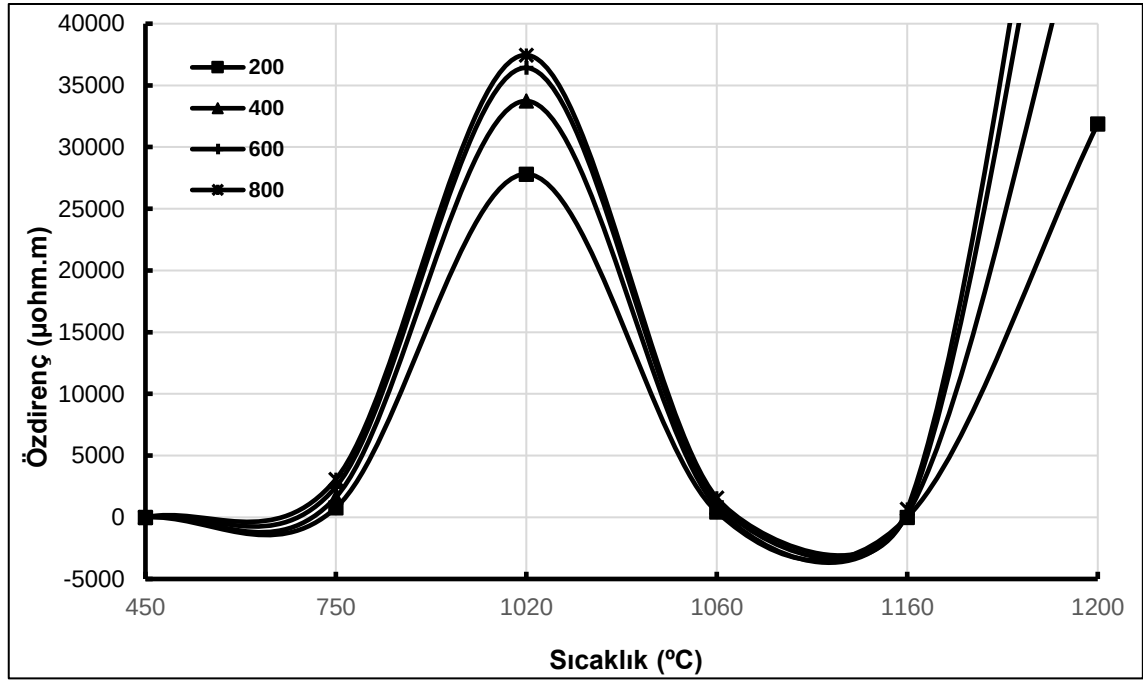
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin 200-800 °C sıcaklıklar arasında 200 °C'lik artışla ölçülen öz direnç değerlerinin grafikleri Şekil 4.99'da verilmiştir. Sinterlenen örneklerin öz direnç değeri verdiği aralıkların 750-1060 °C ve 1160 °C sonrası sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde olduğu belirlenmiştir. En yüksek öz direnç değerinin ise 1020 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 1160 °C sıcaklıkta ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen örneklerinde öz direnç değerlerinin arttığı, ancak 200 °C sıcaklıkta öz direnç değeri endüştük değerde olurken artan sıcaklıklarla öz direnç eğrilerinin daha dik yani yatayla yaptığı açının çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. 750-1060 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde ise 200 °C sıcaklıkta en düşük öz direnç değerleri belirlenirken, artan sıcaklıklarla birlikte öz direnç değerlerinde artış gösterdiği ve en yüksek öz direnç değerinin 800 °C sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. 1020 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin artan sıcaklıkla paralel olarak öz direnç değerlerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.99. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa göre öz direnç değerleri.

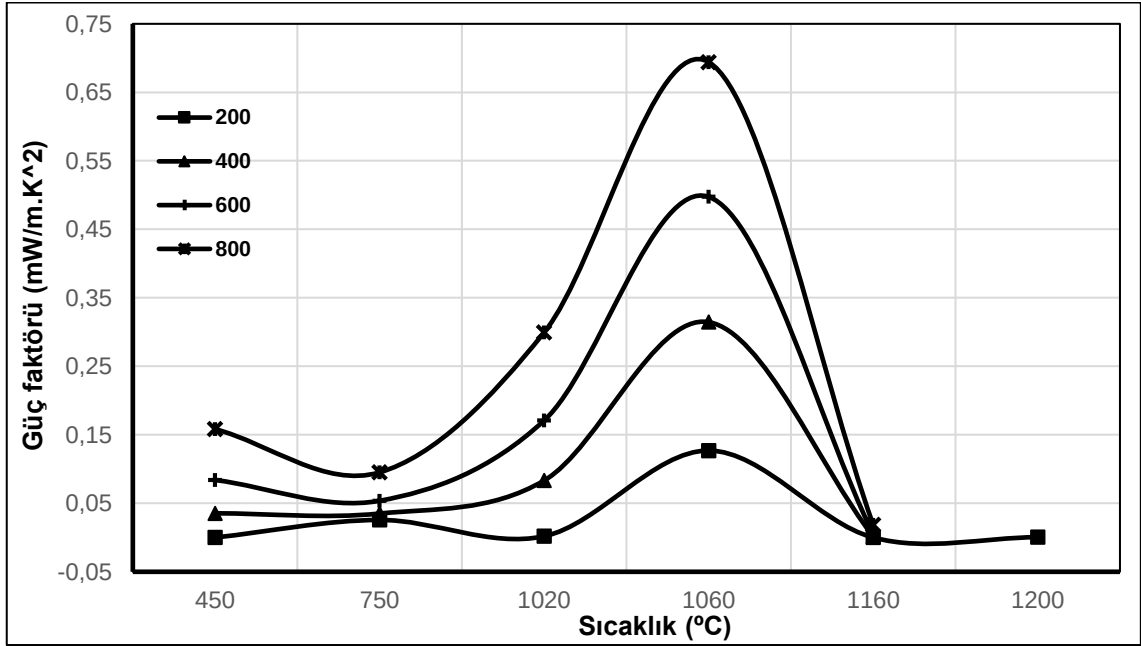
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa bağlı olarak Seebeck değerlerinin 750 °C sıcaklık ile 1060 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde artan sıcaklığa göre artış gösterdiği ve 1160 °C sonrası sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde Seebeck değerlerinin yükselme eğiliminde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.100). Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde en iyi Seebeck değerlerinin 1020-1060 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen

örneklerde ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde olduğu tespit edilmiştir. Termoelektrik davranışları en iyi olabilecek örneklerin 1020-1060 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde olacağı tespit edilmiştir. En yüksek Seebeck değerinin ise 1020 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde olacağı belirlenmiştir.



Şekil 4.100. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa göre Seebeck değerleri.

Sıcaklığa bağlı olarak malzemenin gösterdiği güç faktörü değerleri en yüksek 1060 °C sıcaklıkta sinterlenen örnekte olmuştur. 750 °C'de sinterlenen örneklerin güç faktörü düşük olurken artan sinterleme sıcaklığı ile malzemelerin 1060 °C sıcaklığa kadar sinterlenen örneklerinde güç faktörü değeri artış göstermekte bu sıcaklık sonrasında ise azalarak sıfır değerine ulaşmaktadır. 1160 °C sıcaklık ve artan sinterleme sıcaklıklarında örneklerin güç faktörlerinin sıfıra yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.101. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin artan sıcaklığa göre güç faktörü değerleri.

4.2.6.2. Manyetik özellikler

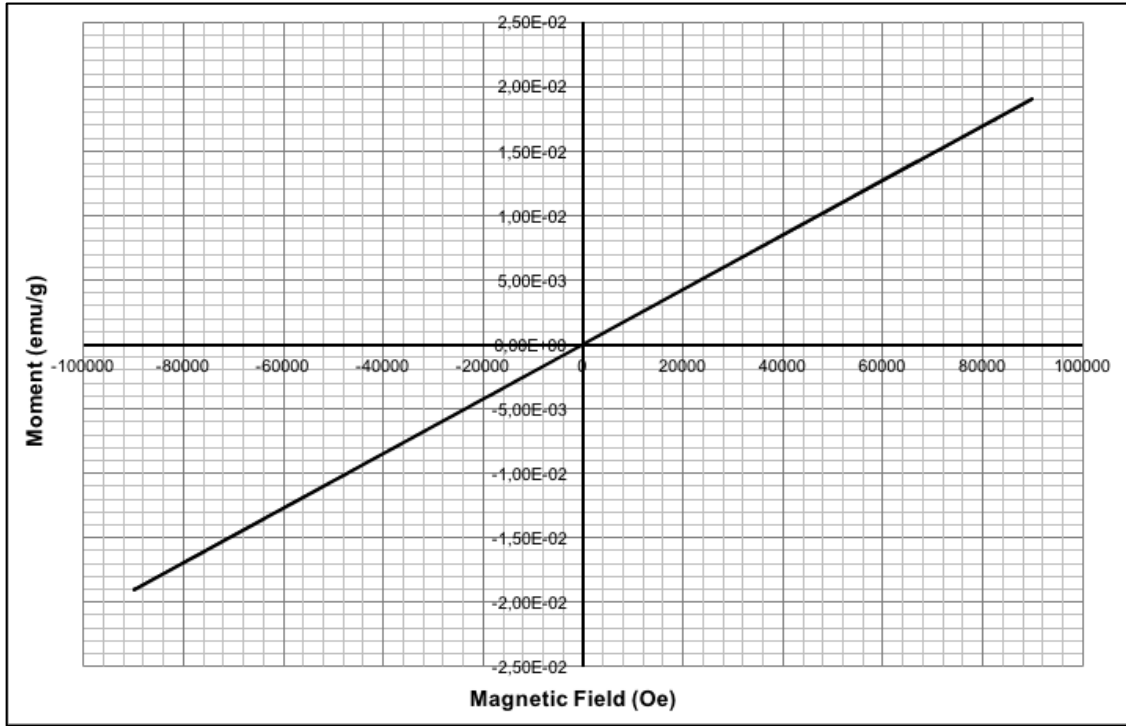
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısı tabakalı yapıya sahiptir. Bu tabakalı yapı kristalde metalik iletkenlik ve geniş Seebeck katsayısı oluşumunda temel oluşturmaktadır. Ayrıca bu yapıların birçok özelliklerinden kaynaklanan iletkenlik ve ısı iletimi gibi ölçümlerle elde edilen sonuçlara göre hesaplamalarda geniş ZT (Merit Katsayısı) değerlerinede sahip olduğu belirlenmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristal yapısı sahip olduğu yapı itibarıyla p-tipi malzeme olarak termoelektrik güç sistemlerinde önemli bir malzeme olmakta ve gelecek yıllarda önemi artan bir şekilde yükselmekte olan bir malzemedir (Sugiyama vd. 2013).

Ayrıca kristal yapısında sahip olduğu 3d elektronları malzemenin manyetik özelliklerinin gelişmesini sağlamakta ve süperiletken malzeme olarakta kullanımına yönelik çalışmalar artmaktadır. Manyetik özelliklerinin gelişimi; iki boyutlu yapıda atomik dizilimde olması, üçlü kafes yapısı içerisinde geometrik bozukluk ve çarpıklık göstermesi, kobalt iyonlarının sahip olduğu değişen ve karışık valans elektron durumu, alt tabaka sistemleri içerisinde kobaltın stokiometrik olarak eşit bulunmama durumu ve iki alt tabaka arasında oluşan uyumsuzluklara bağlı olarak manyetizasyon özelliklerinde değişimlerin ana nedenleri olmaktadır. Bu parametrelere bağlı olarak taşıyıcı özellikleri olan 3d elektronları etkilenmekte ve dolayısıyla manyetik özelliklerin değişimine neden olmaktadır. Quantum Design PPMS 9t cihazında yapılan manyetik özelliklerin tespit edilmesi için analizler oda sıcaklığında ve ± 9 Tesla M-H ölçümleri sinterleme

sıcaklığına bağlı olarak sinterlenen örneklerle yapılmıştır. Mıknatıslanmada duyarlılık $2,5 \times 10^{-5}$ emu değerinde olmuştur. Ölçümü yapılacak malzeme yani ölçümde kullanılacak malzeme sıvı helyum içine gömülmüştür. Ölçüm sisteminde süper iletken bakır sargının içine ve dışına doğru hareket ederek çalışan ve her harekette ölçüm alan bir sistemden oluşmaktadır. Malzemenin hareketiyle manyetik alan şiddeti değişim gösterir ve sargı içerisinde elektrik akımı indüklenir. Bu olay Faraday yasasına göre belirlenmiş ve düzenek bu temelde tasarlanmıştır. İndüklenen akım, PPMS cihazının çıkışında oluşan gerilimde değişime neden olur ve bu değişimlerin kalibrasyon katsayısı ile çarpımıyla örneğin mıknatıslanma değerleri tespit edilir (Yavuz, 2010).

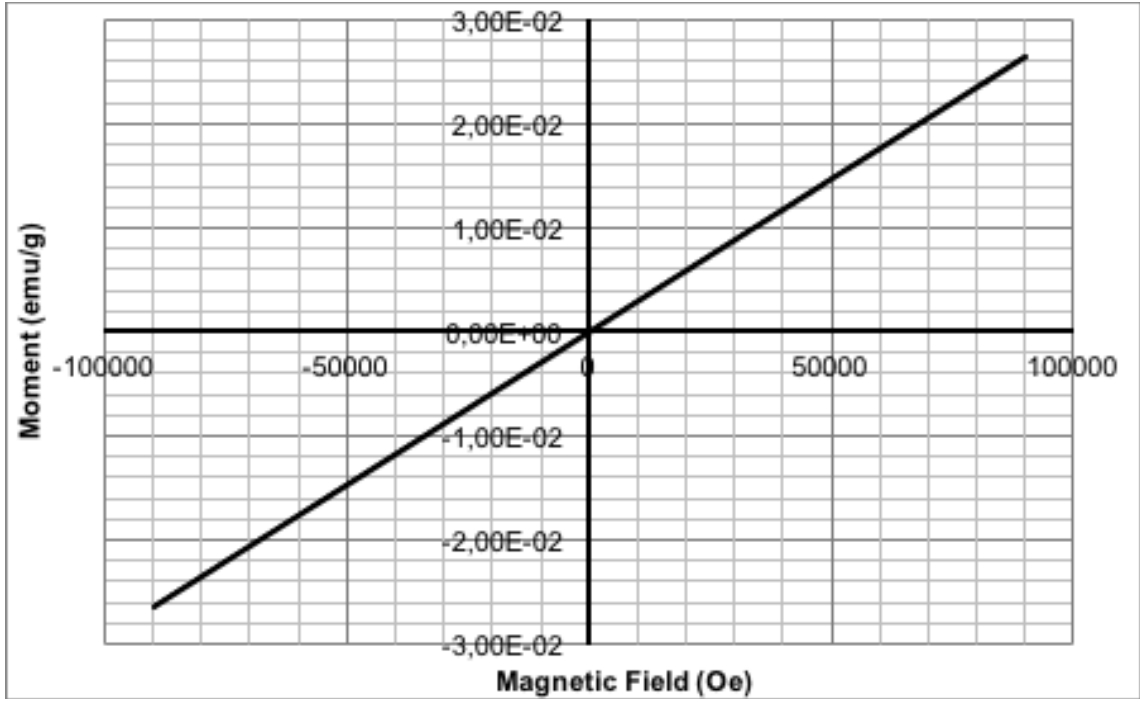
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ karışımının sinterlenme öncesi manyetik alana karşı moment değişimi Şekil 4.102’de verilmiştir. Oda sıcaklığında (~ 300 °K) artan manyetik alan kuvvetine bağlı olarak $\sim 1,9 \times 10^{-2}$ ila $-1,9 \times 10^{-2}$ emu/g arasında manyetiklenme (yönlenme) değerleri elde edilmiştir. Örneklerin kalınlıkları ortalama $\sim 1-1,3$ mm’dir. Malzemenin kalınlığı manyetik ölçümleri etkilediği için tüm örnekler birbirine yakın değerlerde kalınlıklarda üretilmiştir (Moubah vd., 2008).

Sugiyama vd. 2013’te yaptıkları çalışmada Ca_2CoO_3 ve CoO_2 yapıları arasında meydana gelen tabaka bağlanmalarının $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ün c-ekseni boyunca gözlemlenen kristal yapısında ferrimanyetikliğe yol açtığını belirtirken, A. C. Masset vd. (2000) ise çalışmalarında Co^{3+} ’den Co^{4+} ’e yük değişimiyle meydana gelen elektron transferiyle oluşan değişim durumunun manyetik özelliklerin oluşmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir. Oda sıcaklığında (~ 300 °K) yapılan manyetiklik ölçümlerine göre elde edilen değerlerle çizilen grafiklerde uygulanan manyetik alana bağlı manyetizasyon eğrisinin (yönlenme/manyetikleşme) paramanyetik özelliği gösteren lineer bir eğri şeklinde oluşum gösterdiği tespit edilmiştir (Altın vd. 2014). Manyetizasyonun manyetik alana karşı çizilen grafiğinde manyetik alan değerleri ± 90000 Oe arasında olmaktadır. Jaiswal ve Kumar 2011’de yaptıkları çalışmada manyetiklik değeri olarak ± 2 kOe aralığında malzemenin manyetik özelliğini incelerken, Sugiyama vd. 2003’te yaptıkları çalışmada ise $\sim \pm 60$ kOe aralığında incelemelerini yapmışlar ve ± 10 kOe aralığında manyetikliğin hızlı değişim göstermesine rağmen ≥ 20 kOe değerlerinde manyetik özelliklerin değişiminin nasıl olduğunu tespit etmişlerdir.



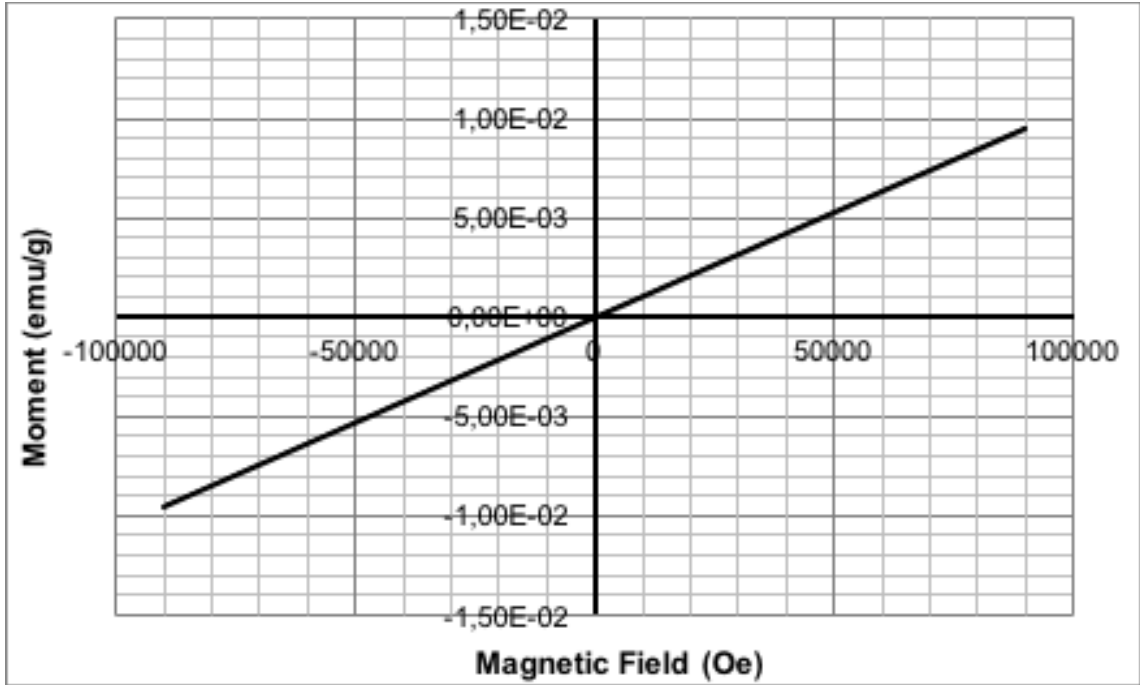
Şekil 4.102. Sinterleme öncesi örneğin M-H grafiği.

450 °C’de sinterlenen örneklerin manyetik alana bağlı olarak manyetiklik (yönlenme) grafiği Şekil 4.103’te verilmiştir. Oda sıcaklığında (~300 °K) ölçümlerde manyetik moment değerleri yaklaşık $\pm 2,6 \times 10^{-2}$ emu/g aralığında ölçülmüştür. Manyetik alan değerleri ise ± 90000 Oe aralıklarında sabit olurken değişen manyetizasyon (yönlenme/manyetikleşme) değerleri malzemenin elektron transferiyle yapıda meydana gelen değişimin manyetik alana göre manyetik özelliklerinde değiştiğini göstermiştir. Jun Sugiyama vd.’nin 2003 yaptıkları çalışmada, spin geçişleri ile paramanyetik ve ferrimanyetik özelliklerdeki faz geçişlerinden meydana gelen üç farklı manyetik geçiş olduğunu belirlemiştir. 450 °C’de sinterlenen örneğin manyetik alana göre manyetiklik özelliğinin paramanyetik olduğu belirlenmiştir. Eğrinin eğiminin sinterleme öncesi örneğe göre aşağı yönlü yatayla yaptığı açının azalması örneğin diamanyetikliğe doğru eğilimli olduğunu göstermiştir.



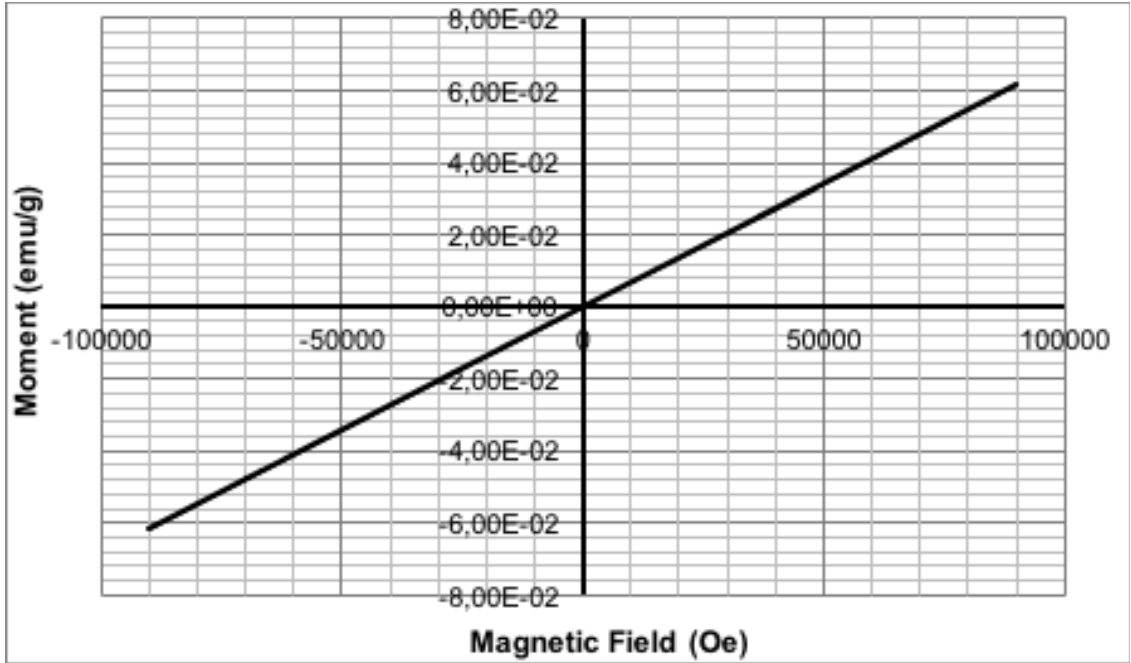
Şekil 4.103. 450 °C’de sinterlenen örneğin M-H grafiği.

NT2 karışımının 750 °C’de sinterlenen örneklerinde oda sıcaklığında (~ 300 °K) manyetik alana bağlı manyetiklik değerleri yaklaşık $\sim \pm 1,0 \times 10^{-2}$ emu/g arasında belirlenmiştir (Şekil 4.105.). Teorik yoğunluk değerlerinin artması ile bulk malzemelerin manyetik özellikleride değişmektedir. R. Moubah vd. 2008 yaptıkları çalışmada, tabakalı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ince film yapılarının yapısal ve manyetik özelliklerinin bulk yoğunluğa bağlı değiştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca manyetizasyonun oluşturduğu döngüde sıfırlayıcı alan ve kalıcı mıknatıslanma değerlerinin de bulk malzemelerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Moubah vd., 2008). 450 °C’de sinterlenen örneğin yönlenme (manyetiklik) değeri $\pm 2,6 \times 10^{-2}$ emu/g olurken 750 °C’de sinterlenen örneğin $\sim \pm 1,0 \times 10^{-2}$ emu/g değerinde olması artan sıcaklıkla eğrinin aşağı yönlü hareket ettiği yani yatayla yaptığı açının azaldığı bunda örneğin manyetiklik özelliğinin paramanyetiklikten diamanyetikliğe doğru yönelenerek geçiş gösterme eğiliminde olduğunu ortaya koymuştur.



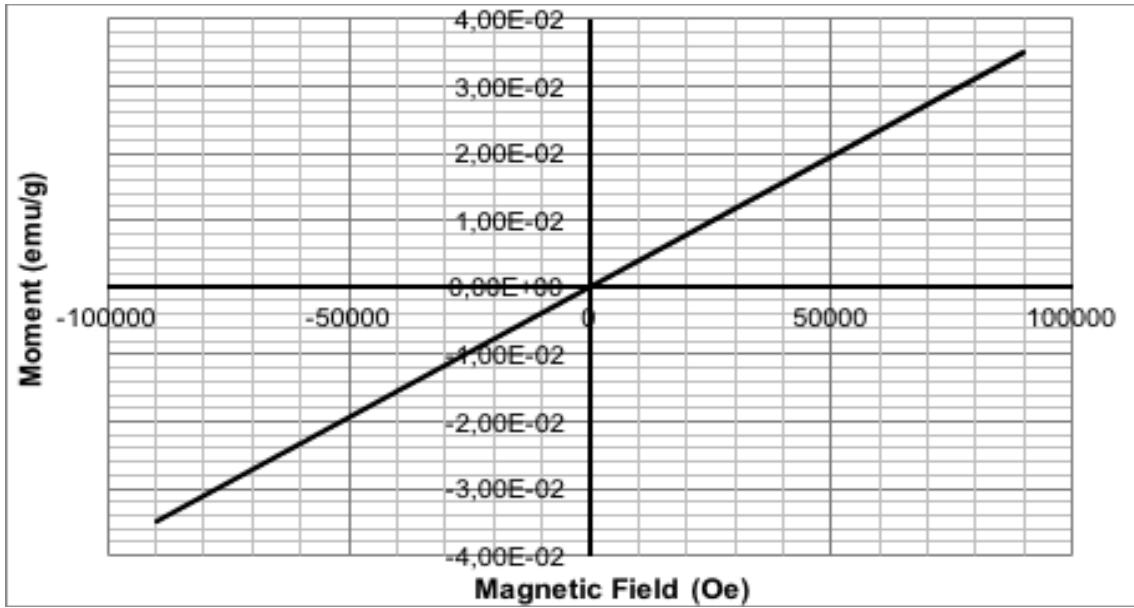
Şekil 4.104. 750 °C’de sinterlenen örneğin M-H grafiği.

Şekil 4.105’de 980 °C’de sinterlenen ve ~% 59 teorik yoğunluğa sahip olan örneklerdeki manyetizasyonun oda sıcaklığındaki değerleri $\sim \pm 6,0 \times 10^{-2}$ emu/g aralığında diğer örneklere göre yüksek manyetiklik değerleri göstermiştir. Manyetiklik eğrisinin eğimi artarak yatayla yaptığı açının artış göstermesi 980 °C’de sinterlenen örneklerin paramanyetiklik özelliğinden ferromanyetikliğe doğru bir geçiş eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artışı ile mikroyapıda meydana gelen anizotropik değişim ve daha fazla reaksiyona giren kobalt elementlerinin oluşturduğu kristal yapıların manyetikliğin artışında etkili olduğu belirlenmiştir.



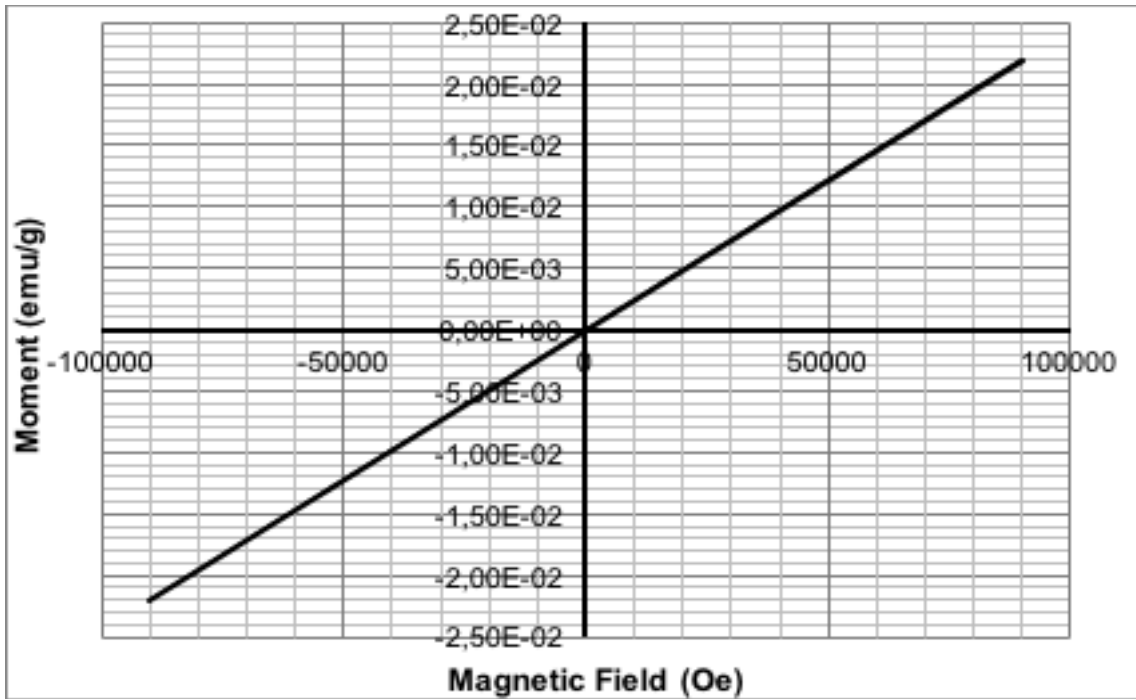
Şekil 4.105. 980 °C’de sinterlenen örneğin M-H grafiği.

980 °C’de sinterlenen örneğin manyetiklik değeri $\sim \pm 6,0 \times 10^{-2}$ emu/g olarak belirlenirken 1020 °C’de sinterlenen örneklerin manyetizasyon değerleri azalarak $\pm 3,5 \times 10^{-2}$ emu/g aralığında olmuştur (Şekil 4.106).



Şekil 4.106. 1020 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği.

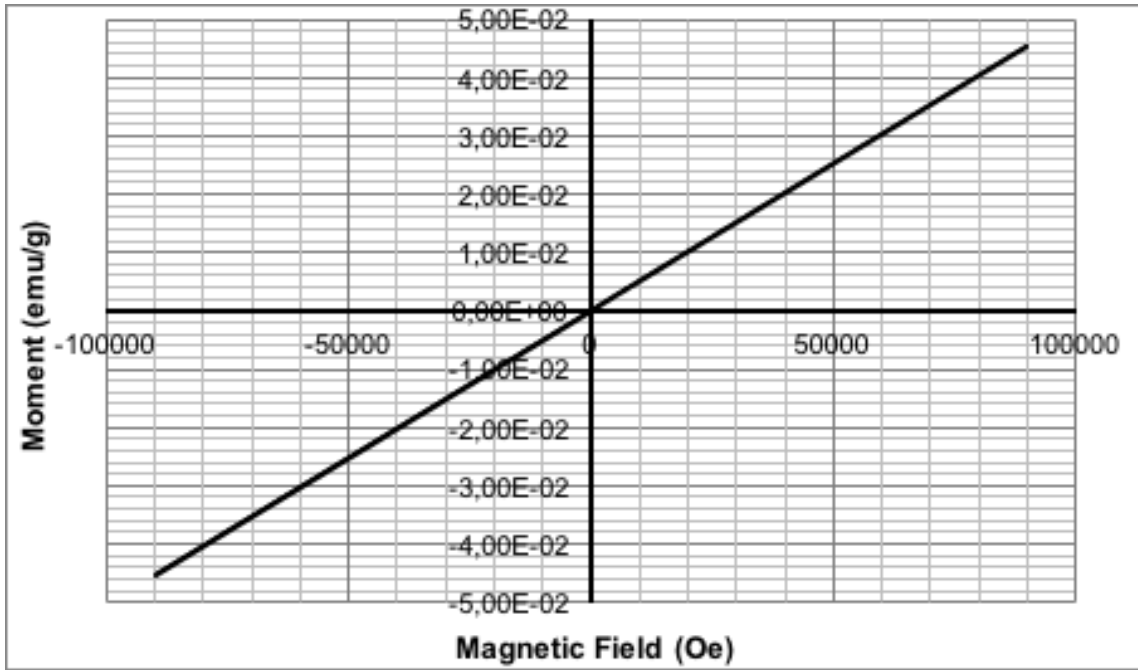
Termal analiz sonuçlarına göre eğriler üzerinde belirlenen diğer sinterleme sıcaklığı olan 1060 °C’de sinterlenen örneklerin manyetiklik değerleri Şekil 4.107’de verilmiştir. Bir önceki sinterleme sıcaklığına göre manyetiklik eğimi artan sinterleme sıcaklığı ile azalma göstermiştir. Oda sıcaklığında (~ 300 °K) ölçülen yönlenme değerleri $\pm 2,2 \times 10^{-2}$ emu/g aralığında elde edilmiştir. Agilandeswari ve Kumar, 2014’te yaptıkları çalışmada, manyetiklik değerlerini $\pm 0,1$ emu/g ve ± 50000 Oe değerlerinde manyetik histerisis eğrisi verdiği, Altın vd. 2014’te yaptıkları çalışmada ise $\pm 1,2$ emu/g değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak manyetiklenmenin elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca her iki çalışmada manyetiklik eğrilerinin değişen yapıya bağlı olarak ferrimanyetikten paramanyetik özelliğe doğru bir değişim gösterdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.107. 1060 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği.

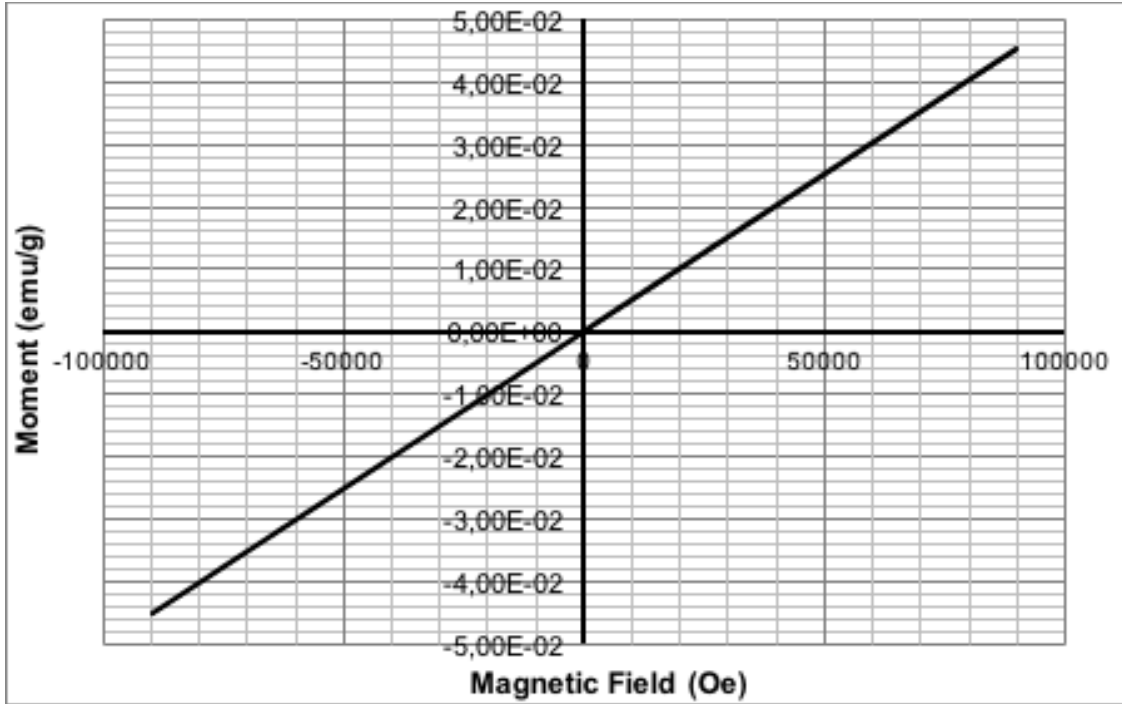
Daha uzun sürede 1060 °C’de sinterleme yapılan örneklerin bir önceki çalışmada aynı sıcaklıkta olmasına rağmen sinterleme süresinin uzamasıyla elde edilen manyetizasyon değerlerini gösteren eğrinin eğiminin artış gösterdiği bunda artan sinterleme süresi ile manyetiklenme özelliğinin bünye içerisinde gelişen fazlara bağlı olarak değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.108). Oda sıcaklığında uzun süreli sinterlenen örneğin manyetiklenme değeri $\pm 4,6 \times 10^{-2}$ emu/g olarak aynı sıcaklıkta kısa süreli sinterlenen örneğe göre artış göstermiştir. Malzemenin sinterleme sıcaklığının yanında sinterleme süresinde uzun yapılmasında malzeme manyetiklik özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. Termoelektrik özellikler ve manyetik özelliklerdeki

değişimde malzeme yapısında oluşan fazlar, fazların oranı etkili olmaktadır. J. Sugiyama 2003 ve Y. Huang 2011 yaptıkları çalışmalarında $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısının farklı katkı oranlarıyla hazırlanan örneklerinin 50-300 °K aralığında paramanyetik özellik gösterirken ~20 °K sıcaklık altında ferrimanyetik özellik sergilediğini ortaya koymuşlardır (Sugiyama vd., 2003; Huang, 2011). Buda malzemenin içerisinde oluşan fazların etkisi ile birlikte sıcaklığa bağlı bazı özelliklerinde değişim gösterdiğini göstermektedir.



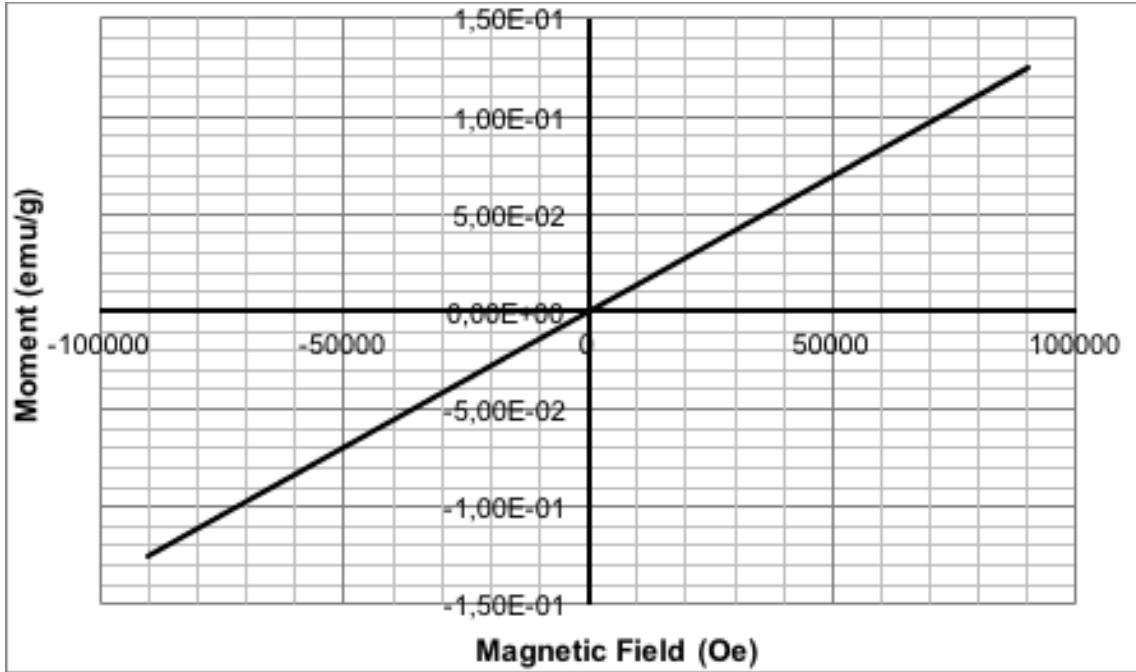
Şekil 4.108. 1060 °C’de uzun sinterlenen örneklerin M-H grafiği.

1160 °C’lik sinterlenen örneklerin manyetik alana göre manyetiklenme davranışını gösteren eğrisi Şekil 4.109’da verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre elde edilen manyetiklik değerinin $\pm 4,5 \times 10^{-2}$ emu/g’lik değerleriyle artan sıcaklığa göre manyetizasyonun bir önceki sıcaklığa göre çok fazla değişmediğini göstermiştir. Manyetik alan değeri olarak ölçümlerde ± 90000 Oe aralığında değerlerde ölçüm sonuçları alınırken, Jaiswal vd. 2011’de yaptıkları çalışmada; $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ yapılarının manyetiklik ölçümlerinde ± 2 kOe aralığında değerleri kullanmışlardır. Çalışmalarında $\sim 0,128$ emu/g’lik düşük manyetizasyon değerleriyle ferromanyetik yapısına benzer bir yapı oluşurken, 17 kOe değerlerinde malzemede kalıcı mıknatıslanma $\sim 9 \times 10^{-4}$ emu/g değerlerinde hesaplanmıştır.



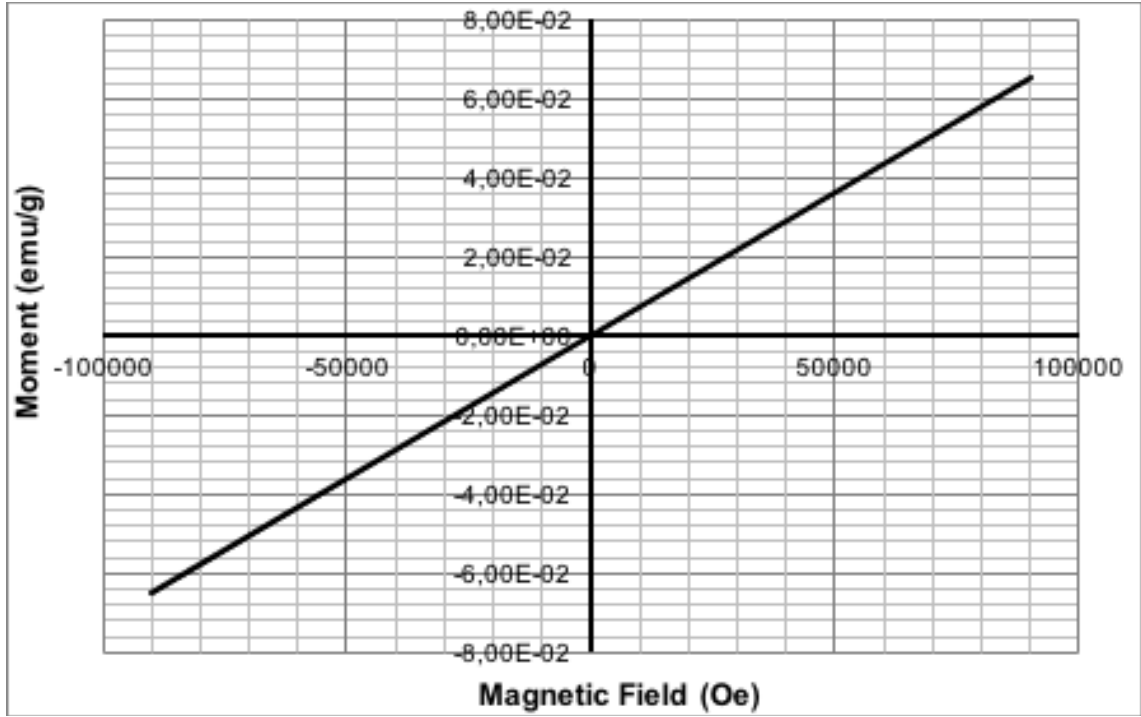
Şekil 4.109. 1160 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği.

Sinterlemede termal analizlere göre belirlenen ve en üst sinterleme sıcaklık noktası olan 1200 °C’de sinterlenen örneklerin oda sıcaklığında (~ 300 °K) manyetiklenme ölçüm değerleri $\sim \pm 1,25 \times 10^{-1}$ emu/g aralıklarında elde edilmiştir (Şekil 4.110). Bu sıcaklıkta sinterlenen örneğin manyetiklenme eğiminin artış gösterdiği ve yatayla yaptığı açının arttığı bununda paramanyetiklikten ferromanyetikliğe doğru gitme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Bu örneklerin mikroyapı incelemelerinde, boşlukların olmadığı daha yoğun bir bünye ve büyük kristal tanelerden oluşan yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. 1200 °C’de sinterlenen örneğin mikroyapısında boşluklu yapının kaybolduğu, dolayısıyla malzemede taneler arası boşluk olmaması ve elektronlar ile manyetik yöneleninde hareket alanının değişime uğradığını ve kristal yapısında değiştiğini göstermiştir. Değişen mikroyapı malzeme içerisinde elektronik spin hareketlerini etkileyerek dolayısıyla malzemeninde manyetizasyon değerlerinde değişime neden olmuştur.



Şekil 4.110. 1200 °C’de sinterlenen örneklerin M-H grafiği.

1200 °C sıcaklıkta belirli süre sinterleme sonrası sıcaklığın azaltılarak 1150 °C’de tekrar bekletme yapılarak iki kademeli sinterlenen örneklerinin manyetik alana göre manyetiklenme özelliklerini gösteren eğrisi Şekil 4.111’de verilmiştir. İki kademeli sinterlenen örneklerin oda sıcaklığında (~ 300 °K) manyetiklenme değerleri $\sim \pm 6,05 \times 10^{-2}$ emu/g olarak belirlenmiştir. İki kademeli sinterleme yapılan örneklerin 1200 °C’de sinterlenen bir önceki aşamadaki örneklere göre eğrinin eğiminin belirgin bir şekilde azaldığı ve paramanyetiklikten diamanyetikliğe doğru bir geçiş eğilimi göstermiştir.



Şekil 4.111. İki kademeli sinterlenen örneklerin M-H grafiği.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen karışımların manyetik alana bağlı manyetiklenme değerlerine göre çizilen grafiklerdeki eğrilerin regresyon denklemleri, manyetiklenme değerleri ile eğrilerin manyetik alan değerinin (x-ekseni) göre manyetiklenme (moment) değerine (y-ekseni) göre oranları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Manyetik alana göre manyetiklenme (moment) değerleri en yüksek 1200 °C, iki kademeli sinterleme ve 980 °C’de sinterlenen örneklerde belirlenmiştir. Birim manyetiklenme için gerekli olan en yüksek manyetik alan değeri 750 °C’de sinterlenen örnekte olmakta buda manyetik yönlenme için bu örneklerde daha fazla manyetik alan uygulanması gerektiğini göstermektedir. Birim manyetik alanda örneklerin birim manyetiklenmesi en fazla 1200 °C’de sinterlenen örnekte $10,0 \times 10^{-7}$ M/H olarak belirlenmiştir. Daha sonrasında sırasıyla birim manyetik alanda birim manyetiklenme iki kademeli sinterleme, 980 ve 1020 °C’de sinterlenen örneklerde tespit edilmiştir. Birim manyetik alanda manyetiklenme ve birim manyetiklenmede gereken manyetik alan değerlerinin uygun olduğu sinterleme sıcaklık aralıklarının 980 ve 1160 °C sıcaklıkları arasında olduğu belirlenmiştir. Ancak 1160°C’de sinterlenen örneğin değerlerinin 1060 °C’de uzun süreli sinterlenen örnekle benzer değerlerde olması örneklerin 1160 °C yerine 1060 °C’de sinterlemenin yeterli olabileceğini göstermektedir. Özellikle 750 °C’de sinterlenen örneklerde birim manyetiklenme için gereken manyetik alan şiddetinin çok yüksek olduğu ve birim manyetik alanda momentin ise en düşük olduğu belirlenmiştir. Bu örneklerin tersine 1200 °C’de sinterlenen örneklerde ise birim moment için çok

düşük manyetik alan şiddeti gerektiği ve birim manyetik alanda çok yüksek manyetiklenme yani moment oluştuğu tespit edilmiştir. Ancak farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemiyle belirli aralıklarda ve H/M değeri $1-2 \times 10^6$ sınır değerlerinde ve M/H değerleri $2-5 \times 10^{-7}$ aralıklarında olduğu sıcaklıkların 980 °C ile 1160 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde olması bu sıcaklık aralıklarının kararlı manyetiklik değerleri verebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin H-M grafiklerinin rakamsal değerleri.

Sıcaklık (°C)	Regresyon denklemi $y=a \cdot 10^{-6}x+b \cdot 10^{-6}$	Manyetiklenme (moment). 10^{-2}	Y=0 X=	X=0 Y= $\cdot 10^{-6}$	H/M x/y. 10^6	M/H y/x. 10^{-7}
Ham	$y=0,2 \cdot x+1,0$	1,90	5,0	1,0	5,00	2,00
450	$y=0,3 \cdot x+0,8$	2,06	2,7	0,8	3,38	2,90
750	$y=0,1 \cdot x+0,6$	1,00	6,0	0,6	10,00	1,00
980	$y=0,7 \cdot x+30,0$	6,00	43,0	30,0	1,43	6,90
1020	$y=0,4 \cdot x+2,0$	3,50	5,0	2,0	2,50	4,00
1060	$y=0,2 \cdot x-1,0$	2,20	5,0	1,0	5,00	2,00
1060 uzun süre	$y=0,5 \cdot x+3,0$	4,60	6,0	3,0	2,00	5,00
1160	$y=0,5 \cdot x+3,0$	4,50	6,0	3,0	2,00	5,00
1200	$y=1,0 \cdot x+20,0$	12,5	20,0	20,0	1,00	10,00
İki kademe	$y=0,7 \cdot x+5,0$	6,05	7,1	5,0	1,42	7,04

4.2.7. Kristalizasyonun süreye bağlı gelişimi

Yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre kristalleşmenin malzeme özelliklerinde önemli değişimler yaptığı belirlenmiştir. Bu nedenle kristalizasyonda uzun süre ve kısa sürede (ani soğutma) kristallerin gelişiminin incelenmesi amacıyla örnekler önceki çalışmalara göre 24 ve 48 saat sinterleme ile belirli sıcaklıklarda bekletme yapılarak tepe sıcaklıkta malzemenin ani soğutulması sonucunda kristal gelişimleri ile yoğunluk ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır.

Bu aşamada yapılan çalışmalarda hazırlanan NT2 karışımlar 450 ve 750 °C’de iki farklı sinterleme sıcaklığında bekletme yapılarak, tepe sıcaklıkta örnekler fırından hızlı bir şekilde dışarı çıkarılmış ve amorf faz oluşumunun olup olmayacağı incelenmiştir. Diğer bir çalışmada ise daha önce 980 °C’de yarım saat bekletilerek sinterlenen örneklerle bu aşamada 980 °C sıcaklıkta 24 ve 48 saat uzun süreli sinterleme işlemi yapılmıştır. Bu çalışmaya uygun Nabertherm marka kamara fırın kullanılmıştır. Örnekler önceki çalışmalara benzer şekilde hazırlanarak tepe sıcaklığa

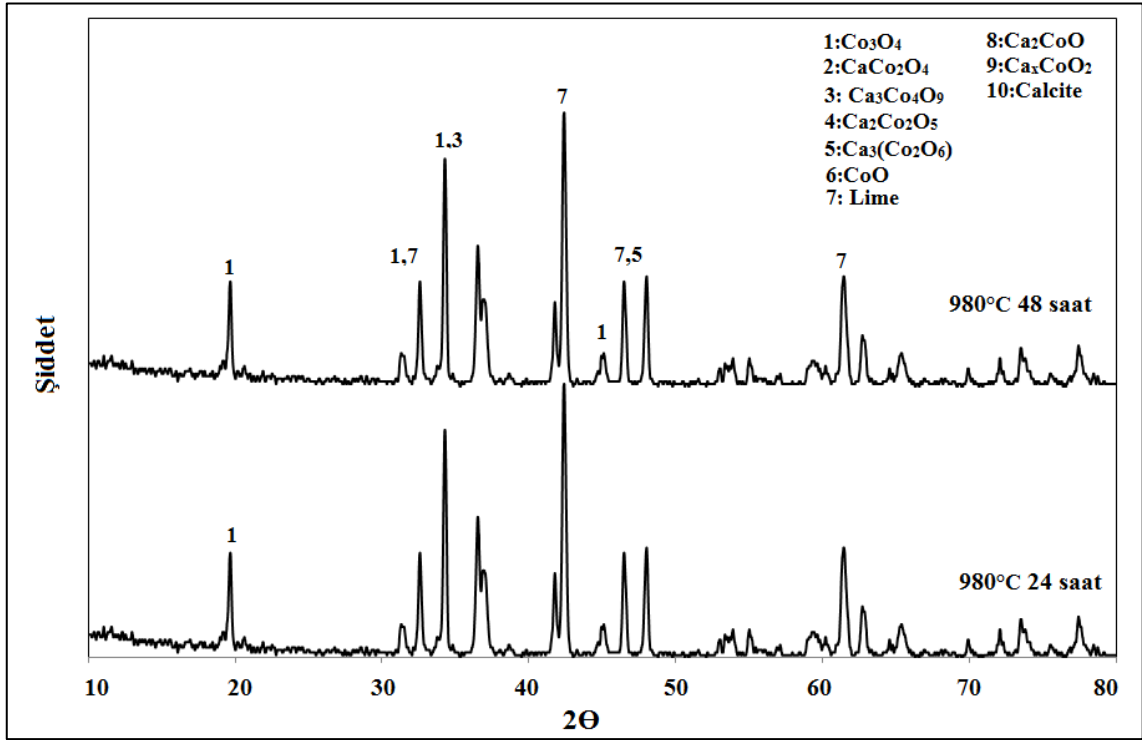
5°/dk'lık rejimle çıkılarak tepe sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiş ve ani olarak fırından çıkarılmıştır. Kısa süreli soğutma ve uzun süreli sinterleme yapılan örneklerin bulk yoğunluk değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir. Hızlı soğutma yapılan örneklerde yüksek sıcaklıktan ani soğutma yapılan örneğin yoğunluğunun daha düşük olduğu, süreye bağlı sinterlenen örneklerde ise süre artışıyla yoğunluğunda arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.20. NT2 karışımın süreye göre sinterlenen örneklerinin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (%)
450 °C hızlı soğutma	2,44	52,21
750 °C hızlı soğutma	2,18	46,65
980 °C 24 saat bekleme	2,77	59,27
980 °C 48 saat bekleme	3,16	67,52

Hızlı soğutma yapılan örneklerin yoğunluklarının düşük çıkması ve artan süreye bağlı olarak sinterleme işleminin yoğunluk artışında daha etkili olduğu belirlenmiş, bu nedenle de termoelektrik malzemelerde kullanılacak olan kristal yapının oluşumunda tavlama ve uzun süreli sinterlemelerin daha etkili olduğunu göstermiştir.

Schulz ve Töpfer, 2016 yılındaki çalışmalarında çift aşamalı sinterleme yaparak çalışırken, M. A. Madre vd. 2013'te sinterleme sürelerini değiştirerek malzeme üretimi yapmış ve nihai ürün özellikleri incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda çift aşamada ve belli sürelerde optimum değerler lede edildiği belirlenmiştir. Bu farklı sinterleme çalışmaları malzemenin termoelektrik performansının arttığını göstermiştir. NT2 serisi S. Demirel vd. (2015), D. Semidusky vd. (2012) ve M.A. Madre vd. (2015) vb. çalışmalarında 980°C sıcaklıkta sinterlenen malzemede termal değişimlerin olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmalara göre, NT2 karışımı 980 °C'de 24 saat ve 48 saat süreyle sinterlenmiş ve süreye bağlı gelişen fazların incelenmesi amacıyla XRD analizi yapılarak Şekil 4.112'de XRD paternleri verilmiştir. Süreye bağlı olarak sinterlenen örneklerde faz değişimi olmadığı ancak oluşan fazların pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerde Ca₃Co₄O₉, Ca₃Co₂O₆, Co₃O₄ ve CaO fazları olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.112. Süreye bağlı 980 °C’de sinterlenen örneklerin XRD paternleri.

Artan süre ile sinterlenen örneklerin faz gelişiminin daha iyi olduğu belirlenmiş ancak elektriksel özelliklerindeki aynı şekilde gelişip gelişmediğinin tespit edilmesi amacıyla örneklerin direnç değerleri iki farklı yöntemle ölçülmüştür. Bu ölçüm yöntemleri daha basit ve pratik olması nedeniyle tercih edilmiştir. Bunlardan birisi olan dörtlü prob ölçüm yönteminin temeli 1958 yılında L. J. Vander Pauw tarafından atılmıştır. İlk çalışmalarda hazırlanan düzeneğe oda sıcaklığında 4A akımla 8T alan altında ölçüm yapılmıştır. C. J. Liu vd. 2016’da $\text{CaMn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ yapısının sıcaklığa ve katkı oranına göre yaptıkları dörtlü prob analizlerinde 0,16 ila 0,07 $\Omega\cdot\text{cm}$ değerlerine ulaşmıştır. A. Bhaskar vd. 2013’te $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ yapılarında değişen sıcaklık ve katkı oranlarına bağlı direnç değerleri ~6-24 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ aralığında ölçülürken, A. Bhaskar 2014’te $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Yb}_x\text{O}_{9+\delta}$ çalışmalarında bu değerleri ~9-36 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ aralığında ölçmüştür. Bu çalışmalar stokiometrik farklılığın ve sıcaklığın direnç üzerindeki etkisini göstermektedir. Ölçümler sırasında kullanılan şekillendirilmiş ve sinterlenmiş örneklerin boyutları hesaba katılmıştır. Co^{3+} ve Co^{2+} oksidasyon durumlarındaki kobalt iyonları $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemenin elektronik yapısı içerisinde alıcı (akseptör) kobalt iyonları ve oksijen boşluklarının sahip olduğu alıcı verici (donor) durumları direnç değişimlerinin nedeni olarak düşünülmektedir. Farklı sürelerde sinterlenen örneklerin dörtlü prob analiziyle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21’de verilmiştir. Sinterleme yapılan örneklerin sinterlenmemiş örneğe göre direnç değerleri azalmıştır. 750 °C’de sinterlenen

örneğin direnç değerinin 450 °C’de sinterlenen örneğe göre daha düşük direnç değeri verdiği belirlenmiştir. Buda artan sıcaklıklarda hızlı soğutma yapılması halinde malzemenin göstereceği direncin daha az olacağını göstermektedir. 980 °C’de 24 saat sinterlenen örneklerin direnç değerinin daha yüksek olduğu ancak birim mesafede birim direnç değerinin daha düşük olduğu artan sinterleme süresi ile malzemenin direnç değerinin belirgin bir şekilde azaldığı ancak birim mesafede malzemenin göstereceği direncin arttığı tespit edilmiştir. Buna göre yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek hızlı soğutma veya artan sürelerde sinterleme yapılması malzemenin yük taşıyıcılara karşı göstereceği direncin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Malzemenin direnç değerlerine göre, tane-tane etkileşimi artışı sağlandığında yani sinterlemede yeterli sıcaklık uygulandığında malzemenin gösterdiği direnç değerinin azaldığı ve yük taşıyıcıların rahat hareket edebildiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.21. Farklı sürelerde sinterlenen NT2 örneklerin direnç değerleri.

Sıcaklık	Direnç R (ohm)	Voltaj/Akım V/I	Direnç (ohm.cm)	Sürülen Akım nA-mA
Ham	$1,09 \times 10^9$	$2,39 \times 10^8$	$5,431 \times 10^4$	50,0 nA
450 °C hızlı soğutma	$9,08 \times 10^7$	$2,00 \times 10^7$	$4,541 \times 10^3$	50,0 nA
750 °C hızlı soğutma	$3,79 \times 10^1$	$7,17 \times 10^0$	$1,895 \times 10^3$	0,5 mA
980 °C 24 saat bekleme	$8,03 \times 10^4$	$1,77 \times 10^4$	$4,014 \times 10^0$	0,4 mA
980 °C 48 saat bekleme	$8,66 \times 10^1$	$1,65 \times 10^1$	$4,332 \times 10^3$	0,2 mA

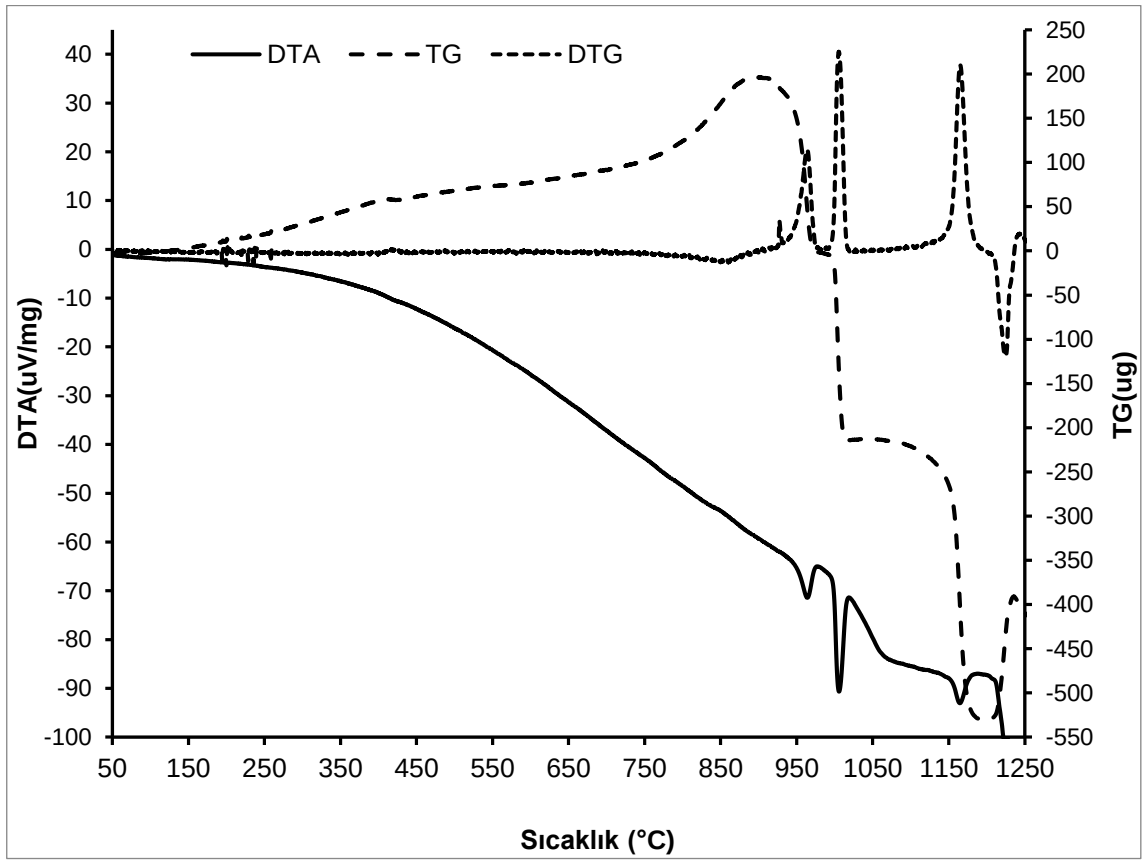
Dörtlü prob yöntemiyle ölçümü yapılan örneklerin direnç değerleri manuel olarak pelet yüzeyi ve kenarlarından ayrı ayrı multimetreyle’de ölçülmüş ve sinterlenen malzemelerde iletkenlik davranışının izotrop veya anizotrop olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Örneklerde bazılarının ölçüm değeri vermemesi nedeniyle sadece ölçülen ve direnç değerleri veren örneklerin dirençleri Çizelge 4.22’de verilmiştir. Ölçülen direnç değerleri en düşük 100 ohm ve en yüksek 500 ohm olarak ölçülmüştür. A. Bhaskar vd. 2013’te $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ yapılarında değişen sıcaklık ve katkı oranlarına bağlı olarak direnç değerlerini ~6-24 mΩ.cm aralığında belirledikleri ve bir diğer çalışmalarında A. Bhaskar 2014’te $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{Yb}_x\text{O}_{9+\delta}$ yapıları için ~9-36 mΩ.cm aralığında direnç değeri belirledikleri tespit edilmiştir. Peletlerin farklı yönlerde ölçülen direnç değerlerinde farklı direnç gösterdikleri belirlenmiş ve örneklerin anizotropik davranış gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle ani soğutma yapılan örneklerde yüksek sıcaklıkta sinterlenerek soğutulan örneklerin direnç değerleri daha düşük olmuştur. Süreye bağlı olarak sinterlenen örneklerde uzun süreli sinterlenen örneklerin yüzeylerinden yapılan direnç

ölçümleri benzer olmakta ancak yan yüzeylerde ölçülen değerler ise uzun süreli sinterlenen örneklerde daha düşük direnç değerleri vermektedir.

Çizelge 4.22. NT2 karışımının süreye bağlı sinterlenen örneklerinin direnç değerleri.

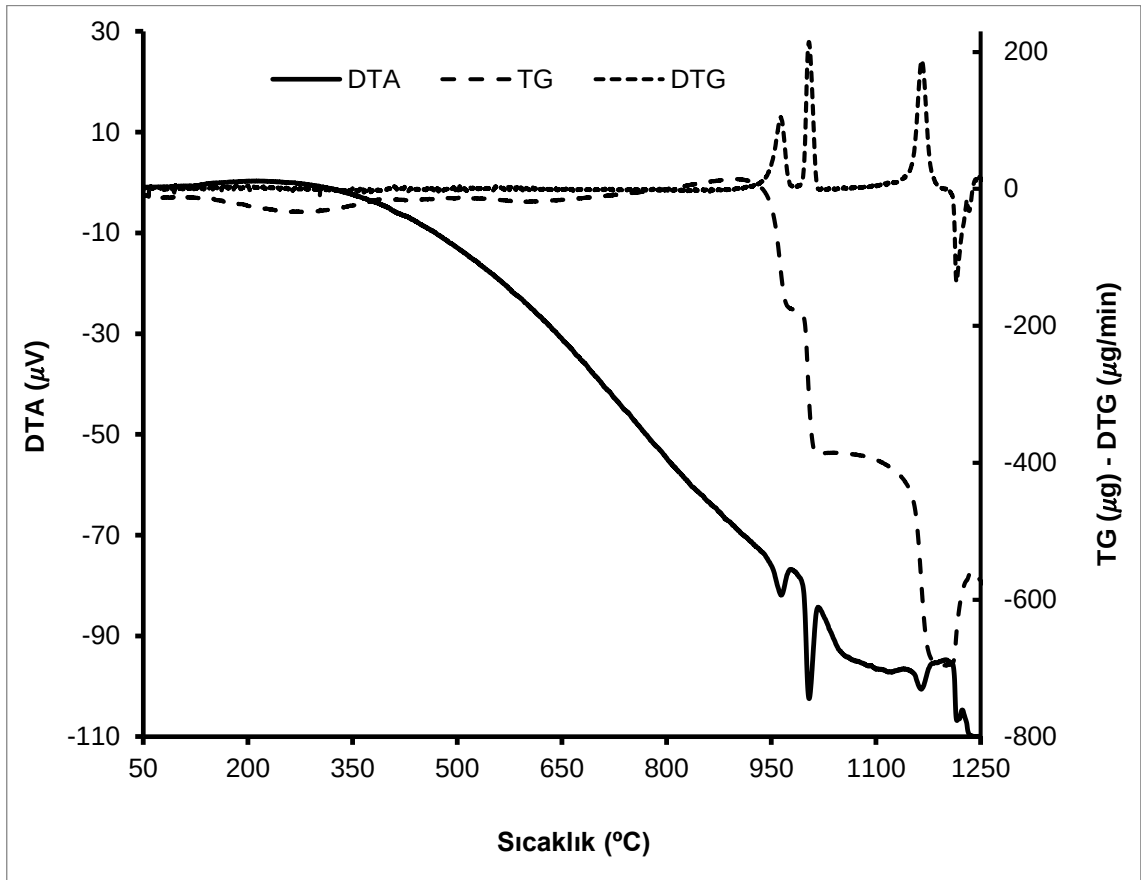
Sıcaklık	Direnç, R (ohm)	
	Düz yüzeyler arası	Yan yüzeyler arası
450 °C hızlı soğutma	250	100
750 °C hızlı soğutma	150	130
980 °C 24 saat beklemeli	500	200
980 °C 48 saat beklemeli	500	150

Farklı sürelerde sinterlenen örneklerin faz analizleri ve direnç değerleri ölçülerek elde edilen değerlere göre ikinci bir sinterleme veya tavlama yapılması gerektiği ancak tam olarak kaç derece sıcaklıkta ikinci ısıtılmanın yapılması gerektiğinin belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu amaçla 980 °C’de ve 1060 °C’de sinterlenmiş örneklerin termal analizleri yapılarak kristalleşme sıcaklığının belirlenmesi amaçlanmıştır. 980 °C’de sinterlenmiş örneğin DTA/TG eğrisi Şekil 4.113’te verilmiştir. Termal analiz sonuçlarında örneğin dört sıcaklık noktasında endotermik reaksiyon piki verdiği ve bu sıcaklık noktalarının 980 °C, 1000 °C, 1165 °C ve 1215 °C olduğu belirlenmiştir. TG eğrisinde 980 °C sıcaklığa karşılık gelen noktaya kadar örneğin ağırlığının artış gösterdiği bunda örneklerin oksidasyona uğradığı belirlenmiştir. Diğer endotermik pik noktalarında ise örneklerin ağırlık kaybına uğradığı bu noktada redüksiyon olduğu düşünülmektedir.



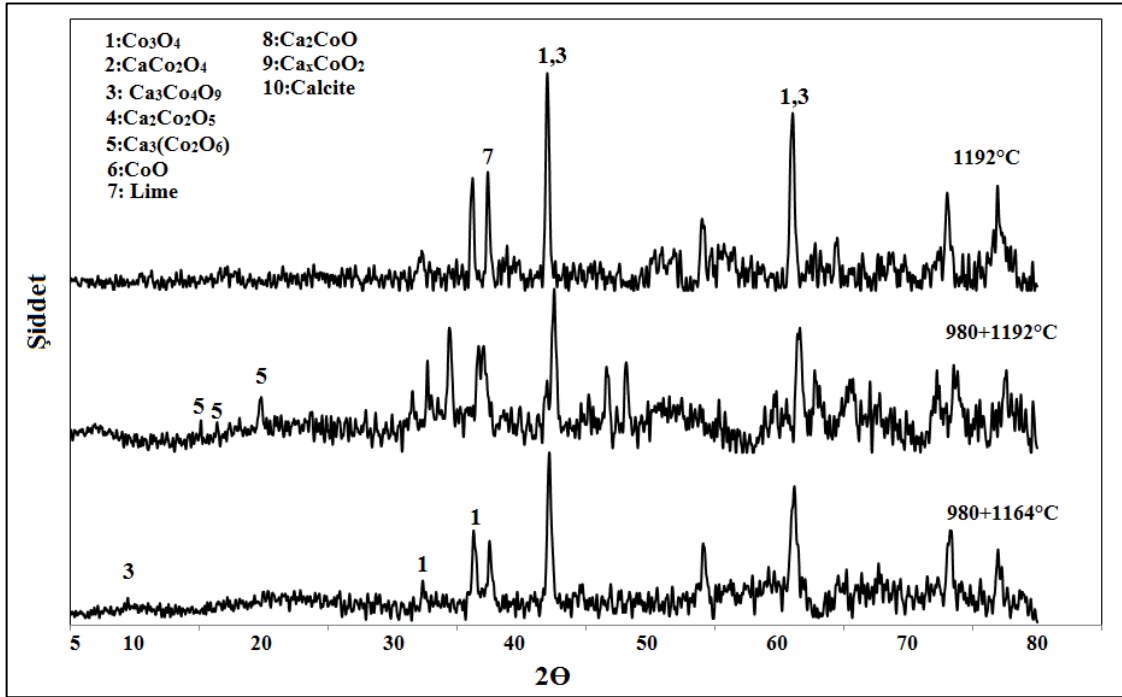
Şekil 4.113. NT2 980 °C’de sinterlenen örneğin TG-DTA analiz sonucu.

Diğer 1060 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin termal analizi yapıldığında (Şekil 4.114) diğer 980 °C’de sinterlenen örneklerin termal analiz sonuçlarına benzer sıcaklık noktalarında pikler verdiği belirlenmiştir. İki farklı sıcaklıkta sinterlenen örneklerin termal analizlerine göre örneklerin hala reaksiyonlarının devam ettiği ve sinterleme sürelerinin çok daha fazla sürelerde yapılması gerektiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.114. NT2 1060 °C’de sinterlenen örneğin TG-DTA analiz sonucu.

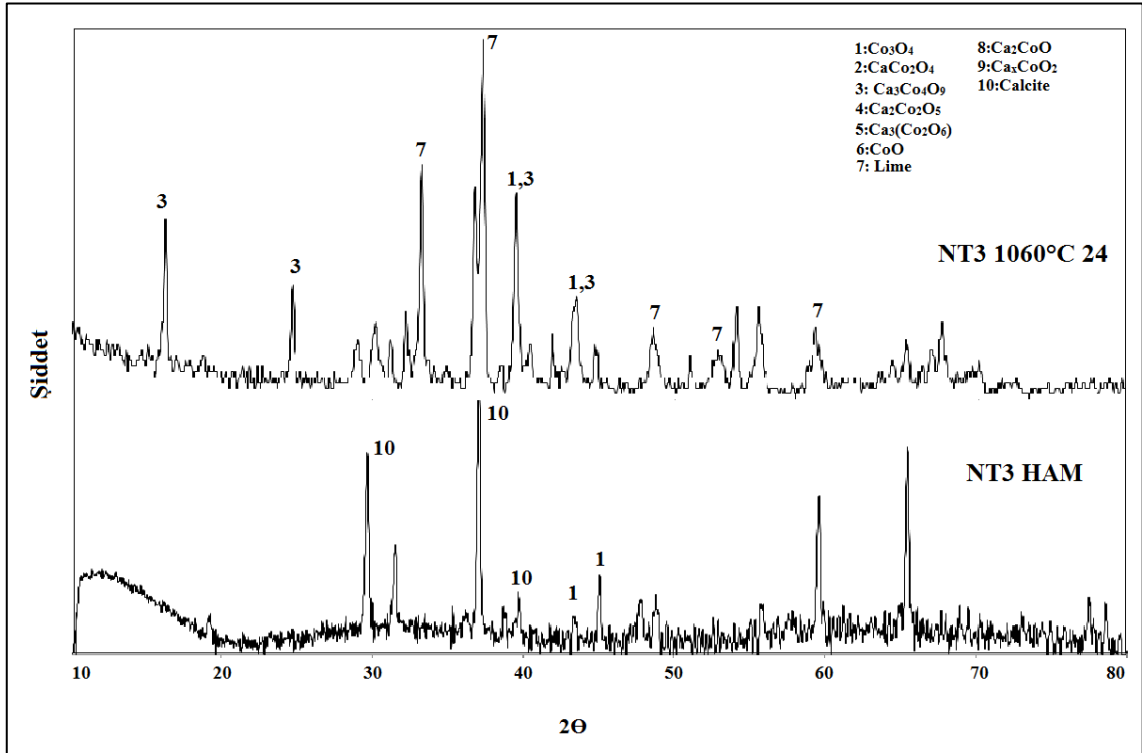
Termal analiz eğrilerinde belirlenen iki kritik sıcaklık noktasında örneklere tekrar ısıtma işlemi yapılarak bu örneklerde oluşan fazların belirlenmesi için XRD analizi yapılmış ve X-Ray difraktogramları Şekil 4.115’te verilmiştir. 980 °C sıcaklıkta sinterleme sonrası örneklere ikinci bir ısıtma işlemi yapılması ile 1164 °C’de ısıtma işlemi gören örneklerde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Co_3O_4 ve CaO fazlarının geliştiği ve 1192 °C’de ısıtma işlemi gören örneklerde ise $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Co_3O_4 ve CaO fazlarının oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.115. NT2 karışım 980 °C sinterleme ve ikinci ısıt işlem sonrası XRD paternleri.

4.3. Mikronaltı Boyutlu $\text{CaCO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ Kullanılarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Üretimi

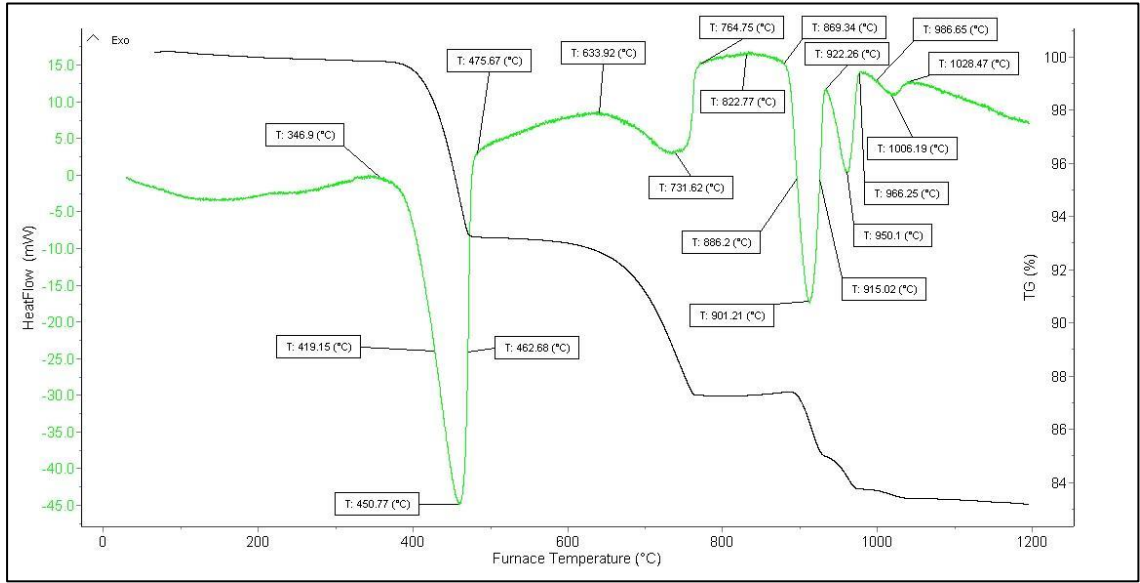
Bu aşamada daha önceki reçetede kullanılan % 99 saflıkta kobalt oksit ve porselen üretiminde kullanılan 10 mikron altı kalsit kullanılarak reçete hazırlanmıştır. Kalsitin kullanımında temel nedenler, sinterleme sırasında kalsitin bozularak CaO fazına dönüşümü ile kobalt ile reaksiyona girmesinde etkili olabileceği ve bir diğeri ise mikroyapı görüntülerinde kalsiyum taneciklerinin iri boyutlu olması durumunda kobalt tanecikleri ile oluşturacağı fazların gelişiminin incelenmesidir. Sinterleme işlemi 1060 °C sıcaklıkta 24 saat sürede yapılmıştır. Ancak bu seri örneklerin presleme esnasında şekil alma ile ilgili sorunlar yaşanmış ve sinterleme sonrası örneklerin daha önceki sinterlenen örneklere göre oluşan fazların daha az pik şiddetlerinde olduğu ve bazı fazların gelişemediği belirlenmiştir. Sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası örneklerin X-Ray difraktogramları Şekil 116'da verilmiştir. Gelişen fazların $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Co_3O_4 ve CaO olduğu belirlenmiştir. Faz analizlerine göre, bünyede reaksiyona girmeyen Co_3O_4 'ün çok yüksek şiddette olduğu ve saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün PDF 23-011'deki spesifik piklerinin tümünün net oluşmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.116. NT3 karışımının sinterleme öncesi ve sonrası örneklerinin XRD paternleri.

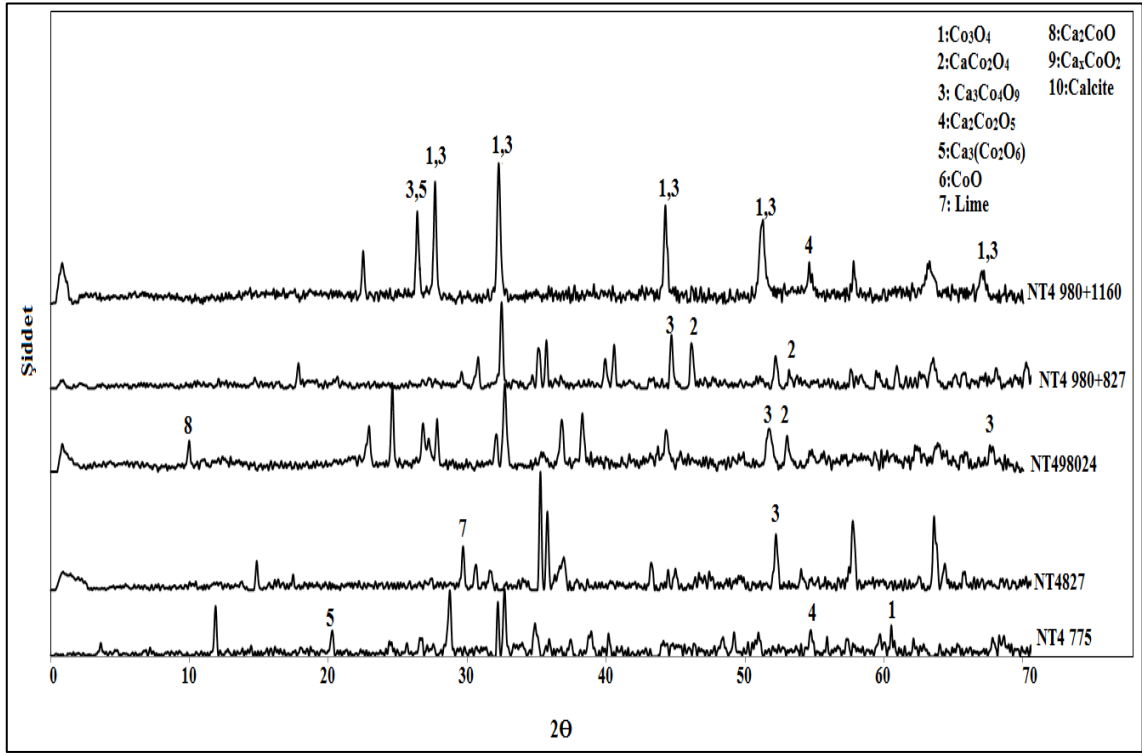
4.4. CaO-Co₃O₄ Karışımında Stokiyometrik Olmayan Ca₃Co₄O₉ Üretimi

İlk üç reçetede hesaplanan stokiyometri değiştirilerek Ca₃Co₄O₉'in faz oluşumunda değişiklik olup olmadığı gözlemlenmek istenmiştir. Daha önceki çalışmalarda görülen Co₃O₄ piki reçetede bu yapının her aşamada tamamen reaksiyona girmediğini göstermiştir. Bu nedenle Co₃O₄ oranı düşürülürken CaO oranı arttırılmıştır. Bu şekilde CaO ile Co₃O₄ yapısının reaksiyona girme oranı arttırılmaya çalışılmıştır (Sedmidubsky vd., 2012). Sinterleme sıcaklığı 980 °C ve 24 saat sürede sinterleme yapılmıştır. Sinterleme öncesi örnekler termal analiz yapılarak reaksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Termal analiz sonuçları Şekil 117'de verilmiştir. Termal analizinde örneklerin 450 °C sıcaklıkta endotermik reaksiyonla ağırlık kaybı CaO taneciklerinin OH bağlanmaları yaptığını göstermektedir. Özellikle sinterleme için dört farklı sıcaklıkta endotermik reaksiyon bölgeleri olduğu ve iki kademedeki ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.117. NT4 karışımının TG-DTA analiz sonucu.

Sinterlenen örneklerin ve daha sonrasında tekrar ısıtılma işlemi yapılan örneklerin X-ray difraktogramları Şekil 118’de verilmiştir. İki farklı sinterleme sıcaklığında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının geliştiği ve bu fazın geliştiği sıcaklıkların 980 °C ve 1160 °C sıcaklıklarda olduğu belirlenmiştir. Diğer farklı sıcaklıklarda ikinci ısıtılma işlemi yapılan örneklerde ise $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Co_3O_4 , Calcite, Ca_2CoO_3 , CaCo_2O_4 ve CaO fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.118. NT4 karışımının sinterleme sonrası örneklerinin XRD paternleri.

980°C sıcaklıkta sinterlenen ve tekrar ikinci ısıl işleme tabi tutulan örneklerin ve termal analizle belirlenen sıcaklıklarda ssinterlenen örneklerin bulk yoğunluk değerleri Çizelge 23'te verilmiştir. En yüksek yoğunluk değerinin 1164°C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde ~% 98 değerinde olduğu belirlenmiştir. En düşük yoğunluk değerinin ise 775°C sıcaklıkta ~% 43 değerinde olmuştur.

Çizelge 4.23. NT4 karışımının süreye ve sıcaklığa göre sinterlenen örneklerinin yoğunluk değerleri.

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (%)
NT4 775	2,01	42,97
NT4 980+827	2,93	62,56
NT4 827	2,06	43,99
NT4 980+1160	4,12	88,12
NT4 980	3,08	65,73
	3,07	65,58
NT4 980+1192	4,68	100
NT4 980+970	2,98	63,67
NT4 980+1164	4,59	98

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Nano boyutta karışımın termal davranışının sürekli bir endotermik reaksiyon davranışı eğiliminde olduğu DTA eğrisinin 1100 °C sıcaklığa kadar gösterdiği aşağı yönlü eğimle belirlenmiştir.

Nano boyutta hazırlanan karışımın termal davranışlarında 800, 900, 945 ve 1000 °C’lerde endotermik reaksiyon oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu sıcaklık aralıklarında eğrinin ekzotermik yukarı yönlü oluşumu meydana gelen fazların ve dönüşümlerin ısıya ihtiyaç duyduğunu göstermiştir. Nano boyutlu karışımın 250-700 °C sıcaklıklar arasında % 2,40 oranında ağırlık kazandığı bunun ise oksidasyon reaksiyonu sonucu oluştuğu belirlenmiştir.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının 830 °C’de gelişerek, 950 °C’de maksimum pik şiddetine ulaştığı, daha sonra 965 °C’de azalarak 1025 °C’de bozduğu belirlenmiştir. Buna göre üretilmek istenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının 830 °C ve 965 °C sıcaklık aralıklarında sinterleme ile veya maksimum pik şiddetinin olduğu 950 °C sıcaklıkta uzun süre sinterleme yapılarak üretilebileceği belirlenmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının istikrarlı olarak kalabildiği sıcaklık aralığının 135 °C olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca faz oluşumlarında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı ile birlikte CaCo_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, Ca_2CoO_3 , Ca_xCoO_2 ve $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazlarının da belirli oranlarda sıcaklığa bağlı olarak geliştiği tespit edilmiştir. 1025 °C sonrası artan sıcaklıkla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının bozularak bünyede $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazının artış gösterdiği ve Co_3O_4 fazı ile CaO fazlarının ise tekrar oluştuğu belirlenmiştir.

Nano boyutlu karışıma kıyasla daha iri boyutlu olarak hazırlanan karışımın yaklaşık 840 °C’de büzülmeye başladığı ve yaklaşık 1400 °C sıcaklıkta büzülme hareketinin tamamlandığı yani sinterleme davranışının sıfır olduğu belirlenmiştir.

İri boyutlu hazırlanan örneklerin termal davranışlarında genel DTA eğrisinin endotermik reaksiyon eğiliminde olduğu, 5 farklı sıcaklık noktası olan 450, 740, 900, 948, 1028 °C sıcaklıklarda endotermik reaksiyon oluştuğu ve 877, 925, 971, 1055 °C ve 1304 °C sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyon eğilimi olduğu belirlenmiştir.

İri boyutlu karışımın sıcaklığa bağlı olarak faz gelişimleri ise, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının 980 °C ve 1060 °C sıcaklıklar arasında kararlı olduğu ve sinterleme sıcaklık aralığının yaklaşık 80 °C olduğu belirlenmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı ile beraber CaCo_2O_4 ve $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ fazlarının oluşum gösterdiği ve artan sıcaklığa bağlı olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazının artış göstererek tekrar CaO ve Co_3O_4 fazlarının da beraberinde pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir.

İri boyutlu örneklerin sinterleme sonrası karşılaştırmalı yoğunluklarının 980 °C sonrasında artmaya başladığı 1160 °C sıcaklık sonrasında ise belirgin bir yoğunluk artışı olduğu belirlenmiştir. 1200 °C sıcaklıkta karşılaştırmalı yoğunluk değerinin yaklaşık % 90 olduğu bu sıcaklıkta sinterleme süresinin artışıyla % 91 yoğunluk değerine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Süreye bağlı sinterlenen örneklerde uzun süreli örneklerin yoğunluğunun daha yüksek olduğu ancak çok fazla oranda artış göstermediği bunda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının çok daha uzun sürelerde sinterlenmesi gerektiğini göstermiştir.

Farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin içerisinde 750°C-1060°C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde ve özellikle 1060 °C’de uzun ve kısa süreli sinterlenmede belirgin olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişim gösterdiği belirlenmiştir. Buna göre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişiminde tepe noktada 24 saatlik bekletmeli sıcaklık rejimi uygulanmasının etkili olacağı tespit edilmiştir.

Sıcaklığa bağlı olarak mikroyapının gelişiminde 1020 °C sıcaklık altındaki örneklerde çizgisel ve çubuksu fiber şekilli oluşumların olduğu ve bunların kalınlıklarının ~5-20 mikrometre aralığında uzunluklarının ise ~5 mm’ye kadar olduğu belirlenmiştir.

750 °C sonrası çubuksu ve plaka şekilli kristallerin oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla 980 °C de tanelerin birleşme ve boyun vermeye başladığı 1020 °C de bu tanelerin birleşerek belirli yönlerde yönelmelerle çizgisel ve fiber şekilli dizilim gösterdiği tespit edilmiştir. 1060 °C sonrasında ise bu tanelerin belirli bir uzunlukta dizilimle yuvarlak şekilde oluşum göstererek ortalarında yuvarlak bir boşluk bırakarak halka halini aldıkları görülmüştür.

1060 °C sonrasında 1160 °C sıcaklıkta tabakalı taneciklerin halka şeklinde oluşumlarını tamamladıkları ve diğer tanelerinde gül şeklinde tabakalı tanelerin gül yaprakları olarak birleştiği tespit edilmiştir. 1200 °C’de ise gül şeklinde oluşum ile beraber tanelerin büyüme göstermeye başladığı ve iri tanelerin yoğunlaştığı belirlenmiştir.

Mikroyapısal değişimlerde özellikle iki kademeli sinterleme yapılan örneklerde tanelerin büyüyerek 2-6 µm uzunluğa ulaştığı ve altıgen şeklinde ve hilal şeklinde oluşum gösterdiği belirlenmiştir.

İriboyutlu örneklerin ısı kapasitelerinin sıcaklığa bağlı olarak belirli sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir. Bu sıcaklıkların 200-500 °C, 700-800 °C, 900-980 °C ve 1025-1050 °C aralıklarında ısı kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.

Yük altında termal davranışlarında ise sıcaklık değişiminin çok fazla olmadığı ve 800 °C sonrasında küçülmenin başladığı, 950 °C sıcaklıkta bir hacimsel değişim yaparak tekrar artan sıcaklıkla küçülmenin devam ettiği belirlenmiştir.

Termal iletkenli ve termal difüzyivite değerlerinin düşük sıcaklıklarda sinterlenen 450 °C'de sinterlenen örneklerde 30-100 °C, 200-450 °C ve 500-700 °C sıcaklıklar arasında iletkenlik ve difüzyivite değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklıkları ile iletkenlik değerlerinin artış eğiliminin 100-450 °C ve 500-700 °C de iki sıcaklık aralığında ve daha yüksek sıcaklıklarda tek sıcaklık aralığı 100-700 °C aralıkta olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir.

UV-VIS ölçümlerinde 1160 °C sıcaklığa kadar sinterlenen örneklerin 350nm sonrası UV dalga boyunda absorplanmakta 1200 °C'de ve iki kademeli sinterlenen örneklerde 370nm dalga boyuna kadar absorplama yaparak 20 nm daha fazla ışık dalgaboyunun emildiği belirlenmiştir. Enerji band aralığının örneklerde 2,2 eV ile 2,4 eV aralığında olduğu belirlenmiştir.

Termoelektrik özelliklerde ise 450 °C'de özdirenç değerlerinin 230 °C sıcaklığa kadar iletimi olduğu ve Seebeck değerlerinin azaldığı, 750 °C'de sinterlenen örneklerde ise 700 °C sıcaklık sonrası özdirencin azaldığı, Seebeck değerleriyle güç faktörünün 200 °C sıcaklık sonrasında artış gösterdiği belirlenmiştir.

1020 °C de sinterlenen örneklerin özdirenç değerleri artan sıcaklıkla sıfır direnç değerine gitmekte ve 700 °C sonrası sıfır özdirenç görülmektedir. Bu direnç değerlerine göre ise Seebeck değerlerinin 300 °C'ye kadar artış gösterdiği ve bu sıcaklık sonrasında 800°C sıcaklığa kadar çok az azalan bir şekilde değerler verdiği belirlenmiştir.

1060 °C'de sinterlenmiş örneklerde 200-700 °C sıcaklıklar arasında özdirenç değerlerinin belirli bir aralıkta yatay değerlerde olduğu ve Seebeck ile güç faktörü değerlerinde 250 °C sıcaklık sonrasında çok fazla değişim göstermeksizin yatay bir eğri verdiği tespit edilmiştir.

1160 °C de sinterlenen örneklerin ise özdirenç, Seebeck ve güç faktörü değerlerinin 450 °C sıcaklığa kadar azaldığı ve bu sıcaklık sonrası değerlerin çok fazla değişmeksizin 800 °C'ye kadar yatay eğri oluşturduğu belirlenmiştir.

İki kademeli sinterlenen örneklerde ise artan sıcaklığa bağlı olarak özdirenç değerlerinin azaldığı ve Seebeck değerlerinin arttığı, güç faktörü değerinin ise 650 °C sıcaklığa kadar yatay eğri oluşurken bu sıcaklık sonrasında bir artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin termoelektrik özellikler yönünden artan sıcaklıkla özdirenç değerlerinin 750-1020 °C sıcaklıkta ve 1160 °C üzerinde sıcaklıkta sinterlenen

örneklerde yüksek olduğu, Seebeck değerlerinin ise en iyi olduğu örneklerin 750-1060 °C ve 1160 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde elde edildiği belirlenmiştir. Güç faktörü değerlerinde ise 1020-1160 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerin en yüksek güç direnci verdiği tespit edilmiştir.

Sinterlenen örneklerin manyetik özelliklerinin paramanyetik olduğu belirlenmiştir. En yüksek manyetiklenme (moment) değerlerinin 980 °C de sinterlenen örneklerle 1060 °C sıcaklıkta ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde olduğu belirlenmiştir. 1060 °C sıcaklıkta uzun süre sinterlenen örneklerde manyetikliğin kısa süreli sinterlenen örneklere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Birim manyetik alan uygulandığında en yüksek birim manyetiklenmenin 980-1020 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerde olduğu belirlenmiştir.

Kristalizasyon çalışmalarında belirli bir sıcaklıkta sinterleme ve ani soğutma yapılmasının çok fazla kristal oluşumunda etkili olmadığı, ancak yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek ani soğutulan örneklerin direnç değerlerinin daha düşük olduğu yani iletkenliğin arttığı belirlenmiştir. İletkenlik davranışının sinterlenen malzemelerde izotrop olmadığı daha çok anizotrop olduğu yani malzemenin yönüne bağlı olarak farklı iletkenlik değerleri gösterdiği tespit edilmiştir.

980°C ve 1060 °C sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin kristalizasyon reaksiyonunun devam edip etmediğini belirlemek amacıyla yapılan termal analizlerde 800-900 °C sıcaklıklar arasında ağırlık artışı olduğu bununla oksidasyon reaksiyonu ile kristallerin gelişmeye devam ettiğini göstermiştir. Bu sıcaklık noktasında DTA eğrisinin endotermik reaksiyon davranışında olmasının ise kristallerin oluşum sırasında enerji ihtiyacı olduğunu ve aynı zamanda oksijenle daha fazla reaksiyon yapabilme isteklerinin bulunduğunu göstermiştir. Örneklerin genel DTA eğrilerinin aşağı yönlü olmasının artan sıcaklıkla sürekli ısı ihtiyacı duyduğunu ve üç sıcaklık noktasında 960, 1004 °C ve 1150 °C sıcaklıklarda yapısal değişimi göstermesi nedeniyle daha fazla ısı enerjisi aldığı ve endotermik reaksiyon gösterdiği belirlenmiştir.

Stokiometrik sapma yapılar hazırlanan karışımlarda ise 900, 950 ve 1006 °C sıcaklıklarda endotermik reaksiyon oluştuğu ve genel DTA eğrisinin yukarı yönlü yani ekzotermik eğilimli oluştuğu belirlenmiştir. Stokiometrik sapma yapılan örneklerin sinterleme sonrası tekrar çekilen termal analizlerinde örneklerin yukarı yönlü eğri vererek ekzotermik olma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Buda stokiometrik sapmaların termal davranışlarda belirgin değişim yaptığını göstermektedir.

Tabakalı kobaltit yapılarında kristal yapıdaki değişimlerin nihai özellikleri etkilediği ve yarıiletken mekanizmalarında Co iyonlarının elektron alıp verme eğiliminin elektronik yapıyı etkilediği düşünülmektedir. Literatürde termal analizlerle malzemede meydana gelen değişimlerin ölçüldüğü ilgili çalışmalar bulunmasına rağmen sinterlenen örnekler üzerine ikincil termal analiz uygulamaları bulunmamaktadır. Bu çalışmada sinterlenen örneklerdeki reaksiyonel durumlar gözlemlenmiş ve faz oluşumundaki etkileri incelenmiştir. Bu açıdan ayrıntılı ve yol gösterici örneklerin elde edildiği analiz sonuçlarından sağlanan veriler üzerinde incelenebilmektedir.

Stokiyometrik sapma yapıldığında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının en iyi oluştuğu sinterleme sıcaklıklarının 775 °C ve 980 °C sıcaklıklarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin yoğunluklarında en düşük ~% 43-44 ile 775 °C ve 827 °C’de sinterlenen örneklerde karşılaştırmalı yoğunluk değeri elde edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluğun ise 980 °C’de sinterleme ve tekrar 1164 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi yapılmışla % 98 relatif yoğunluğun elde edildiği görülmüştür.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının nanoboyutlu hazırlanan karışımlarda oluşum sıcaklığının 830 °C iriboyutlu örneklerde ise 150 °C daha fazla sıcaklıkta 980 °C’de gelişmeye başladığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kristallerinin kararlı kalabilme sıcaklık aralıklarının ise nanoboyutlu karışımda 135 °C, diğer iriboyutta hazırlana karışımda ise 80 °C olduğu bununda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşumunda kullanılan hammaddelerin tane boyutlarının etkili olduğunu ve yaklaşık olarak 150 °C sıcaklık farkı olduğu ayrıca kararlı kalabilme sıcaklık aralığının ise küçük boyutlu örneklerde daha fazla olduğu boyut farkına göre kararlı kalabilme sıcaklık farkının 55 °C olduğu tespit edilmiştir. Buda göstermiştir ki $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının oluşumunda ve kararlı kalabilmesinde tane boyutunun önemli bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. İri boyutta hazırlana örneklerin küçük taneli olanlara göre bir avantajının ise bozuşma sıcaklığının daha yüksek olması ve bu bozuşma sıcaklığının iri boyutlu hazırlanan örneklerde küçük taneli hazırlananlara göre 35 °C daha yüksek olması olarak tespit edilmiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişiminde uzun süreli sinterleme yapılması gerektiği ya da kademeli sinterlemeninde uygun olabileceği belirlenmiştir. Sinterlenen örneklerin 350 nm üzeri dalga boyunu absorbladığı ve enerji band aralığının 2,2 eV ile 2,4 eV aralığında olduğu belirlenmiştir. Termoelektrik malzeme olarak örneklerin 350 nm elektromanyetik dalga boyundaki enerjiyi tutabileceği ve çalışması için gereken enerjinin 2,2 eV enerji band değerinden yüksek değerlerde verimli olabileceği tespit edilmiştir. Termoelektrik verimleri ise 750-1060 °C sıcaklıklar arasında sinterlenen örneklerde ve 1200 °C üzerinde sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde olacağı bu nedenle örneklerin bu aralıklarda sinteleme ve tane boyutu daha küçük hazırlandığında daha etkili termoelektrik verim

alınabileceği ortaya koyulmuştur. Ayrıca üretilen termoelektrik malzemenin manyetik alan altında çalıştırılması veya manyetik malzeme olarak kullanılması durumunda paramanyetik davranış gösterdiği artan sıcaklıkta sinterleme ile diamanyetikliğe dönme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Manyetik hassasiyet olarak ise birim manyetik alanda yüksek dipol moment davranışı gösteren örneklerin 980-1020 °C sıcaklıklar arasında ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edileceği ortaya koyulmuştur. Kristalizasyon çalışmalarında ani soğutma veya stokiometrik sapmaların etkili olmadığı daha çok etkili olan parametrenin çok uzun sürelerde sinterleme yapılması ile termoelektrik özelliklerde etkili değişim olduğu ayrıca örneklerin anizotrop davranış gösterdiği ortaya koyulmuştur.

Tüm sonuçlar ele alındığında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yapısında elde edilen malzemelerin ZT değerleri ölçülebilen örneklerde kullanılan malzemeler gözönüne alındığında ~1 değerlerini sağlaması ve geniş sıcaklık aralığında çalışılabilir olması bu tür çalışmalar için doğru bir yöntem izlendiğini göstermektedir.

ÖNERİLER

- Belirli tane boyut aralıklarında hammaddeler kullanılarak, en iyi termoelektrik özelliklerin gelişim gösterdiği boyut aralığının tespit edilmesi gerekmektedir.
- Sinterlemede 1200 °C sıcaklıklar üzerinde sinterlemeler yapılarak yüksek karşılaştırmalı yoğunluktaki malzemenin termoelektrik özellikleri araştırılmalıdır.
- Sinterleme işlemlerinde kademeli sinterlemede farklı sıcaklık aralıkları deneme yapılarak termoelektrik davranışları araştırılmalıdır.
- Yüksek oranda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı içeren örneklerin manyetik alan altında termoelektrik verimlilikleri araştırılmalıdır.
- Çok uzun sürelerde yaklaşık 2-3 gün sinterleme yapılarak kristallerin oluşum ve gelişimleri araştırılmalı ve tam olarak tüm kristallerin oluşumunda gerekli olan sürenin belirlenmesi için kinetik çalışmaları yapılmalıdır.
- Yüksek yoğunlukta üretilen malzemenin manyetik davranışları araştırılarak termoelektrik verimleri ile ilişkilendirilmesi araştırılmalıdır.
- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının gelişiminde mineralizatör atomların etkisi ve bu katkılanmış atomların termoelektrik özelliklere ve manyetik özelliklere etkileri araştırılmalıdır.
- Sıcaklığa bağlı olarak gelişen fazların oranları hesaplanarak, kristal yapıların sıcaklığa bağlı kafes parametrelerinin değişimleri ile termoelektrik özellikleri arasındaki ilişki araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Agilandeswari, K., Kumar, A. R., (2015), Investigation of magnetic, optical and electrical properties of $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14}$ synthesized by molten flux method, *Journal of Rare Earths*, 33.12, 1341–47.

Agilandeswari, K., Kumar, A. R., (2014), Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol–gel combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 364, 117–124.

Agilandeswari, K., Saral A. M., Kumar, A. R., (2015), Magnetic, Optical, Microscopic and Electrical Behavior of $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Co}_2\text{O}_5$ Prepared by a Molten Flux Method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34, 205–13.

Alam, H., Ramakrishna, S., (2013), A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials, *Nano Energy* 2, 190–212.

Altenkirch, E., (1911), *Physikalische Zeitschrift* 10, 560–580; *Physikalische Zeitschrift* 12, 920.

Altin, S. , Aksan, M.A., Bayri, A., (2014), High Temperature Spin State Transitions in Misfit-Layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 40–44.

Anwar, S., Gowthamaraju, S., Mishra, B.K., Singh, S.K., Shahid, A., (2015), Spray pyrolysis deposited tin selenide thin films for thermoelectric applications”, *Mater. Chem. Phys.* 153, 236–242.

Aydoğan, Ş., (2011), Katıhal fizik, Nobel yayınları.

Bagheri-Mohagheghi, M. M., vd., (2009), Fe-doped SnO_2 transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties, *Solid State Sci.* 11, 233–239.

Baran, J. D., vd., (2015), Tuning Thermoelectric Properties of Misfit Layered Cobaltites by Chemically Induced Strain, *Journal of Physical Chemistry C*, 119.38, 21818–27

Bell, L., (2008), Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321, s.1457.

Bhaskar, A., Huang Y.C., ve Liu, C. J., (2013), Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$), *Solid State Communications*, 168, 24–27.

Bhaskar, A., Huang Y.C., ve Liu, C. J., (2014), Improvement on the Low-Temperature Thermoelectric Characteristics of $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.10$), *Ceramics International*, 40, 5937–43.

Bhaskar, A., Yang, Z. R., Liu, C. J., (2015), High Temperature Thermoelectric Properties of Co-Doped $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_{3.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$)’, *Ceramics International*, 41.9, 10456–60.

Bhattacharya, S., vd., (2008), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 085414.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., Dravid, V. P., Kanatzidis, M. G., (2012), High-performance bulk thermoelectrics with all scale hierarchial architectures, Nature 489, 414-418.

Boyle, C., vd., (2016), Journal of the European Ceramic Society Grain Boundary Segregation and Thermoelectric Performance Enhancement of Bismuth Doped Calcium Cobaltite, 36, 601–7.

BP (2016) Dünya İst. Raporu.

Cafer, T., (2000), Katıhal elektronigi, YTÜ Vakfı Yayınları, İstanbul.

Callister, D. W., Retwisch, G. D., (2012), Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc, Utah (USA).

Cao, J., Liu, H., Xie, J., Cao, G. ve Zhao, X., (2010), Effect of K-doping on the Electrochemical Performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Anode for Li-ion Batteries, J. Mater. Sci. Technol., 26, 669–672.

Carvillo, P., Chen, Y., Boyle, C., Barnes, P.N. ve Song, X., 2015, Thermoelectric Performance Enhancement of Calcium Cobaltite through Barium Grain Boundary Segregation, Inorg. Chem., 54, 9027–9032 .

Chen, S., Ren, Z., (2013), Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, Mater. Today, 16, 387–395.

Constantinescu, G., vd., (2015), Improvement of Thermoelectric Properties in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics by Ba Doping, Journal of Materials Science Materials in Electronics, 26(6).

Constantinescu, G., vd., (2015), Thermoelectric Properties in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ Ceramics', Advances in Applied Ceramics, 114.6, 303–8.

Coskun, N. D., Uz, V., Issı, A., Genc, S., Cakı, M., (2017), Effects of cooling interval and MnO_2 , TiO_2 , CdO , NiO additions on spheluritic willemite crystals, Journal of crystal growth.

Çınar, E., (2013), Elektro-eğirme yöntemiyle bor katkılı oksit, (M= Sr, Ca, Ba) termoelektrik nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Selçuk Üniversitesi FBE.

Dai, D., vd., (2013), Suppressed spin-density-wave transition and enhanced electrical conductivity in chlorine doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-x}\text{Cl}_x$ ceramics, J. Alloys Compd. 556, 228–233.

Dehkordi, A. M., Zebarjadi, M., He, J., ve Tritt, T. M., (2015), Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials, Mater. Sci. Eng. R Reports, 97, 1–22.

Delorme F., vd., (2012), Synthesis of Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics with High ZT Values from a CoII CoIII -Layered Double Hydroxide Precursor, Materials Research Bulletin, 47.11, 3287–91.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Delorme, F. , vd., (2011), Effect of Ca Substitution by Sr on the Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 509.5 , 2311–15.
- Delorme, F., vd., (2015), Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$ Composites, *Ceramics International*, 41.8, 10038–43.
- Demirel, S., (2013), Sb ve B katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiğinin termoelektrik özelliklerinin incelenmesi, İnönü FBE fizik anabilim dalı yüksek lisans tezi.
- Derun, E. M., (2005), Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 İçerikli bileşiklerin termoelektrik, yapısal ve mikro yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yıldız teknik üniversitesi, FBE, Doktora Tezi, İstanbul.
- Diez, J. C., vd., (2013), Enhancement of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Properties by Cr for Co Substitution, *Ceramics International*, 39.6, 6051–56.
- Dikwa J., vd., (2014). Influence of Thermal Cycles on Thermoelectric Uni-Leg Modules Made of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 / \text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ Oxides, *Journal of Taibah University for Science*, 8.4, 385–93.
- Dresselhaus, M. S., vd. (2007), New directions for low-dimensional thermoelectric materials, *Adv. Mater.*, 19, 1043–1053
- Egli, P. H., (1960), Thermoelectricity, Wiley, New York.
- Erdoğan, M., (2002), Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, 3. Baskıdan Çeviri, (Donald R. Askeland), Nobel yayın dağıtım.
- Fergus, J. W., (2012), Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 525–540.
- Fitriani, R. O., vd., (2016), A Review on Nanostructures of High-Temperature Thermoelectric Materials for Waste Heat Recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64, 635–59.
- Funahashi, R., vd., (2000), An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air, *J. J. Appl. Phys.*, 39.11, L1127.
- Funahashi, R., Masahiro, S., (2002), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ whiskers with high thermoelectric figure of merit. *Applied Physics Letters S.*, 81, 8.
- Gasman, L., (2006), Nanotechnology Applications and Markets, Artech house inc.
- Ge, Z. H., Zhao, L. D., Wu, D., Liu, X., Zhang, B. P., Li, J. F., He, J., (2015), Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials, *Mater. Today*, 1-13.
- Goldsmid, H. J., (2009), Introduction to Thermoelectricity, Springer Publications, DOI 10.1007/978-3-642-00716-3.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Goldsmid, H. J., Douglas, R. W., (1954), The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, British J. Appl. Phys., 5, 386.

Gonzalez, M. M., Calero O. C., ve Chao, P., (2013), Nanoengineering Thermoelectrics for 21st Century: Energy Harvesting and Other Trends in the Field, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 24.

Güneş, M., ve Özenbaş, M., (2015), Effect of Grain Size and Porosity on Phonon Scattering Enhancement of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Journal of Alloys and Compounds, 626, 360–67.

Güngör, T., ve Adriaenssens, G. J., (2015), Alttaş sıcaklığının expanding thermal plazma yöntemi ile elde edilen a-Si:H filmlerin optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi MAKUFEBED (2011) 3: 40-49.

Harizanova, S.G., vd., (2015), Improving the Thermoelectric Efficiency of Co Based Ceramics, Materials Today: Proceedings, 2.8 , 4256–61.

He, W., vd., (2015), Recent Development and Application of Thermoelectric Generator and Cooler, Applied Energy, 143, 1–25..

Heikes, R. R., ve Ur, R. W., (1961), Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience Publishers.

Hsieh, C.C., vd., (2015), Fabrication and Thermoelectric Properties, 41, 12303–9.

http://arge.erdogan.edu.tr/merlab/?page_id=265

<http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.Yariletkenler.pdf>

<http://planetary-science.org/mars-research/mars-landings/curiosity/>

<http://slideplayer.com/slide/4784157/>

<http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/sustainability.html>

http://www.bayar.edu.tr/besergil/5_yari_iletkenler.pdf

<http://www.ecouterre.com/u-k-military-developing-solar-powered-uniforms-that-generate-electricity/>

<http://www.energycentral.com/c/gn/waste-heat-sleeping-giant-all-energy>

<http://www.greencarcongress.com/2011/08/bmwthermal-20110830.html>

<http://www.mcbroom.biz/forum/read.php?2,31116,31116>

http://www.sae.org/events/training/symposia/esvp/presentations/2011/john_fairbanks.pdf

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

<http://www.slideshare.net/sushmithapriyadarshini9/thermoelectricity-43790298>

<http://www.theautochannel.com/news/2007/10/03/065429.html>,

<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/sustainability.html>

<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/sustainability.html>

<http://www.worldnuclear.org/informationlibrary/currentandfuturegeneration/worldenergyneedsandnuclearpower.aspx>

<http://www.worldnuclear.org/informationlibrary/currentandfuturegeneration/worldenergyneedsandnuclearpower.aspx> (OECD/IEA World energy Outlook 2009)

<http://www.worldometers.info/world-population/> (Current World Population, September, 2016)
https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_motor

https://en.wikipedia.org/wiki/Tauc_plot

https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_diffusivity

<https://www.gizmodo.com.au/2014/04/the-cool-promise-of-machines-that-run-on-body-heat/>

<https://www.google.com/patents/US20130186448>

<https://www.iea.org/media/publications/weo/WEO2016Chapter1.pdf>

<https://www.linkedin.com/pulse/seebecks-teg-modules-electric-cars-powering-emil-mikhailoff>

<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter/>

https://www.nytimes.com/2014/08/03/automobiles/new-frontier-in-the-efficiency-quest-cutting-heat-losses.html?_r=0

https://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics_app_2011/monday/eder.pdf,

<https://yearbook.enerdata.net/#energy-consumption-data.html>.

https://www.srmuniv.ac.in/openware_d_loads/u5Lecture-3.ppt

<https://www.tegpower.com>

Huang, C. S., (2009).

Huang, Y. N., vd., (2011) , J. Appl. Phys., 110 , 123713.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ioffe, A. F., (1957), Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch Ltd.
- Jaiswal, S.K., ve Kumar, J., (2011), On the Sol – Gel Synthesis and Structure , Optical , Magnetic and Impedance Behaviour of Strontium Cobaltite Powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 509.9, 859–65.
- Jan, M., (2001), Development of Multilayered Ceramic Components.
- Jiang, H. F., vd., (2009), Effects of Citric Acid on Properties of Single Phase CuAlO_2 Thin Films Derived by Chemical Solution Deposition’ 487, 404–8.
- Kanatzidis, M. G., (2010), Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?, *Chem. Mater.*, 22, 648–659.
- Kenfaui D., vd., (2015), Volume Texture and Anisotropic Thermoelectric Properties in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bulk Materials, *Materials Today: Proceedings*, 2.2.
- Kırmızıgül, F., (2008), CdO İnce filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması, Çukurova Üniversitesi FBE fizik anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kim, M. K., Kim, M. S., Lee, S., Kim, Cc., ve Kim, Y. J., (2014) , Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy, *IOP Publishing Ltd ,Smart Materials and Structures*, S. 23, No.10.
- Kortla, M., ve Papanicolaou, N., (1999), Atomistic Aspects of Epitaxial Growth, Kluwer Academic Publishers, London.
- Koumoto, K., Terasaki, I., Kajitani, T., Ohtaki, M., ve Funahashi, R., (2006), Oxide Thermoelectrics, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, 1-35.
- Kozanoğlu, G. S., (2006), Elektrosinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kulbachinskii, V. A., ve Kaminskii, A. Y., (2004), Thermoelectric power and Shubnikov-de Haas effect in magnetic impurity-doped Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272: 1991–1992.
- Kurosaki, K., Muta, H., Uno, M., Yamanaka, S., (2006), *Materials Chemistry and Physics*, 99, 104–8.
- Kwon, O. J., vd., (2011), Thermoelectric properties and texture evaluation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ prepared by a cost-effective multisheet cofiring technique, *Journal of Materials Science*, C.46, S.9, s.2887–2894.
- Leblanc, S., (2014), Sustainable Materials and Technologies Thermoelectric generators : Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications, *Susmat* 1-2, 26–35.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Leigny, H., Grebille, D., Prez, O., Masset, A.C. , Hervieu, M., Raveau, B., (2000), Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Acta. Crystallogr. B, 56, 173-182.
- Li, S., vd., (2001), Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Ceramics $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ + ?? (X = 0.0-1.0), Ceramics International, 27.
- Lin, Y., vd., (2016), Preparation of AgNPs / $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Performance', Materials Today Communications, 6, 44–49.
- Liou, Y.C., vd., (2008), Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CuAlO_2 Ceramics of the Thermoelectric Application Using A Reaction- Sintering Process, 17–22.
- Liu C. J., vd., (2016), Thermoelectric Property and X-Ray Absorption near Edge Structure Studies on Si-Doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, Ceramics International, 42.3, 4048–53.
- Liu, W., Yan, X., Chen, G., and Ren, Z., (2012), Recent Advances in Thermoelectric Nanocomposites, Nano Energy, 1 42–56.
- Madre, M. A., vd., (2013), Preparation of High-Performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Ceramics Produced by a New Two-Step Method, Journal of the European Ceramic Society, 33.10, 1747–54.
- Madre, M.A., vd., (2016), Metallic Ag Microsphere in a Ceramic Matrix, 19.7, 415–16.
- Maha, H. Z. M., vd., (2013), Tin doped Beta- In_2S_3 thin films prepared by spray pyrolysis: Correlation between structural, electrical, optical, thermoelectric and photoconductive properties, Thin Solid Films, 536, 57–62.
- Mahan, G., (1997), Brian Sales and Jeff Sharp, Thermoelectric Materials : New Approaches To An Old Problem.
- Masset, A. C, Michel, C., Maignan, A., Hervieu, M., Toulemonde, O., Studer, F., vd. (2000), Phys Rev B, 62:166.
- Mei, Y., vd., (2012), Effect of Joint Sizes of Low-Temperature Sintered Nano-Silver on Thermal Residual Curvature of Sandwiched Assembly' International Journal of Adhesion and Adhesives, 35, 88–93.
- Meisner, G. P., (2011), Advanced Thermoelectric Materials and Generator Technology for Automotive Waste Heat at GM, Development.
- Min, G., Rowe, D. M., (2006), Thermoelectric Handbook: Macro to Nano, Thermoelectr. Handb. Macro to Nano 11.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mishra, A., Bhattacharjee, S., ve Anwar, S., (2015), Simple Apparatus to Measure Seebeck Coefficient up to 900 K', Measurement, 68, 295–301.
- Miyazaki, Y., vd., (2000), Japanese Journal of Applied Physics, 39, L531–L533.
- Miyazawa, K., vd., (2016), Hybrid Microwave Processing of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectrics, Ceramics International, 42.8, 9482–87.
- Moubah, R., vd., (2008), Structural and Magnetic Properties of Layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thin Films, The European Physical Journal B, 66, 315–19.
- Mouyane, M., vd., (2014), Flash Combustion Synthesis of Electron Doped- CaMnO_3 Thermoelectric Oxides, Powder Technology, 264, 71–77.
- Music, D., Geyer, R. W., ve Hans, M., (2015), Enhanced Thermoelectric Performance of Amorphous Nb Based Oxynitrides, Physica B: Condensed Matter, 479, 96–100.
- Nassau, K., (2001), The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color, John Wiley&Sons, Inc. USA.
- Nong, N. V., Liu, C. J. ve Ohtaki, M., (2011), High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, J. Alloys Compd., 509, 977–981.
- Noudem, J. G., vd., (2008), Thermoelectric Ceramics for Generators, Journal of the European Ceramic Society, 28.
- Nozariasbmarz, A. vd., (2013), Enhancement of Thermoelectric Power Factor of Silicon Germanium Films Grown by Electrophoresis Deposition, Scripta Materialia, 69/7, 549–52.
- Ohta, H., (2007), Thermoelectrics Based on Strontium Titanate, Materials Today, 10.10, 44–49.
- Onaran, K., (2009), Malzeme bilimi, Bilim ve Teknik Yayınevi.
- Ou, Y., vd., (2012), The Effects of Dual Doping on the Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_9$ (M=Na, La), Journal of Alloys and Compounds, 526, 139–44.
- Önengüt, G., (2006), Modern fiziğin kavramları Arthur Beiser, 2003 basımından çeviri, Akademi yayıncılık.
- Pawar, S. S., vd., (2013), Studies on Electric and Dielectric Properties of Porous $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$.
- Pei, J., vd., (2008), Synthesis and High Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3.0-x-y}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Solid State Communications, 146, 283–86.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Peksöz, A., (2016), Güneş pili uygulamaları için CdTe yarıiletken ince filmlerin elektrodpozisyon yöntemiyle üretilmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Sayı 2 DOI: 10.17482/uujfe.46840, Cilt 21, 1–8.

Perez, M., V. Massardier ve X. Kleber, (2009), Thermoelectric Power Applied to Metallurgy: Principle and Recent Applications, International Journal of Materials Research, 100, 1461–65.

Pinitsoontorn, S., Lerssongkram, N., Harnwunggmoung, A., Kurosaki, K., ve Yamanaka, S., (2010), Synthesis, mechanical and magnetic properties of transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9$, J. Alloys Compd., 503, 431–435.

Prasoetsopha, N., Pinitsoontorn, S., Kamwanna, T., Kurosaki, K., and Yamanaka, S., (2014), Effect of Ball-milling Time on Particle Size of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Chiang Mai Univ. J. Nat. Sci., 13, [2] 635–644.

Ravinder, D., ve Kumar, B. R., (2003), Mater. Lett., 57, 1738.

Ravinder, D., Kumar, G. R., ve Venudhar, Y. C., (2004), Thermoelectric Power Studies of Ca-Co Ferrites, Journal of Alloys and Compounds, 368.1-2 , 38–43.

Rowe, D. M., (1995), CRC Handbook of Thermoelectrics, Introduction, Edited by CRC.

Sağlam, M., ve Ateş, A., (2007), Yarıiletken fiziğine giriş, Donald A. Neamen'dan çeviri, Aktif yayınları.

Samson, A. J., vd., (2011), Enhanced Electrochemical Performance of the Solid Oxide Fuel Cell Cathode Using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Journal of Power Sources, 196.24, 10606–10.

Schulz, T., ve Töpfer, J., (2016), Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics Prepared by an Alternative Pressure-Less Sintering/annealing Method, Journal of Alloys and Compounds, 659, 122–26.

Sebastien, L., (2013), First-principles study of the electronic and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Dissertation, Dissertation pr' esent' ee en vue de l'obtention du grade de Maitre en Sciences Physiques par., UNIVERSIT' E DE LI' EGE Facult' e des Sciences First.

Sedmidubsky, D., vd., (2012), Phase Equilibria in Ca-Co-O System, Journal of Solid State Chemistry, 194.

Seebeck, Th. J., (1895), Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz 1822-23 in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70. (Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2.).

Seetawan, T., Singsoog, K., ve Srichai, S., (2014), Thermoelectric Energy Conversion of, 00, 2–5.

Shikano, M., ve Funahashi, R., (2003), Appl. Phys. Lett., 82,1851–1853.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Smaczynski, P., Sopicka-Lizer, M., Kozłowska, K., Plewa, J., (2007), Low temperature synthesis of calcium cobaltites in a solid state reaction, *J. Electroceram.*, 18, 255e260.
- Smith, A. D, Tinkham, M., Skocpol, W. J., (1980), New thermoelectric effect in tunnel junctions, *Phys Rev B*, 22:4346–54.
- Snyder, G. J., ve Toberer, E. , (2008), Complex Thermoelectric Materials, *Nature Materials*, 7, 105-114.
- Song, X., vd., (2015), Phase Evolution and Thermoelectric Performance of Calcium Cobaltite upon High Temperature Aging, *Ceramics International*, 41.9, 11069–74.
- Sotelo, A., vd., (2012), Improvement of Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Using Soft Chemistry Synthetic Methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 32.1, 2415–22.
- Sotelo, A., vd., (2016), Tailoring $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Microstructure and Performances Using a Transient Liquid Phase Sintering Additive, *Journal of the European Ceramic Society*, 36.4 , 1025–32.
- Speyer, R. F., (1994), *Thermal analysis of Materials*, Marcel Dekker, United States of America.
- Sugiyama, J., vd., (2013), Electron Correlation in the Two-Dimensional Triangle Lattice of Na, 1–8.
- Sugiyama, J., vd., (2003), μ +SR Studies on Thermoelectric Oxides’, *Physica B: Condensed Matter*, 329-333, 902–3.
- Sze, S. M., (1981), Physics of semiconductor devices, New York: Wiley.
- Tang, G., Xu, F., Zhang, D. ve Wang, Z., (2013), Improving the spin entropy by suppressing Co^{4+} concentration in thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Ceram. Int.* 39, 1341–1344.
- Tauc, J., Grigorovici, R., ve Vancu, A., (1966), Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627.
- Taylor, N. J., Pottebaum, A. J., Uz, V. ve Laine, R. M., (2014), The bottom up approach is not always the best processing method: Dense $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ composites, *Adv. Funct. Mater.*, 24 [22] 3392–3398.
- Terasaki, I., Sasago, Y., ve Uchinokura, K., (1999), Large Thermopower in a Layered Oxide NaCo_2O_4 , 10–12.
- Thomson, W., (1851), On the Dynamical Theory of Heat. *Trans., R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.* 3, 91–98.
- Tian, R., vd., (2014), Enhancement of High Temperature Thermoelectric Performance in Bi, Fe Co-Doped Layered Oxide-Based Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 615.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Uz, V., (2015), Termoelektrik ders notları, yayınlanmamış.
- Uz, V., (2017), Termoelektrik ders notları, yayınlanmamış.
- Vander Pauw, L. J., (1958), A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Technol. Rev., 13: 1.
- Vedernikov, M. V., Iordanishvili, E. K., (1998), A. F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion, 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, S.1, s.37–42; A. F. Ioffe "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling".
- Weidenkaff, A. vd., (2010), Development of Perovskite-type Cobaltates and Manganates for Thermoelectric Oxide Modules, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 47, No. 1, pp. 47~53.
- Wong-Ng, W., vd., (2011), J. Solid State Chem., 184 (8), 2159–2166.
- Wu, C., (1996), Analysis of Waste-Heat Thermoelectric Power Generators, Applied Thermal Engineering, 16, 63–69.
- Wu, T., vd., (2012), A Structural Change in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Associated with Enhanced Thermoelectric Properties, 455602.
- Wu, Y., Finefrock, S.W., Yang, H., (2012), Nanostructured thermoelectric: Opportunities and challenges, Nano Energy 1, 651–653.
- Yavuz, M., (2010), Nano yapılı manyetik şeritlerin ve tozların yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi FBE, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi.
- Yu, Y. P., Cardona, M., (1998), Fundamentals of Semiconductors, Springer, Germany.
- Zhao, L. D., vd., (2014), Energy&Environmental Science, Issue 1.
- Zheng, J. C., (2008), Recent advances on thermoelectris materials, Front. Phys. China, 3(3):269-279.

ÖZGEÇMİŞ

03.03.1981 tarihinde Malatya’da doğdu. İlk ve Ortaöğrenimini Malatya Battalgazi İlçesi’nde tamamladı. Lise Öğrenimini Malatya Turgut Özal Anadolu Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimini 2004 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü’nde bitirdi. Aynı yıl başlamış olduğu yüksek lisans eğitimini 2007 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü’nde bitirdi. Seramik sektöründe dört yıl çalıştıktan sonra Ordu Üniversitesi Seramik ve Cam Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak 2012 yılında göreve başladı ve aynı yıl Dumlupınar Üniversitesi’ne doktora öğrenimini yapmak üzere 8547 sayılı kanunun 35. Maddesi ile görevlendirildi. Halen Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde Araş. Görevlisi olarak çalışmaktadır.