



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BiTeSb TABANLI İNCE FİMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL
VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet ÇETİN

**Danışman
Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK**

**RİZE
2024**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında, Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK danışmanlığında, Mehmet ÇETİN tarafından hazırlanan *BiTeSb Tabanlı İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi* adlı bu tez çalışması, 21/03/2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliğiyle/~~oy çokluğuyla~~ başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Ünvanı, Adı SOYADI	İmza
Başkan	: Doç. Dr. Seval Hale GÜLER	
Üye	: Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Rasim Volga OVALI	

ETİK BEYAN

Enerji Sistemleri Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “BiTeSb Tabanlı İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılabilecek bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

21/03/2024

Mehmet ÇETİN

ÖN SÖZ

“BiTeSb Tabanlı İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu tez çalışmasında, BiTeSb tabanlı termoelektrik ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmler farklı çalışma basınçlarında manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak silisyum (Si) alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Üretilen ince filmlerin, değişim ve gelişim gösteren yapısal, elektriksel ve termoelektrik özellikleri araştırılmıştır. XRD, SEM ve AFM gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanında; direnç ölçümü ve seebeck ölçümü sistemleri kullanılarak elektriksel ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışmam süresince bana olan güvenini, sabrını ve desteğini esirgemeyen, araştırmalarımın ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, gerek çalışmama dair gerek hayata dair tavsiyeleriyle yolumu aydınlatan, değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK’a; yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisi, görüşleri ve deneyimleriyle bana yol gösteren değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Gizem DURAK YÜZÜAK’a; ayrıca değerli çalışma arkadaşlarım Seray ÖZKAN, Cansu KARAGÖZ, Nur Efşan YILMAZ ve Fonksiyonel Malzemeler Araştırma Grubu’muzun (FMRG) tüm üyelerine, bana olan destekleri için teşekkürlerimi sunuyorum.

Yaşamımın her anında yanımda yer alan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Cemile ÇETİN, babam Nazmi ÇETİN ve değerli abim Fatih ÇETİN’e; ihtiyacım olan her anda yanımda olan, her zaman desteğini hissettiren, bu tez çalışmasının tamamlanmasındaki en büyük paylardan birine sahip olan ve bundan sonraki hayatımı paylaşacağım sevgili nişanlım Nilsu KEÇİCİ’ye sonsuz sevgilerimi iletiyorum.

Tez çalışmam süresince maddi destekleriyle bana imkan sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) şükranlarımı sunuyorum.

Bu çalışma TÜBİTAK 1001 programı kapsamında 221M470 proje numarasıyla desteklenmiştir.

Mehmet ÇETİN

2024/RİZE

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VI
ABSTRACT.....	VII
KISALTMALAR.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ	XII
GİRİŞ	1
1. YARIİLETKENLER VE TERMOELEKTRİK MALZEMELER	5
1.1. Enerji Bantları	9
1.2. İçsel, Dışsal ve Dejenere Yarıiletkenler.....	12
1.3. BiTe Tabanlı Termoelektrik Yarıiletken Malzemeler.....	19
1.4. Termoelektrik Davranış	21
1.4.1. Seebeck Etkisi	22
1.4.2. Peltier Etkisi	23
1.4.3. Thomson Etkisi.....	24
1.5. Termoelektrik Performans	25
1.6. BiTe Tabanlı Termoelektrik İnce Filmler	28
1.7. İnce Film Üretimi.....	36
1.7.1. İnce Film Büyüme Mekanizmaları.....	41
2. MATERYAL METOT	43
2.1. Sıçratma Prensibi ve Manyetik Alanda Sıçratma Metodu	43
2.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	47
2.3. X-Işını Yansıması (XRR).....	51
2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	51
2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Kelvin Uç Kuvveti Mikroskopisi (KPFM)	54
2.6. Elektriksel ve Termoelektrik Ölçümleri.....	59

3. BULGULAR.....	63
3.1. Hedef Malzeme Özellikleri	63
3.2. İnce Film Yapısal Karakterizasyonu	65
3.2.1. XRD Bulguları	65
3.2.2. XRR Bulguları.....	67
3.2.2. SEM Bulguları.....	68
3.2.3. AFM ve KPFM Bulguları.....	70
3.3. İnce Filmlerin Elektriksel ve Termoelektrik Karakterizasyonları	76
4. SONUÇ.....	81
KAYNAKÇA.....	87



Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Anabilim Dalı : Enerji Sistemleri Mühendisliği
Tez Türü : Yüksek Lisans
Danışman : Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK
Hazırlayan : Mehmet ÇETİN
Yıl : 2024
Sayfa Sayısı : 97

ÖZET

BiTeSb TABANLI İNCE FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Modern çağda önemini giderek artıran teknolojik ve dijital gelişmeler ile birlikte, birçok alanda oldukça hızlı gelişmeler yaşanmıştır. Yaşanan bu gelişmeler sürekli daha büyük bir enerji talebini doğurmakta ve insanoğlu bu talebi karşılamak için kullandığı klasik yöntemler sebebiyle gezegenimize zarar vermektedir. Bu sorunun önüne geçmek ve talep edilen enerjiyi karşılayabilmek için çalışan bilim insanları, gelişen teknolojinin olumlu etkilerini kullanmış ve bu doğrultuda yeni enerji teknolojileri ve enerji üretim sistemlerini araştırmışlardır. Bu amaç doğrultusunda ortaya çıkan, atık enerjiyi hasat etme yeteneğine sahip jeneratörler ve nanogeneratörler oldukça ilgi çekici başlıklar arasında yer almaktadır. Yenilenebilir, temiz, atık üretmeyen ve çok çeşitli formlarda üretilebilen bu enerji hasatçıları arasında oldukça dikkat çekici bir yöntem olan ve termoelektrik etkiyi kullanarak atık ısının hasat edilebilmesini sağlayan ince film termoelektrik nanogeneratörler son derece umut vaat etmektedir. Bu tez çalışmasında da atık ısıdan yararlanarak enerji üretme yeteneğine sahip BiTeSb tabanlı yarıiletken termoelektrik ince filmler üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

Çalışmamızda yarıiletken BiTeSb tabanlı termoelektrik ince filmler, manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak, silisyum (Si) alttaşlar üzerine biriktirildi. 3, 5, 7, 10, 12 ve 15 mTorr sıçratma basınçlarında ve 30, 50, 70 ve 100 W sıçratma güçlerinde büyütülen BiTeSb ince filmlerin yapısal, elektriksel ve termoelektrik özellikleri incelendi. Yapısal özelliklerin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Kelvin uç kuvveti mikroskobu (KPFM), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını yansıması (XRR) teknikleri kullanıldı. Optimum üretim parametreleri olarak 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında ve 50W sıçratma gücünde üretilen ince filmler seçilmiş ve kullanılan bu karakterizasyon teknikleri ile yapısal ve yüzey morfolojik özellikleri belirlendi. Elektriksel ve termoelektrik çıktıları için ise direnç ölçüm sistemi ve Seebeck ölçüm sistemi kullanılmıştır. BiTeSb ince filmlerin kristal yapısının belirlenebilmesi için XRD desenleri $10^\circ < 2\theta < 110^\circ$ aralığında ve $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ derecelik adımlarla alınmıştır. XRD tekniği ile incelenen ince filmlerin, tüm sıçratma basınçlarında BiTeSb'e ait (015) ve (110) yansıma pikleri net bir şekilde gözlenmiş ve Rhombohedral kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. 5mTorr sıçratma basıncında ve 50W sıçratma gücünde üretilen ince film kalibrasyon örneği olarak seçilmiş ve XRR tekniği kullanılarak yapılan incelemelerde film kalınlığı $\sim 20\text{ nm}$; yüzey pürüzlülüğü ise 0.7 nm olarak ölçülmüştür. Üretilen diğer filmlerin kalınlıkları bu kalibrasyona göre hesap edilmiş ve $\sim 100\text{ nm}$ olduğu görülmüştür. Üretilen ince filmlerin elektriksel ve termoelektrik ölçümleri sonucunda ise, üretilen filmler arasından en yüksek Seebeck katsayısı $236.02\text{ }\mu\text{V/K}$ değeri ile 10 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmde; en yüksek elektriksel iletkenlik değeri ise $2,27 \times 10^5\text{ S/m}$ ile, 5 mTorr basınçta üretilen filmde ölçülmüştür. Termoelektrik çıkış gücü incelendiğinde ise en yüksek değer, $4.52 \times 10^{-3}\text{ W/m.K}^2$ olarak 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmde gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnce Film, Termoelektrik, BiTeSb, Atık Isı

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Energy Systems Engineering
Thesis Type : Master's Thesis
Supervisor : Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK
Author : Mehmet ÇETİN
Year : 2024
Pages : 97

ABSTRACT

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BiTeSb BASED THIN FILMS**

Along with technological and digital developments, which have become increasingly important in the modern age, there have been rapid developments in many areas. This development leads to ever greater demand for energy, and human beings damage our planet due to the classical methods they use to meet this demand. Scientists working to prevent this problem and meet the energy demand have used the positive effects of developing technology and researched new energy technologies and energy production systems in this respect. There are many new approaches emerging in accordance with this purpose, and among them, generators and nanogenerators capable of harvesting waste energy are among the most interesting topics. Among these renewable, clean, waste-free energy harvesters that can be produced in a wide variety of forms, thin film thermoelectric nanogenerators, which are a very remarkable method and enable the harvesting of waste heat using the thermoelectric effect, are extremely promising. In this study, BiTeSb semiconductor based thermoelectric thin films capable of generating energy by utilizing waste heat were produced and their properties were investigated.

In this study, semiconductor BiTeSb based thermoelectric thin films were deposited on silicon (Si) substrates using the magnetron sputtering method. Structural, electrical and thermoelectric properties of BiTeSb thin films grown at sputtering pressures of 3, 5, 7, 10, 12 and 15 mTorr and sputtering powers of 30, 50, 70 and 100 W were investigated. Scanning electron microscopy (SEM), Atomic force microscopy (AFM), Kelvin probe force microscopy (KPFM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray reflection (XRR) techniques were used to investigate the structural features. Thin films produced at 5, 7 and 10 mTorr sputtering pressures and 50W sputtering power were selected as the optimum production parameters, and their structural and surface morphological properties were determined with these characterization techniques used. For electrical and thermoelectric outputs, the resistivity measurement system and Seebeck measurement system were used. In order to determine the crystal structure of BiTeSb thin films, XRD patterns were taken in the range of $10^\circ < 2\theta < 110^\circ$ and in steps of $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. (015) and (110) reflection peaks of BiTeSb were clearly observed at all sputtering pressures of the thin films examined by the XRD technique and it was determined that they had a Rhombohedral crystal structure. The thin film produced at 5mTorr sputtering pressure and 50W sputtering power was chosen as the calibration sample, and in the examinations made using the XRR technique, the film thickness was $\sim 20 \text{ nm}$; the surface roughness was measured as 0.7 nm . The thickness of the other films produced was calculated according to this calibration and was found to be $\sim 100 \text{ nm}$. As a result of electrical and thermoelectric measurements of the produced thin films, the highest Seebeck coefficient among the produced films was $236.02 \mu\text{V}/\text{K}$ value in the thin film produced at 10 mTorr sputtering pressure; the highest electrical conductivity value was measured at $2,27 \times 10^5 \text{ S}/\text{m}$ in the film produced at 5 mTorr pressure. When the thermoelectric output power is analyzed, the highest value of $4.52 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}^2$ was observed in the thin film produced at a sputtering pressure of 7 mTorr.

Keywords: Thin Film, Thermoelectric, BiTeSb, Waste Heat

KISALTMALAR

AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskoku
Ar	:	Argon
As	:	Arsenik
Bi	:	Bizmut
B	:	Bor
BSE	:	Geri Yansıyan Elektronlar
CVD	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	:	Doğru Akım
E_a	:	Akseptör Bandı
E_c	:	İletim Bandı
E_d	:	Donör Bandı
E_F	:	Fermi Enerjisi
E_g	:	Yasak Bant Aralığı
E_v	:	Valans Bandı
eV	:	Elektronvolt
Ga	:	Galyum
Ge	:	Germanyum
I	:	Akım
IoT	:	Nesnelerin İnterneti
IoE	:	Herşeyin İnterneti
KPFM	:	Kelvin Uç Kuvveti Mikroskoku
K	:	Kelvin
k	:	Dalga Vektörü
k_B	:	Boltzmann Sabiti
L	:	Lorenz Sabiti
MHz	:	Megahertz
m^*	:	Etkin Kütle
m_e^*	:	Eletronun Etkin Kütlesi
m_h^*	:	Boşluğun Etkin Kütlesi
mV	:	Milivolt

N_A	:	Avagadro Sayısı
nm	:	Nanometre
n_e	:	Serbest Elektronların Yoğunluğu
n_h	:	Deliklerin Yoğunluğuna
P	:	Fosfor
PVD	:	Fiziksel Buhar Biriktirme
PF	:	Güç Faktörü
R	:	Direnç
RF	:	Radyo Frekans
R_F	:	Yapı Faktörü
R_P	:	Desen Faktörü
R_S	:	Bragg Faktörü
R_{WP}	:	Ağırlık Desen Faktörü
R_{EXP}	:	Beklenen Değer Faktörü
S	:	Seebeck Katsayısı
Sb	:	Antimuan
SE	:	İkincil Elektronlar
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopi
Si	:	Silisyum
S_{tr}	:	Parçacıkların Taşınma Entropisi
T	:	Sıcaklık
Te	:	Tellür
TE	:	Termoelektrik
TENJ	:	Termoelektrik Nano Jeneratör
V	:	Gerilim
Y	:	Sıçratma Verimi
ZT	:	Boyutsuz Termoelektrik Malzeme Performans Katsayısı
q	:	Temel Elektrik Yükü
W	:	Watt
XRD	:	X-Işını Kırınım Metresi
2B	:	İki Boyutlu
3B	:	Üç Boyutlu

μ_e	:	Elektronların Taşıyıcı Hareketliliği
μ_h	:	Boşlukların Taşıyıcı Hareketliliği
$\hbar$	:	Planck sabiti
μV	:	Mikrovolt
Π	:	Peltier Katsayısı
ρ	:	Özdirenç
μ	:	Thomson Katsayısı
κ	:	Termal İletkenlik
κ_e	:	Elektriksel Termal İletkenlik
κ_l	:	Örgü Termal İletkenliği
σ	:	Elektriksel İletkenlik
ϕ	:	İş Fonksiyonu
ψ	:	Elektrostatik Potansiyel
ω	:	Frekans
$^{\circ}C$	:	Derece Celcius
$\text{\AA}$	:	Angstrom
μm	:	Mikrometre
λ	:	Dalga Boyu
χ^2	:	Bragg Katkısı

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. Malzemelerin oda sıcaklığında sahip oldukları öz direnç değerleri	5
Tablo 2. BiTe tabanlı yarıiletkenlerin temel fiziksel özellikleri (Funahashi, 2021) 20	
Tablo 3. Literatürden derlenen p-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri	31
Tablo 4. Literatürden derlenen n-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri	32
Tablo 5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) tekniğinin avantaj ve dezavantajları.....	38
Tablo 6. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) tekniğinin avantaj ve dezavantajları..	40
Tablo 7. BiTeSb hedefinin Rietveld Analizi ile elde edilen kristal yapı bilgileri....	64
Tablo 8. BiTeSb ince filmlerin oda sıcaklığı yakınındaki elektriksel çıktıları	79
Tablo 9. Çeşitli sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel ve termoelektrik çıktıları	82

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Küresel enerji talebinin ülkelere göre dağılımı	1
Şekil 2. Farklı malzemelerde öz direncin sıcaklığa göre değişimi	7
Şekil 3. Metal, yarı-metal ve yarıiletkenler için yük taşıyıcı yoğunlukları	8
Şekil 4. a) İletken b) Yarıiletken ve c) Yalıtkanların Enerji-Bant Diyagramları	10
Şekil 5. a) İçsel bir yarıiletkenin enerji bant aralığı ve Fermi seviyesi b) Si yarıiletkeninin enerji-bant yapısı ve bantlar arasındaki yük transferi mekanizması .	13
Şekil 6. a) Si yarıiletken örgüsünün içerisine katılanmış As atomu b) n-tip, katılanmış yarıiletkenin enerji-bant yapısı c) Si yarıiletken örgüsünün içerisine katılanmış Ga atomu d) p-tip, katılanmış yarıiletkenin enerji-bant yapısı	15
Şekil 7. İçsel yarıiletkenler, n-tip yarıiletkenler ve p-tip yarıiletkenlerde E_F 'nin sıcaklık T ile değişiminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 8. a) n-tip bir dejenere yarıiletkenin bant yapısı b) p-tip bir dejenere yarıiletkenin bant yapısı, Taralı alanlar elektron durumları tarafından işgal edilen bölgeleri temsil etmektedir.	18
Şekil 9. BiTe bileşiğinin kristal yapısı.....	19
Şekil 10. Sıcak taraftan soğuk tarafa hareket eden yük taşıyıcıları ile meydana gelen Seebeck Etkisi ve oluşan voltaj	22
Şekil 11. Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve güç faktörünün (PF), taşıyıcı konsantrasyonuyla değişimi	26
Şekil 12. Elektriksel olarak seri, termal olarak paralel bağlı p ve n-tip yarıiletken elemanlarla tasarlanan bir TE modülün a) üstten ve b) yandan model görüntüsü. ...	28
Şekil 13. PVD sürecinde yer alan temel adımlar.....	37
Şekil 14. İnce film oluşumunun temel adımlarını içeren Kimyasal Buhar Biriktirme tekniğinin şematik görünümü	39
Şekil 15. a) Adacık Büyümesi (Volmer Weber) mekanizması ile ince film birikimi, b) Katman Katman Büyüme (Frank-van der Merwe) mekanizması ile ince film büyümesi, c) Karışık Büyüme (Stranski-Krastanov) moduyla ince film biriktirmenin büyüme mekanizması	41
Şekil 16. Sıçratma mekanizması.....	43
Şekil 17. Manyetik alanda sıçratma mekanizması.....	44

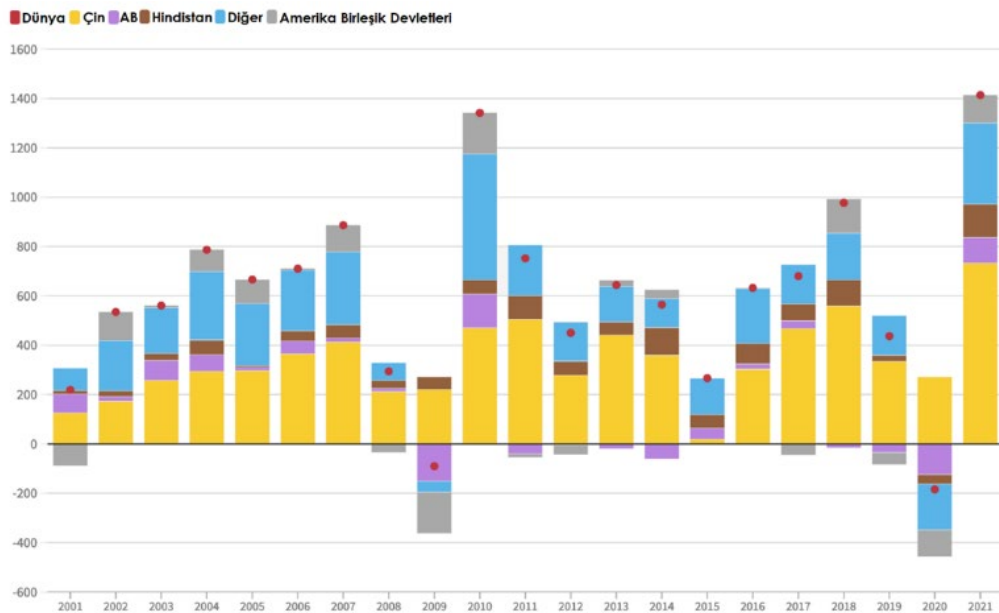
Şekil 18. Manyetik Alanda Sıçratma sisteminin a) modellenmiş bir görüntüsü, b) sıçratma ve film kaplama sürecinin şematik bir modeli.	45
Şekil 19. Tez çalışmasında kullanılan manyetik alanda sıçratma cihazı	46
Şekil 20. Bragg Yasasının şematik gösterimi, a) yapıcı ve b) yıkıcı girişim	48
Şekil 21. Kullanılan Rigaku Smart Lab X-ışını kırınım metresi	50
Şekil 22. Birincil elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşimi	52
Şekil 23. Tez çalışmasında kullanılan SEM cihazı.....	53
Şekil 24. Klasik bir AFM cihazının genel yapısı.....	54
Şekil 25. Atomlar arası kuvvet ile uzaklığın ilişkisi.....	55
Şekil 26. AFM'de Kelvin Uç metodunun şematik gösterimi.....	57
Şekil 27. Çalışmada kullanılan AFM cihazı	58
Şekil 28. Van der Pauw metodunun şematik gösterimi.....	59
Şekil 29. $f(R1R2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	60
Şekil 30. LINSEIS LSR-3 cihazında yer alan ölçüm sistemi	61
Şekil 31. a) LINSEIS LSR-3 cihazı, b) Keithley-2461 marka kaynakmetre	62
Şekil 32. BiTeSb hedefin 20.000 ve 30.000 birim büyütmedeki SEM görüntüleri ..	63
Şekil 33. BiTeSb hedefin SEM'den elde edilen EDX analiz sonucu.....	63
Şekil 34. BiTeSb hedefin XRD deseni ve Rietveld Analizi sonucu.....	64
Şekil 35. Simüle edilen BiTeSb birim hücresi ve parametreleri	65
Şekil 36. Farklı sıçratma gücünde 5 mTorr sıçratma basıncında büyütülen ince filmlerin XRD kırınım desenleri.....	66
Şekil 37. Farklı sıçratma basıncında 50 W sıçratma gücünde büyütülen ince filmlerin XRD kırınım desenleri.....	66
Şekil 38. BiTeSb ince filmin XRR deseni ve uyum sonucu.....	67
Şekil 39. BiTeSb ince filmlerin 50W sıçratma gücünde ve a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında elde edilen SEM görüntüleri ve atomik yüzdeleri	68
Şekil 40. 50W sıçratma gücünde ve a) 5 mTorr , b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin AFM görüntüleri.....	70
Şekil 41. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin 3B AFM görüntüleri ve yüzey pürüzlülükleri.....	71
Şekil 42. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin faz ve genlik değişimi grafikleri	72

Şekil 43. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmlerin -2, -1, 0, 1 ve 2 V bias voltajlarında ölçülen yüzey potansiyelleri	73
Şekil 44. 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmlerin, -2, -1, 0, 1, 2 V gerilim değerlerinde alınan KPFM görüntüleri.....	75
Şekil 45. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmlerin maksimum yüzey potansiyelleri, d) farklı sıçratma basınçlarında üretilen filmlerin maksimum yüzey potansiyellerinin karşılaştırması.....	76
Şekil 46. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel öz direnç değerleri.....	77
Şekil 47. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri	77
Şekil 48. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin Seebeck Katsayıları.....	78
Şekil 49. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin termoelektrik güç çıktıları.....	79
Şekil 50. Literatürden derlenen p-tip BiTeSb termoelektrik ince filmler ile Seebeck Katsayısı karşılaştırması.....	83
Şekil 51. Literatürden derlenen BiTeSb termoelektrik ince filmler ile Seebeck Katsayısı karşılaştırması	84
Şekil 52. Literatürden derlenen p-tip BiTeSb termoelektrik ince filmler ile termoelektrik çıkış gücü karşılaştırması	85
Şekil 53. Literatürden derlenen BiTeSb termoelektrik ince filmler ile termoelektrik çıkış gücü karşılaştırması	86

GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz teknoloji çağı, daha konforlu ve daha akıllı bir yaşam kurmak için büyük avantajlar getirmekle beraber, teknolojinin her alanında daha da hızlı büyüyen bir gelişime öncülük etmektedir. Fakat her geçen gün artan bu gelişim, hızla büyüyen bir enerji talebini de beraberinde getirmektedir (Rojas vd., 2017). Şekil 1’de görüleceği gibi, küresel çapta meydana gelen ekonomik krizler ve pandemi gibi olumsuz koşulların yaşandığı yıllar haricinde, küresel enerji talebi istikrarlı bir şekilde artmaktadır. Elektrik enerjisi, yaşamımızı devam ettirebilmek için vazgeçilmez bir ihtiyaç haline gelmiş durumdadır. Dünya nüfusunun sürekli artması, sanayileşmenin ve teknolojinin hızla gelişmesi ve elektriğin gün geçtikçe daha yaygın alanlarda kullanılmaya başlanması, bu ihtiyacı giderek daha da arttırmaktadır. Yaşadığımız dönemde gitgide önem kazanan 5G teknolojisi, nesnelerin interneti (IoT), herşeyin interneti (IoE) gibi teknolojik gelişmelerin yanında kendi enerjisini üretebilen sensörler, akıllı tekstil ürünleri, giyilebilir teknolojiler gibi birçok alanda da, oldukça hızlı gelişmeler yaşanmaktadır.

Bu alanlar arasında, kendi enerjisini üretebilen cihazlar ve giyilebilir teknolojiler en çok dikkati çeken alanlar olmuştur. Giyilebilir teknolojiler insan bedeninde pek çok şekilde kullanılabilmekte ve hatta cilde dövme yapılabilen bir elektronik cihaz kategorisini temsil etmektedir (S. Yang vd., 2021). Giyilebilir



Şekil 1. Küresel enerji talebinin ülkelere göre dağılımı (Jones, 2022).

elektroniklerin insan yaşamını oldukça kolaylaştırması, ihtiyaç duyulan cihazların her an beraberinde taşınması gibi avantajlarından dolayı, geniş çaplı araştırmalarla (Francioso vd., 2011; B. Lee vd., 2020; Sugahara vd., 2019) birlikte ticari girişimlere de konu olmuştur.

Tüm bu gelişmeler göz önüne alındığında, bahsedilen alanlarda kullanılan ve gelecekte üretilip kullanılacak milyonlarca mikro elektroniğe enerji sağlayacak teknolojiler ön plana çıkmaktadır. Geçmişte yoğun çalışmalara konu olan ve günümüzde de araştırmaların devam ettiği pil teknolojilerindeki gelişmeler umut vaat edici olsa da, uzun süreli kullanımlar için hala yeterli düzeye gelememişlerdir. Hali hazırda mevcut olan bir enerji kriziyle yüz yüze olan dünya, söz konusu ihtiyaçların karşılanması amacıyla, araştırmacıları kendi enerjisini üretebilen cihazlara yönlendirmektedir. Fakat kendi enerjisini üretebilen mekanizmaların, istenilen teknolojik ekipmanlara entegre edilme isteği, birçok beklentiyi de beraberinde getirmektedir. Bunlardan en önemlileri; üretilen jeneratörlerin küçük boyutlarda üretilmesi, esneklik yeteneğine sahip olması ve hareketli parçalardan oluşmamasıdır. Giyilebilir teknolojiler, akıllı tekstiller, kendi enerjisini üretebilen elektronikler, akıllı sensörler gibi potansiyel kullanım alanları düşünüldüğünde jeneratör boyutlarının büyük olması hem entegrasyonu hem de kullanımı oldukça zorlaştıracaktır. Düşünülen teknoloji, taşınabilir bir bataryadan ziyade, anlık enerji sağlayabilecek bir jeneratör olacağı için boyut kavramının ciddi şekilde göz önünde bulundurulması gerektiği aşîkardır. Kullanım sırasında bükülme, sürtünme, çarpma ve kıvrılma gibi hareketler esnasında meydana gelebilecek deformasyonlar, sistem bütünlüğünü tehlikeye sokacaktır. Dolayısıyla kullanılacak jeneratörün bu hareketliliğe uyum sağlayamayacak bir formda olması istenmeyen bir durumdur. Aynı zamanda kullanılan jeneratörün mekanik ve hareketli parçalardan oluşması, çalışması için kendi içerisinde bir momentuma ihtiyaç duyması arzu edilen konsepte uygun olmayacaktır. Dolayısıyla jeneratörün hareketli parçalardan oluşmaması da yine çok önemli bir beklentidir. Tüm bu beklentilere cevap verme arayışı, araştırmacıları farklı etkileri kullanarak enerji üretebilen, özellikle boyut ve esneklik açısından çok önemli avantajlar sağlayan, nanojeneratör üretimlerine yönlendirmiştir.

Bu doğrultuda; baskı, titreşim, dalgalanma gibi mekanik kuvvetleri temel alan piezoelektrik nanojeneratörler (Chung vd., 2012; Park vd., 2014; Pi vd., 2014), farklı

kutuplanmalara sahip dielektrik katmanların kullanıldığı ve yine basma-çekme, kayma, sürtünme gibi mekanik etkilerin temel alındığı triboelektrik nanogeneratörler (Bai vd., 2013; Liu vd., 2020; M. Wang vd., 2017) ve ortamlar arasında oluşan sıcaklık farkını temel alan termoelektrik nanogeneratörler (TENJ) (Feng vd., 2019; Karthikeyan vd., 2020; Khoso vd., 2021; Y. Yang vd., 2012) gibi teknolojiler yoğun olarak araştırılmıştır. Bahsedilen nanogeneratörler, birçok alanda pillere bağımlılığı ortadan kaldıracak gibi, özellikle akıllı tekstiller ve giyilebilir elektronikler gibi alanlarda enerji sorununa etkili bir çözüm yolu sunmaktadır. Bunlar arasında sıcaklık farkını temel alan ve çevrede bolca bulunan atık ısıyı kaynak olarak kullanabilme yeteneğine sahip olan termoelektrik nanogeneratörler, bahsedilen kullanım alanları için oldukça uygun mekanizmalar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Atık ısının geri kazanımı her dönemde oldukça ilgi çekici bir konu olmuştur (Beretta vd., 2019). Geçtiğimiz uzun yıllar boyunca birçok alanda kullanılan termoelektrik jeneratörler; sessiz, güvenilir, hareketli parçalara gereksinim duymaması gibi çeşitli avantajları sebebiyle tercih edilmiştir. TE endüstrisi, malzeme ve enerji verimliliğinin çok önemli olmadığı uzay görevleri (Mireles & Stultz, 1994), laboratuvar ekipmanları ve tıbbi uygulamalar için özel çalışma alanları ile, yavaş ve istikrarlı bir şekilde büyümüştür (Dresselhaus vd., 2007). TE jeneratörlerin, atık ısının ortaya çıktığı her türlü ortamda kullanılabilmesi, bu teknolojinin kullanım alanını çok geniş bir yelpazeye yaymaktadır. Taşıt egzozlarından ev içi ısıtma sistemlerine ve endüstriyel bacalara kadar pek çok alanda kullanılmaya açıktır (Snyder & Toberer, 2008). Termoelektrik jeneratörler atık ısıyı elektrik enerjisine çevirme noktasında oldukça başarılı olsalar da verimliliklerinin istenilen seviyeye gelmesi için termoelektrik malzemelerdeki gelişmelerin büyük hız kazanması gerekmektedir. Ne yazık ki beklenen bu gelişim süreci oldukça yavaş ilerlemektedir (Rojas vd., 2017). Yine de, geçtiğimiz yıllarda birçok araştırmacı TE malzemeler üzerine çeşitli araştırmalar yapmış ve özellikle çok küçük boyutlarda kullanılacak TE nanogeneratörlerin gelişmelerine önemli katkılar sunmuştur.

Uzun yıllar hacimsel malzemeler kullanılarak üretilen termoelektrik jeneratörler (Ikoma vd., 1998; Stordeur & Stark, 1997; Ware & McNeill, 1964), üretim tekniklerinin gelişmesi ve nanoteknolojinin göreceli maliyetlerinin azalmasıyla birlikte ince film (Goncalves vd., 2010; Kurokawa vd., 2020; C. W. Lee vd., 2017;

Nuthongkum vd., 2017; X. Wang vd., 2013) formlarında da üretilmeye başlanmıştır. İnce film olarak üretilen termoelektrik malzemeler, hacimsel malzemelere göre birçok avantaja sahiptir. Önceki paragraflarda bahsedilen beklentileri karşılama noktasında son derece etkili olan termoelektrik ince filmler, çok küçük boyutlarda üretilebilme ve küçük cihazlara entegre edilebilme, polimer alttaşlar üzerine büyütülebilen ince filmler sayesinde esneklik yeteneği kazanabilme ve az miktarda malzeme gerektirmesinden dolayı daha ucuza imal edilebilme gibi birçok avantaja sahiptirler. Bununla birlikte ince film biriktirme yöntemlerinin gittikçe gelişmesinden dolayı hem maliyetlerin daha da düşmesi hem de nano boyutlarda yapılandırmalara imkan sağlaması da avantajlar arasında sayılabilir (Frey & Khan, 2015).

Önerilen tez çalışmasında yenilenebilir enerji sistemlerinin çeşitlendirilmesi, mevcut çalışmalara destek sağlanması ve gelecekte yapılacak olan çalışmalara bir altyapı teşkil etmesi amacıyla, BiTeSb yarıiletken malzemesi ele alınmıştır. Söz konusu termoelektrik malzeme özellikle ince film formunda çalışılmış ve manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak Si alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Bu termoelektrik malzemenin, birçok farklı parametreye göre değişim ve gelişim gösteren yapısal, elektriksel ve termoelektrik özellikleri araştırılmıştır. XRD, SEM ve AFM gibi yüksek teknoloji cihazlar kullanılarak yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanında, direnç ölçüm sistemi ve akım-gerilim sistemleri kullanılarak elektriksel ve termoelektriksel özellikleri incelenmiştir.

1. YARIİLETKENLER VE TERMOELEKTRİK MALZEMELER

Tabiatta bulunan katı maddeler elektrik akımını iletebilme yeteneklerine göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; elektrik akımına karşı minimum direnç gösteren ve akım akışına izin veren iletkenler, elektrik akımına karşı maksimum derecede direnç gösteren ve akım akışına kesinlikle izin vermeyen yalıtkanlar ve dışarıdan herhangi bir etki olmadığı durumda yalıtkan gibi davranan ve akım akışına izin vermeyen fakat harici bir etkiyle tetiklenebilen, tıpkı iletken gibi davranarak akım akışına minimum direnç gösteren yarıiletkenlerdir. Bu üç grup arasında iletkenler ve yalıtkanlar, çok net karakteristik özellikler gösterdiği için kullanım alanları belli olan ve çok fazla çeşitlendirilmeye açık olmayan malzemelerdir. Elektriğin sorunsuz iletiminin istendiği durumlarda iletken malzeme kullanmak ve elektrik akışının istenmediği durumlarda ise yalıtkan malzeme kullanmak, üzerinde pek fazla kafa yormayı gerektirmeyecek bir durumdur. Fakat bu sınıflandırma içerisinde diğer bir grubu oluşturan yarıiletkenler, akım akışının duruma göre istendiği, duruma göre istenmediği yerlerde ve malzeme özelliklerinin değiştirilmesi noktasında oldukça geniş bir esneklik payı bıraktığı için yüksek teknoloji ve yeni nesil elektronik aygıtlarda oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Dolayısıyla modern teknolojinin oluşmasında ve gelişmesinde başrol oynamaktadır. Aklımıza gelebilecek her türlü elektronik cihazın yapısında bulunan ve olmazsa olmaz konumda yer alan yarıiletkenler, neredeyse tüm modern teknoloji araştırma konularında başı çekmektedir.

Doğada saf halde bulunan ve herhangi bir işleme tabi tutulmayan yarıiletkenlere katkısız veya içsel yarıiletkenler denir. Katkısız yarıiletkenler herhangi bir safsızlık veya kirlilik içermeyen, mükemmel kristal yapılara sahip olduğu varsayılan saf yarıiletkenlerdir. Katkısız yarıiletken malzemeler, mutlak sıfır sıcaklığında herhangi bir yük taşıyıcı içermezler. Fakat sıcaklık arttıkça yarıiletken

Tablo 1. Malzemelerin oda sıcaklığında sahip oldukları öz direnç değerleri

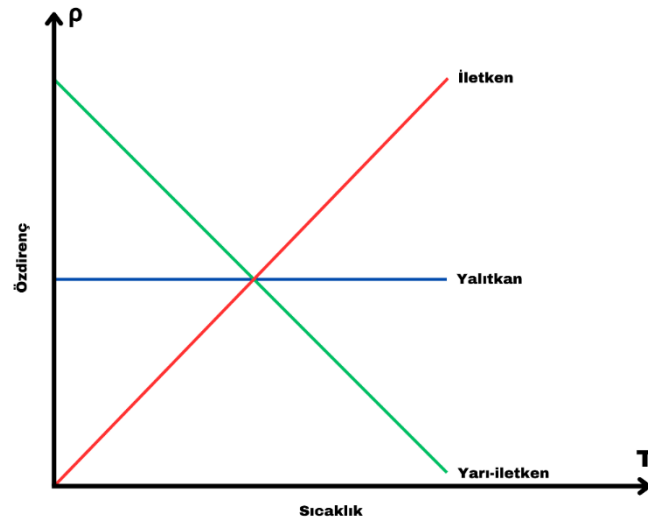
Malzeme Çeşidi	Özdirenç (ρ)
İletken	$10^{-10} - 10^{-6} \Omega.cm$
Yarıiletken	$10^{-4} - 10^{10} \Omega.cm$
Yalıtkan	$> 10^{10} \Omega.cm$

malzemeler içerisinde elektron-boşluk çiftleri oluşmaya başlar ve her iki yük taşıyıcı da iletkenliğe katkı sağlar. Örneğin Si atomları son yörüngelerindeki elektronlarını ortaklaşa kullanarak kovalent bağ oluştururlar. Bu şekilde oluşan kristal yapılar katkısız yarıiletkenlere bir örnek teşkil etmektedirler. Yarıiletken malzemelerin yapısına dışarıdan uygun atomlar eklenerek yük taşıyıcılarının türü ve yük taşıyıcıların sayısı değiştirilebilir. Bu işleme katkılama ya da doping adı verilir. Malzemenin iletkenliğini istenilen seviyede artırmak veya azaltmak için katkısız yarıiletken malzemeye katkılama veya doping işlemi uygulanır. Bu şekilde katkılama işlemine tabi tutulmuş ve özellikleri değiştirilmiş yarıiletkenlere katkılı ya da dışsal yarıiletken denir. Elektronik ve yoğun madde fiziğindeki çığır açıcı gelişmeler bu dışsal yarıiletkenler sayesinde elde edilmiştir ve elde edilmeye devam etmektedir (Balkan & Erol, 2021).

Katı malzemeleri oluşturan üç grubun elektrik akımına karşı gösterdikleri dirence göre sınıflandırılabilirdiğinden bahsetmiştik. Malzemelerin akım akışına karşı gösterdikleri ve kendi karakteristik yapılarından kaynaklanan bu değere, özdirenç adı verilir. İletken malzemelerin özdirenci oldukça düşük bir değere sahiptir ve akım akışına karşı minimum direnç göstermelerinin sebebi bu değerdir. Tablo 1'den görüleceği gibi iletkenler yaklaşık olarak 10^{-10} - 10^{-6} $\Omega.cm$ aralığında özdirenç değerlerine sahipken, yalıtkanlar akım akışına karşı yaklaşık 10^{10} $\Omega.cm$ ve daha yüksek özdirenç değerleri sergilemektedir. Yarıiletkenler ise yaklaşık olarak 10^{-4} - 10^{10} $\Omega.cm$ aralığında bir özdirenç değerine sahiptir.

Şekil 2'de gösterildiği gibi sıcaklık malzemelerin iletkenliklerini etkileyen ve dolayısıyla özdirençlerinin de değişmesine sebep olan en önemli parametredir. Sıcaklığın yükselmesi yarıiletkenlerde özdirencin küçülmesine yani elektriksel iletkenliğin artmasına sebep olurken, iletkenlerde sıcaklığın yükselmesi özdirencin artmasına dolayısıyla elektriksel iletkenlik yeteneğinin azalmasına sebep olur. Bu durum yarıiletkenler ile iletkenler arasındaki en ayırt edici özelliklerden biridir. Yalıtkanlarda ise sıcaklığın artması veya azalması özdirenç üzerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmaz.

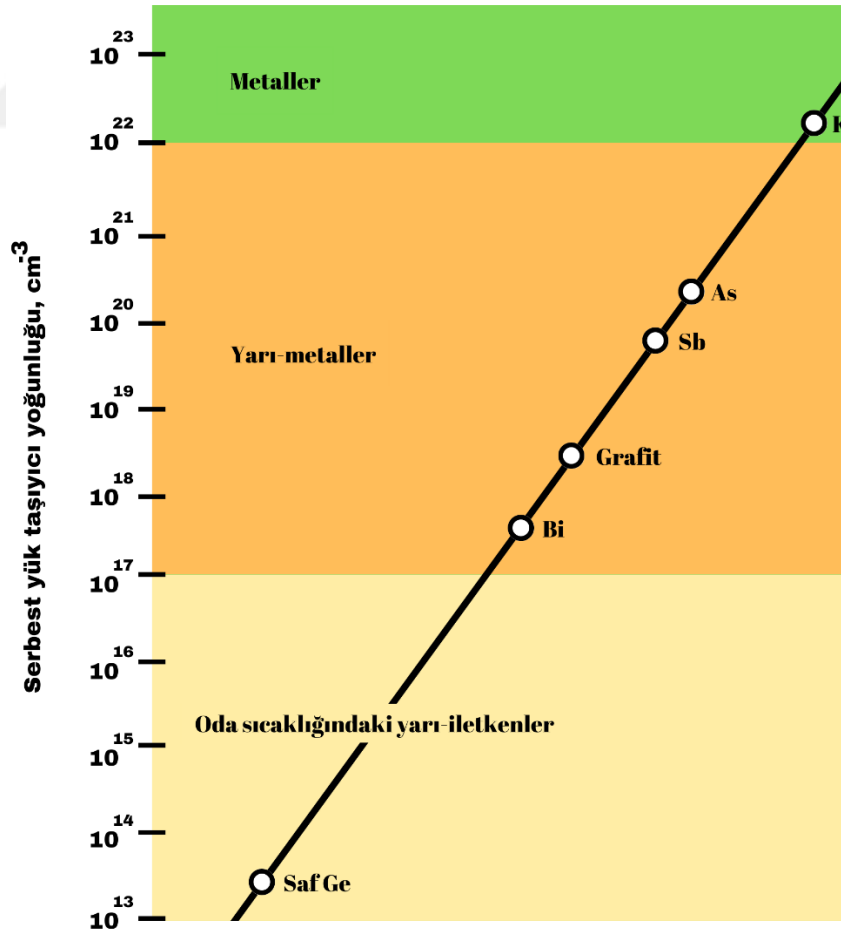
Katı formdaki maddelerin atomları, gaz formdaki maddelerin içindeki atomlar gibi ötelenme yeteneğine sahip değildirler fakat kristal yapı içerisinde sürekli titreşim hareketi yaparlar. Bu durumu kuantum mekaniği açısından incelersek bu titreşim hareketi, mutlak sıfırda bile durmaz. Bununla birlikte atomların enerjisi ne kadar yüksek olursa titreşim hareketlerinin genliği de o kadar fazla olacaktır. Sıcaklık, ortalama kinetik enerjinin bir ölçüsü olarak kabul edilir ve sıcaklık arttıkça atomların enerjisi de artacak ve buna bağlı olarak atomların titreşim hareketinin genliği de artış gösterecektir. Elektronlar ise kristal yapı içerisinde düz bir yolda ilerlemekten ziyade, çevresinde bulunan atomlarla ve bu atomların yükleriyle etkileşerek oldukça zikzaklı bir yol çizerler. Elektronların her bir etkileşiminde taşıdıkları enerjinin bir kısmı, etkileştikleri diğer atomlara ve yüklere aktarılır. Bunun sonucunda akımı taşıyan elektronların iletken malzemedeki atomlar ve yüklerle etkileşme sıklığı ve bu çarpışmalar sonucunda ısıya dönüşen enerji miktarı da artacaktır. Dolayısıyla yükler ile taşınan enerji miktarı azalmış olur ve sonuç olarak sıcaklık arttıkça iletken malzemelerin özdirenci artar yani elektriksel iletkenlik yetenekleri azalır.



Şekil 2. Farklı malzemelerde özdirencin sıcaklığa göre değişimi

Yarıiletken malzemelerde de aynı durum söz konusudur. Fakat yarıiletkenlerde yeterli enerjiyi kazandığı anda serbest hale geçmeyi bekleyen çok sayıda yük taşıyıcı bulunmaktadır. Dolayısıyla sıcaklıktaki bir artış durumunda burada bulunan yük taşıyıcılar yeterli enerjiyi kazanacak ve serbest hale geçerek elektiksel iletkenliğe katkı sağlayan yük sayısında büyük bir artış olacaktır. İletkenliğe katkı sağlayan yük sayısındaki bu artış ile iletkenlik yeteneği artacak ve bu sayede öz direnç azalacaktır.

İletkenlerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların bu şekilde öz direnç kriterine göre ayırt edilmesi her zaman sağlıklı olmayabilir. Bunun sebebi, yarıiletkenlerin sıcaklığın değişimine göre bazı durumlarda iletken veya bazı durumlarda yalıtkan gibi davranmasının gözlemlenmesidir (Kırmızıgül, 2008). Şekil 3'te görüldüğü gibi, bir malzemenin elektriksel iletkenliği, malzemedeki serbest yük taşıyıcı yoğunluğu ve bunların ilgili hareketlilikleri tarafından belirlenir. Katılama sonrasında yarıiletken bir malzemenin iletkenliğinde meydana gelen değişiklik, malzemedeki serbest yük taşıyıcı yoğunluğundaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır (Balkan & Erol, 2021).

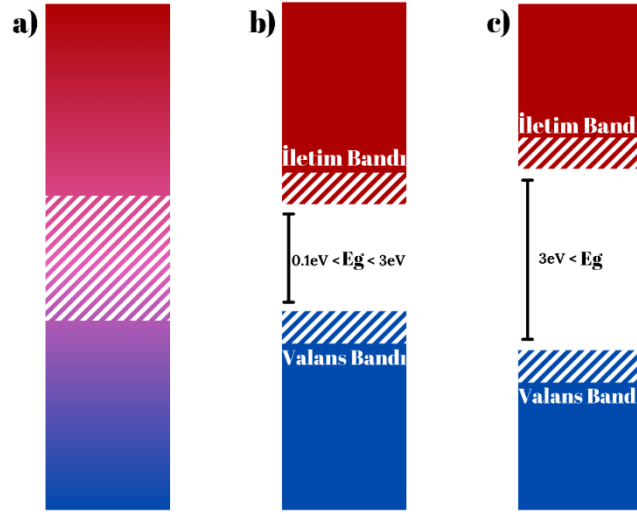


Şekil 3. Metal, yarı-metal ve yarıiletkenler için yük taşıyıcı yoğunlukları

Bu sebeple iletkenlerin, yalıtkanların ve yarıiletkenlerin asıl farkı daha kapsamlı olarak bant teorileriyle ve enerji-bant diyagramlarıyla açıklanmaktadır (Caferov, 1998).

1.1. Enerji Bantları

1931 yılında İngiltereli bir araştırmacı olan Allan H. Wilson, Heisenberg'in Leipzig'deki araştırma grubuna katıldı ve sonunda kristallerin elektriksel olarak iletken mi, yarıiletken mi yoksa yalıtkan mı olduğu sorusuna kesin yanıtı veren kişi oldu (Huebener, 2019). Daha sonra doğru olduğu ortaya çıkan önerisine göre, elektrik iletkenliğindeki farklılıklardan, kristal içerisindeki elektronların enerji bantlarının sorumlu olduğu görülmüştür. Katı malzemelerin sınıflandırılmasında en temel özelliklerden bir tanesi, malzemeler içerisinde gerçekleşen elektron hareketleridir. Tıpkı elektrik akışına karşı gösterdikleri direnç gibi, elektronun malzeme içerisinde hareket edebilme kabiliyetinin çeşidine göre de malzemeler sınıflandırılabilir. Burada belirleyici argüman, elektronların belirli bir yön boyunca tercihli hareketinin ancak, denge dışı durumda mevcut enerji spektrumunun elektronik durumları mevcutsa ve işgal edilebilir durumdaysa mümkün olduğu gerçeğine dayanmaktadır. Dolayısıyla, elektriksel iletkenliğe sahip olduğumuzu söyleyebilmemizin tek yolu, bir bantın kısmen elektronlarla dolu olduğu durumdur. Diğer yandan, tüm enerji bantları tamamen elektronlarla doluysa ve aynı zamanda enerji eksenini boyunca yakınlarda boş bant yoksa, elektriksel açıdan yalıtkanlık durumu elde edilmiş olur. Tamamen doldurulmuş herhangi bir bant, banttaki tüm elektronların hızlarının değiştirilemeyeceğinden dolayı elektriksel iletkenliğe katkıda bulunamaz (Huebener, 2019). Tüm bunlarla birlikte geriye ilginç bir durum kalmaktadır: Boş bir bantın dolu bir bantın üstünde enerji olarak yakın olması ve bu sebeple elektronların termal uyarılma enerjileri aracılığıyla alt banttan üst banda aktarılabilmesi durumu. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, her iki bant arasındaki enerji boşluğunun, termal uyarılma ile aşılabilecek düzeyde küçük olması gerekmektedir. Söz konusu şartlar gerçekleştiğinde ortaya çıkan duruma ise, yarıiletkenlik adı verilmektedir. Elektron hareketine göre sınıflandırmanın daha anlaşılır hale getirilmesi ve görselleştirilebilmesi açısından enerji-bant diyagramları kullanılır. Şekil 4'te görülen bu diyagramlar, malzemelerin iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak tanımlanmasını sağlamak için oluşturulmuştur.



Şekil 4. a) İletken b) Yarıiletken ve c) Yalıtkanların Enerji-Bant Diyagramları

Elektronun atom çevresindeki orbitallerde, yani enerji seviyelerinde bulunduğu ve bu enerji seviyeleri arasındaki hareketine bağlı olarak yük akışının meydana geldiği bilinmektedir. Atomun en dışında bulunan ve atom çekirdeğine en zayıf şekilde bağlı olan elektronların bulunduğu orbitale valans bandı, E_v , denir. Valans elektronları da bu orbitalde bulunan ve atoma en zayıf bağlı elektronlardır. Dışarıdan kazanacakları bir enerji ile atomundan koparak serbest hale geçebilecektir. Elektronların serbest hale geçtikten sonra yer aldıkları konuma ise, iletim bandı, E_c , adı verilir. İşte bu olay, elektronun valans bandından iletim bandına geçmesi, yani serbest kalması olarak tanımlanır.

Elektronların enerji seviyeleri ve enerji seviyelerinin doluluk durumu Denklem 1'de verilen Fermi-Dirac dağılımı ile tanımlanır. Fermi-Dirac dağılımı, elektronların sıcaklık ve Fermi seviyesi ile karakterize edilir (Huebener, 2019). Mutlak sıfırın altında tanımlanan koşullarda Fermi enerjisi, elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi şeklinde açıklanabilir. Herhangi bir T sıcaklığında, sistemdeki mevcut enerjisi E olan seviyeye, bir elektronun yerleşme olasılığı;

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir (Huebener, 2019). Burada E_F fermi seviyesi, T mutlak sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. Yarıiletkenlerde iletim bandının enerjisi ise şu şekilde hesaplanabilir (Galsin, 2019):

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2)$$

Burada E_c iletim bandının enerjisi, E_g yasak bant aralığı enerjisi, $\hbar$ Planck sabiti, k dalga vektörü ve m_e^* elektronun etkin kütlesidir. Benzer olarak yarıiletkenlerde valans bandının enerjisi de şöyle hesaplanabilmektedir (Galsin, 2019):

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3)$$

Burada E_v valans bandının enerjisi ve m_h^* boşluğun etkin kütlesidir. Yarıiletkenlerde ısı ve basınç ile örgü sabitinin değişmesinden kaynaklı olarak, yasak bant aralığı da değişebilmektedir. Bu sebeple yarıiletkenlerin bazı özellikleri yüksek ısı veya yüksek basınç altında incelenebilmektedir (Çavaş, 2011).

Elektronların valans bandından iletim bandına geçebilmeleri için kazanmaları gereken bir enerji vardır. Bu enerjiye Şekil 4'te E_g ile gösterilen, yasak bant aralığı enerjisi denir. Şekil 4a'da görüldüğü gibi, iletkenlerde valans bandıyla iletim bandı iç içe geçmiş durumdadır. Dolayısıyla elektronlar zaten iletimdedir ve harici bir enerjiye ihtiyaç duymazlar. Yalıtkanlar ise elektronlarını iletim bandına geçirebilmek için çok yüksek enerjilere ihtiyaç duyarlar (Şekil 4c). Bu sebeple elektronlar valans bandından iletim bandına geçemez ve dolayısıyla çoğu zaman elektrik akımı oluşmaz. Fakat yalıtkanlar da ihtiyaç duydukları E_g enerjisini kazandıkları anda elektrik akımını iletmeye başlayacaklardır. Ancak bu denli büyük bir enerji verildiğinde genellikle malzeme yapısı bozularak yalıtkanlık işlevini de yitirmiş olur. Yarıiletkenler ise, iletkenler ile yalıtkanlar arasında bir E_g yasak bant aralığı enerjisine sahiptirler. Saf yani içsel yarıiletkenler $0 K$ sıcaklıkta yalıtkan gibi davranırlar. Oda sıcaklığı civarında ($300 K$) düşük seviyede iletkenlik özelliği gösterebilirler de hala yalıtkan gibi hareket etme eğilimindedirler. Fakat oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara doğru ilerlendiğinde, kazanılan termal enerji yükselecek ve E_g yasak bant aralığı enerjisi aşılarak iletkenlik özelliği kazanılacaktır. Böylelikle elektronlar valans bandından iletim bandına geçerek elektrik akımını iletmeye başlarlar.

Yarıiletken cihaz çalışmasının fiziksel temelini anlamak için, yarıiletken malzemelere katkı atomlarının eklenmesiyle serbest taşıyıcı yoğunluğunun nasıl

değiştğine dair bilgi edinmek gerekir. Katkılama yapılan malzemeler kendi içerisinde, taşıyıcı yük çeşidine göre gruplara ayrılmaktadır. Bunlar; katkılama işlemi sonucunda, yük taşıyıcıların ağırlıklı olarak elektronlar olduğu n-tip yarıiletkenler ve yük taşıyıcılarının ağırlıklı olarak boşluklardan oluştuğu p-tip yarıiletkenlerdir.

1.2. İçsel, Dışsal ve Dejenere Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin ilk çeşidi içsel, yani saf yarıiletkenlerdir. Mutlak sıfır sıcaklığında içsel yarıiletkenler, yalıtkan gibi davranmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte bu yarıiletkenlerin de iletkenlik yeteneği artmaktadır. Her ne kadar sıcaklıkta beraber iletkenlikleri artış gösterse de, oda sıcaklığı gibi sıcaklıklarda içsel yarıiletkenler hala yalıtkan gibi davranış sergilemektedir. İçsel yarıiletkenlerin en çok karşılaşılan örnekleri Silisyum (Si) ile Germanyumdur (Ge) ve yasak bant aralığı E_g değerleri sırasıyla 1.1 eV ve 0.72 eV civarlarındadır (Galsin, 2019).

Bir elektronun değerlik bandından iletim bandına uyarılması, değerlik bandında arkasında bir delik bırakır. Bu delik, negatif kütleli ve elektronun yüküne eşit fakat zıt yüke sahip bir parçacık gibi davranır. Bu nedenle Denklem 4'te belirtildiği gibi, içsel bir yarıiletkende, iletim bandındaki serbest elektronların yoğunluğu (n_e), valans bandındaki deliklerin yoğunluğuna (n_h) eşittir (Ibach & Lüth, 2009).

$$n_e = n_h \quad (4)$$

Harici bir elektrik alanının varlığında elektronlar iletim bandında hareket ederken, delikler valans bandında fakat ters yönde hareket eder ve her ikisi de iletkenliğe katkıda bulunur. Mutlak sıfır sıcaklığında, ki bu durum pratikte gözlenmemektedir; içsel bir yarıiletkenin iletim bandı tamamen boştur ve valans bandı tamamen doludur. Sonlu bir sıcaklıkta, bazı elektronlar valans bandından iletim bandına uyarılır ve içsel bir yarıiletkenin iletim bandındaki elektron sayısı, valans bandındaki boşluk sayısına eşit olur (Ibach & Lüth, 2009). E_c , iletim bandının alt sınırındaki enerjiyi temsil ederken, E_v , valans bandının üst sınırındaki enerjiyi temsil eder.

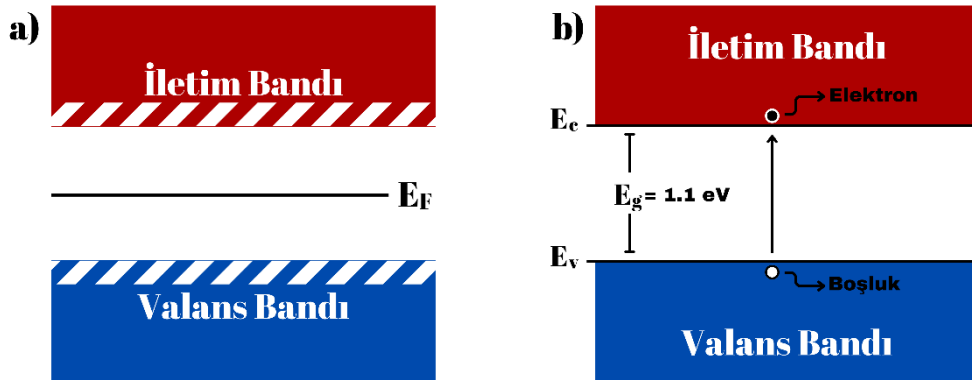
$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (5)$$

Denklem 5'te görülebileceği gibi, içsel bir yarıiletkende Fermi enerjisi (E_F), iletim bandı (E_c) ve valans bandının (E_v) tam olarak ortasında yer almaktadır. Eğer valans bandının üst sınırındaki enerji sıfır olarak kabul edilirse, $E_v = 0$ olur ve $E_c = E_g$ olacağından Fermi enerjisi E_F ;

$$E_F = \frac{E_g}{2} \quad (6)$$

olarak tanımlanabilmektedir (Galsin, 2019).

Si yarıiletkeni özelinde incelemeye devam edersek, Şekil 5b'de Si gibi bir içsel yarıiletkenin enerji bant diyagramını görebiliriz. Mutlak sıfır sıcaklığında değerlik bandı tamamen dolu durumdadır, iletim bandı ise tamamen boştur ve bu iki enerji bandı 1.1 eV 'luk bir E_g enerji bant aralığı ile birbirinden ayrılmaktadır. Bununla birlikte Denklem 6 ve Şekil 5a'da gösterildiği gibi mutlak sıfırda, E_F Fermi enerjisi, E_g yasak bant aralığının tam olarak ortasında yer almaktadır. Sıcaklığın artışıyla birlikte değerlik bandında bulunan elektronların bir kısmı uyarılarak iletim bandına geçer ve sınırlı bir iletkenlik elde edilmiş olur. 300 K oda sıcaklığında, termal enerji E_T 'nin değeri ($k_B T$) yaklaşık 0,026 eV'tur (Galsin, 2019). Yasak enerji bant aralığı (E_g) değeriyle karşılaştırıldığında bu enerji, iletimi sağlamak için hala çok küçüktür (Ibach & Lüth, 2009). Yani oda sıcaklığında içsel yarıiletkenler neredeyse bir yalıtkan gibi davranır. Sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, giderek daha fazla elektron iletim bandına geçer ve böylece içsel yarıiletkenin iletkenliği artar. Bir yarıiletkenin iletkenliğini artırmak için kullanılan yöntemlerden biri, içsel bir yarıiletkenin yapısına



Şekil 5. a) İçsel bir yarıiletkenin enerji bant aralığı ve Fermi seviyesi **b)** Si yarıiletkeninin enerji-bant yapısı ve bantlar arasındaki yük transferi mekanizması

küçük miktarlarda safsızlık eklemektir. Saf bir yarıiletken içine bir safsızlık atomu eklenmesine *doping* ya da *katkılama* denir. İşte bu katkılanmış içsel yarıiletkenlere, *dışsal yarıiletkenler* denmektedir. Çok düşük bir safsızlık seviyesinin bile bir yarıiletkenin iletkenliğini büyük ölçüde değiştirdiği gözlemlenmiştir (Ibach & Lüth, 2009). Bir yarıiletken içine ya beş değerlikli ya da üç değerlikli bir safsızlık eklenir, bu da iletim bandındaki elektronlar ile değerlik bandındaki boşluklar arasında bir dengesizlik yaratır.

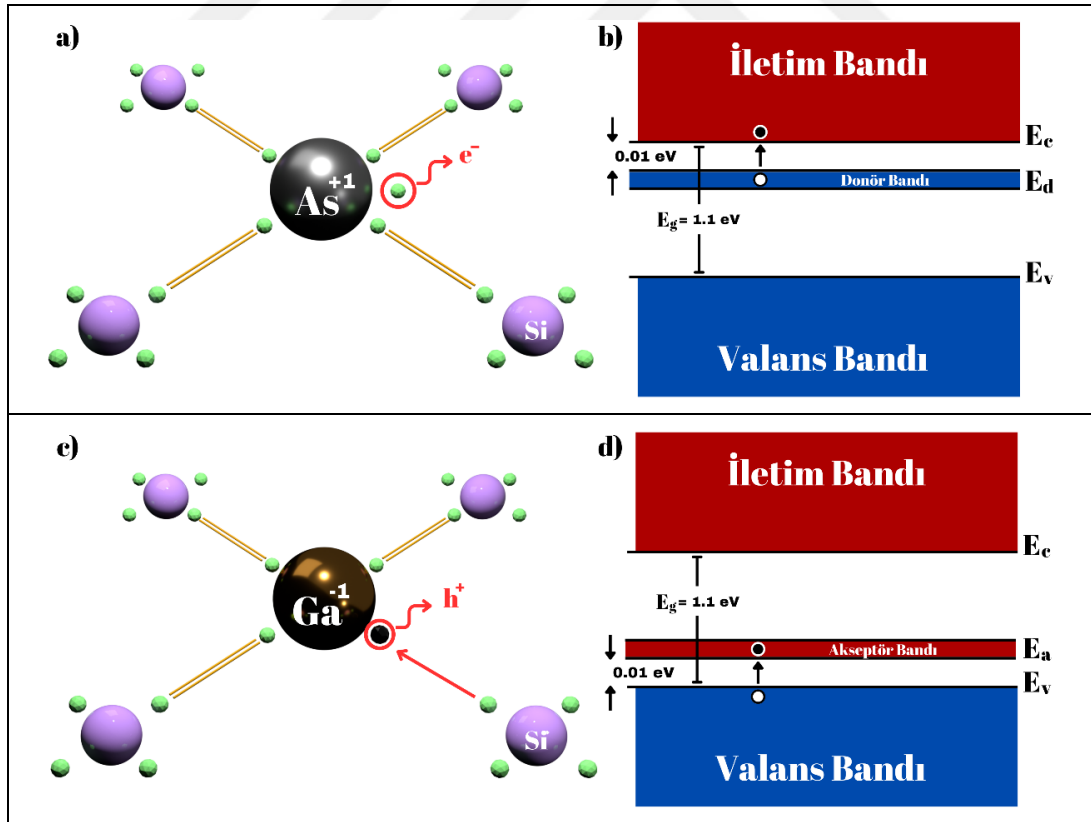
Dışsal yarıiletkenler kendi aralarında iki kategoriye ayrılmaktadır. Bunlardan ilki 5. grup safsızlık atomları içeren ve çoğunluk yük taşıyıcıları negatif yüklü elektronlar olan n-tip yarıiletkenlerdir. Diğer grup ise, 3. grup safsızlık atomları içeren ve çoğunluk yük taşıyıcıları pozitif yüklü boşluklar olan p-tip yarıiletkenlerdir. Her iki grupta da elektronlar ve boşluklar bulunmaktadır. Bu fark, iki yük taşıyıcı arasındaki konsantrasyon farkından dolayı oluşmaktadır (Grundmann, 2021).

Şekil 6a'da görüldüğü gibi son yörüngesinde 4 adet valans elektronu bulunduran saf Silisyum (Si), Germanyum (Ge) gibi bir kristal örgüsü içerisine Fosfor (P) veya Arsenik (As) gibi 5. grup elementlerinden bir atomun katkılандığı düşünülürse, 5 valans elektronuna sahip yabancı elementler, yarıiletkenin 4 komşu atomuyla kovalent bağ yaparken, geride katkı atomuna zayıf olarak bağlı bir elektron bırakacaklardır. Bu elektron kolaylıkla atomundan kopup serbest durumda kalacak ve iletkenlik bandına geçecektir. Böylece oluşan serbest elektrona karşı, valans bandında bir boşluk oluşmayacaktır. Yani elektron iletkenliğe daha fazla katkı sağlayacaktır. Dolayısıyla çoğunluk yük taşıyıcı olarak elektronların hakim olduğu, azınlık yük taşıyıcılar olarak ise boşlukların bulunduğu bu tür malzemelere n-tip yarıiletkenler denir.

Bir n-tip yarıiletken için bant modeli, enerjisi E_d olan donör bandının iletim bandına yakın olduğu durumu içerir. Mutlak sıfırda donör bandının dolu olduğu ve iletim bandının tamamen boş olduğu kabul edilmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda donör bandındaki elektronların bir kısmı iletim bandına atlar. Bu tür sıcaklıklarda Fermi enerjisi E_F , donör bandı ile iletim bandının alt kısmı arasında yaklaşık olarak ortada bulunur. Ayrıca, n-tip yarıiletkenin E_F 'sinin iletim bandının altında ve donör bandının üstünde, $k_B T$ enerjisi kadar bir mesafede olduğu varsayılmaktadır. Bu yaklaşıma göre, bir n-tip yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n_e = N_d e^{(E_F - E_d)/k_B T} \quad (7)$$

şeklinde ifade edilir (Ibach & Lüth, 2009). Eğer valans bandından iletkenlik bandına hiçbir elektron uyarılmazsa, ki bu sadece mutlak sıfır sıcaklığında mümkün olmaktadır, bu durumda iletim bandındaki elektronların sayısı, donör bandındaki



Şekil 6. a) Si yarıiletken örgüsünün içerisine katılanmış As atomu b) n-tip, katkılanmış yarıiletkenin enerji-bant yapısı c) Si yarıiletken örgüsünün içerisine katılanmış Ga atomu d) p-tip, katkılanmış yarıiletkenin enerji-bant yapısı

deliklerin sayısına eşit olmalıdır, $n_e = n_h$. Yani; $T = 0$ sıcaklığında ulaşılan Fermi enerjisinin;

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} \quad (8)$$

iletim bandı ile donör bandının tam ortasında olduğu bulunmaktadır. Sıcaklığın daha da artmasıyla Fermi enerjisi sürekli olarak azalır ve çok yüksek sıcaklıklarda valans ve iletim bantlarının ortasına yaklaşır (Galsin, 2019). Denklem 7'ye bakıldığında, iletim bandındaki elektron yoğunluğunun E_F 'ye bağlı olduğu ve bunun da donör durumlarının sıcaklığına ve yoğunluğuna bağlı olduğu görülmektedir.

Diğer bir yarıiletken tipi olan p-tip malzemeler ise şu şekilde açıklanabilir. Son yörüngesinde 4 valans elektronu bulunduran saf Silisyum (Si), Germanyum (Ge) gibi bir yarıiletken kristal örgüsünün içine, Galyum (Ga), Bor (B) gibi 3. grup elementlerinden bir atomun katkılандığı düşünülürse; son yörüngesinde 3 valans elektronu bulunduran yabancı elementler, yarıiletken atomuyla kovalent bağ yaparken fazladan bir elektrona ihtiyaç duyarlar. Şekil 6c'de görüldüğü gibi yarıiletken kristalinin başka bir bağından kopan elektron bu eksikliği gidermektedir ve o atomun valans bandında bir boşluk bırakmaktadır. Bu boşluk komşu yarıiletken atomundan buraya atlayan bir elektron tarafından doldurulur ve onun bıraktığı boşluk da aynı şekilde başka bir elektron tarafından doldurulacaktır. Dolayısıyla kristal içerisinde elektronların hareketine zıt yönde, pozitif yüklü boşlukların hareketi meydana gelecektir. Bu şekilde iletkenliğin, çoğunluk yük taşıyıcıları olarak pozitif yüklü boşluklar tarafından sağlandığı yarıiletkenlere, p-tip yarıiletkenler adı verilir. Bu yarıiletkenlerde azınlık yük taşıyıcıları ise negatif yüklü elektronlardır.

Şekil 6d'de görülebileceği gibi, p-tip bir yarıiletkende alıcı (akseptör) bandı boştur ve tamamen dolu valans bandına yakın bir yerde bulunur. Düşük sıcaklıklarda valans bandındaki elektronların bir kısmı alıcı banda atlar ve böylece valans bandında delikler oluşur. Düşük sıcaklıklarda Fermi enerjisi valans bandı ile alıcı bant arasında bir yerde bulunur. Ayrıca, E_F 'nin alıcı bandın altında ve valans bandının birkaç $k_B T$ 'lik bir enerji kadar üstünde olduğunu varsayılmaktadır (Galsin, 2019). Bu yaklaşımda değerlik bandındaki deliklerin sayısı;

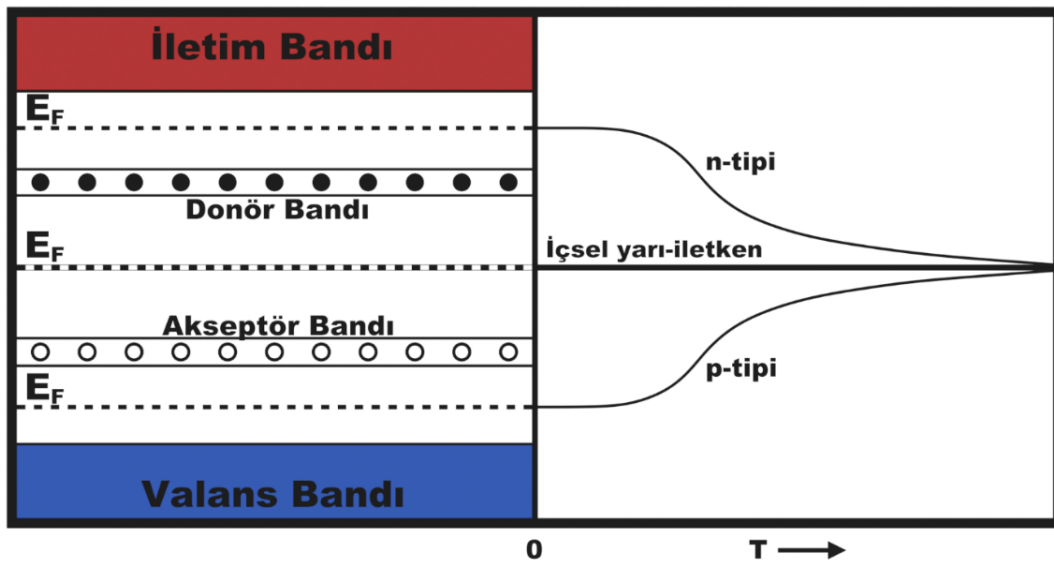
$$n_h = N_h e^{(E_v - E_F)/k_B T} \quad (9)$$

ile verilir. Bu sayının alıcı banttaki elektron sayısına eşit olması gerekmektedir. Eğer valans bandından iletim bandına hiçbir elektron uyarılmazsa, ki daha önce de belirtildiği gibi bu sadece mutlak sıfırda mümkün olmaktadır, bu durumda alıcı banttaki elektronların sayısı, valans bandındaki deliklerin sayısına eşit olmalıdır. Mutlak sıfır sıcaklığında ($T = 0$) Fermi enerjisi;

$$E_F = \frac{E_a + E_v}{2} \quad (10)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir. N-tip yarıiletkenlerdeki duruma benzer şekilde, burada da mutlak sıfırda E_F , valans bandının tepesi ile alıcı bant arasında tam olarak ortada yer alır. Sıcaklığın artmasıyla E_F de artar ve sonuç olarak çok yüksek sıcaklıklarda valans ve iletim bantlarının ortasına yaklaşır (Galsin, 2019). N ve p-tip yarıiletkenler için E_F 'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 7'de gösterilmektedir.

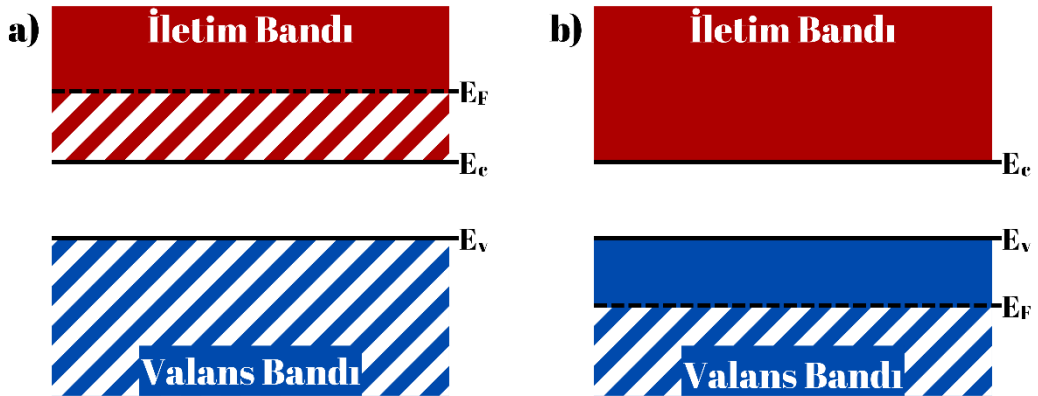
Tüm bunlar doğrultusunda, n-tip yarıiletkenlerdeki elektronlara ve p-tip yarıiletkenlerdeki deliklere ilişkin ifadelerin benzer olması ve katkılamanın konsantrasyonuna bağlı olması dikkate değerdir (Ibach & Lüth, 2009). Dolayısıyla, yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik tipleri, doping yani katkılama işlemiyle istenilen seviyede değiştirilebilmektedir. Örneğin n-tip bir yarıiletkeni p-tip bir yarıiletkene



Şekil 7. İçsel yarıiletkenler, n-tip yarıiletkenler ve p-tip yarıiletkenlerde E_F 'nin

dönüştürmek için, yarıiletkenin kristal yapısı içerisine pozitif bir iyon katkılamaak yeterli olacaktır.

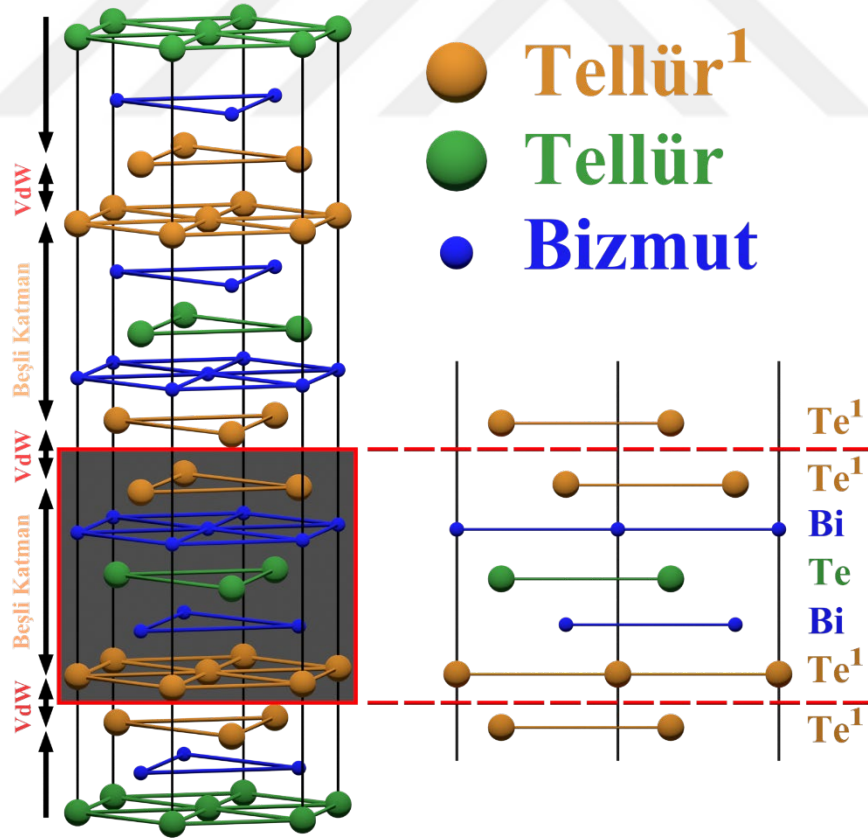
Dışsal bir yarıiletkende safsızlık konsantrasyonu (üç veya beş değerlikli) genellikle çok küçüktür. Bu nedenle, klasik bir dışsal yarıiletkende, safsızlık atomları arasındaki mesafe büyüktür ve bunun sonucunda safsızlık-safsızlık etkileşimi ihmal edilebilir bir düzeydedir. Bu tür dışsal yarıiletkenlere *dejenere olmayan yarıiletkenler* denir. Dışsal bir yarıiletkende safsızlık konsantrasyonunun artmasıyla, safsızlık-safsızlık etkileşimi giderek artar ve bir safsızlık bandı oluşturur (Galsin, 2019). Safsızlık konsantrasyonunun daha da artmasıyla, safsızlık bandının genişliği Şekil 8'de görüleceği gibi, n-tip bir yarıiletkendeki iletim bandıyla veya p-tip bir yarıiletkendeki valans bandıyla örtüşebilecek kadar artar. Bu tür yarıiletkenlere *dejenere yarıiletkenler* denir. N-tip bir dejenere yarıiletkende Fermi enerjisi E_F , iletim bandında yer alırken, p-tip bir dejenere yarıiletkende E_F valans bandının içinde yer alır. N-tip bir dejenere yarıiletkende E_F ve E_c arasındaki enerji durumları çoğunlukla elektronlarla doludur; dolayısıyla iletim bandındaki elektron konsantrasyonu çok büyüktür. Öte yandan, p-tip bir dejenere yarıiletkende, E_v ve E_F arasındaki enerji durumları çoğunlukla boştur (içlerinde delikler vardır) ve değerlik bandındaki delik konsantrasyonu çok büyüktür.



Şekil 8. a) n-tip bir dejenere yarıiletkenin bant yapısı **b)** p-tip bir dejenere yarıiletkenin bant yapısı, Taralı alanlar elektron durumları tarafından işgal edilen bölgeleri temsil etmektedir.

1.3. BiTe Tabanlı Termoelektrik Yarıiletken Malzemeler

Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve Bi_2Se_3 yarıiletkenleri, rhombohedral yapıda, tetradimit tipi kristal örgü olarak adlandırılan $R3m-d_{3d}^5$ nokta grubu ile kristalleşir. Şekil 9'da görüleceği gibi, kristal yapı, her biri 5 atom kalınlığında, beşli katman (Quintuple Layer) olarak adlandırılan katmanlardan oluşur. Rhombohedral ilkel hücre yerine yapı genellikle, her biri $\text{Te}^1\text{-Bi-Te-Bi-Te}^1$ formundaki üç adet katmandan meydana gelen, altıgen birim hücre olarak tanımlanır. Katmanların yönelimi trigonal eksene diktir ve komşu katmanlar, $\text{Te}^1\text{-Te}^1$ tabakaları arasındaki zayıf van der Waals bağları ile bir arada tutulur. Diğer atomlar ($\text{Te}^1\text{-Bi}$ ve Bi-Te) güçlü iyonik-kovalent bağlarla bir arada tutulur. Katmanlar kendi aralarında zayıf Van der Waals tipi bağlarla etkileşim kurdukları için, malzeme parçalanmaya ve Van der Waals aralığınca yarılmaya eğilimlidir. Dolayısıyla yapı belirgin bir şekilde anizotropiktir (Oliver vd., 2015). Katmanlar arasında Van der Waals ve katmanlar içerisindeki atomlar arasında güçlü



Şekil 9. BiTe bileşiğinin kristal yapısı

iyonik-kovalent bağların bulunması bileşiğin katkılanması esnasında da farklı olasılıklara yol açabilir (Arévalo-López vd., 2022).

Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve Bi_2Se_3 bileşenleri, yarıiletken yapıdadırlar ve Tablo 2’den de görülebileceği gibi enerji bant aralıkları sırasıyla yaklaşık olarak, $0.14 - 0.16 \text{ eV}$, $0.25 - 0.30 \text{ eV}$ ve 0.30 eV civarında bulunmaktadır (Funahashi, 2021). Dengeye yakın koşullar altında, stokiyometrik eriyiklerden büyütülen hacimsel yapılar, şaşırtıcı derecede yüksek taşıyıcı yoğunluklarına sahiptir. Bu nedenle bu malzemeleri dejenere yarıiletken olarak adlandırmak daha doğru olacaktır. Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 ’ün oda sıcaklığında taşıyıcı yoğunlukları sırasıyla $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ’tür ve her iki bileşik de p-tip yarıiletkenlerdir. Diğer yandan, Bi_2Se_3 ise oda sıcaklığında $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı yoğunluğuna sahiptir ve bu bileşiği elektronlar domine eder yani diğer iki bileşikten farklı olarak n-tip iletkenlik özelliğine sahiptir. Bi_2Te_3 yarıiletkeninin hacimsel formunda grup V elementinin fazlalığı p-tip malzeme oluştururken, grup VI elementinin fazlalığı n-tip sonuçlar doğurur. Bi_2Te_3 örneğinde, bir bizmut atomunun tellür örgü yapısında bir konumu işgal etmesi durumunda, atomun iletme bir boşluk katkısı yapması beklenir. Ayrıca, bir tellür atomunun bizmut örgü yapısında bir konumu işgal etmesi durumunda, atomun iletme bir elektron katkıda bulunması beklenir. Bu nedenle, bu malzemede taşıyıcıların yüksek konsantrasyonu, Bi veya Te atomlarının yanlış örgü konumlarında bulunmasından kaynaklanabilir (Harman vd., 1957). Fakat ince film formunda elde edilen sonuçlara bakıldığında, yük taşıyıcı karakteristiğini ve taşıyıcı tipini belirlemede, yukarıda bahsedilen element fazlalığı durumu gözlenmemektedir (Peranio vd., 2013). Dolayısıyla ortaya çıkan bu yüksek taşıyıcı yoğunluğu, yük taşıyıcı karakteristikleri ve taşıyıcı tipi, her bileşiği domine eden yerel hataların ağırlığına ve yapılan deneysel çalışmanın parametrelerine bağlıdır (Oliver vd., 2015).

Tablo 2. BiTe tabanlı yarıiletkenlerin temel fiziksel özellikleri (Funahashi, 2021)

Özellikler	Değerler
Erime Sıcaklığı	858 K
Yoğunluk	7.856
Bant Aralığı (300 K)	$0.14 \text{ eV} - 0.30 \text{ eV}$
Etkin Kütle (300 K)	$1.0 m_e (\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3) / 0.8 m_e (\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})$

Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 'ün p-tip yarıiletken olmasının altında yatan sebep, $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-1}$ ve $\text{Sb}_{\text{Te}}^{-1}$ anti-yapısal kusurların yaygınlığıdır. Te alt örgüsünde bir bölgeyi işgal eden ve bir negatif yük taşıyan Bi veya Sb atomu, söz konusu iki bileşiği p-tip yarıiletken yapar. Bi_2Se_3 'te ise Se alt örgüsündeki pozitif yüklü boşluklar (V_{Se}^{+2}) baskındır ve bunları dengelemek için gereken iki elektron, bileşiği belirgin şekilde n-tip taşıma formuna sokar (Oliver vd., 2015).

1.4. Termoelektrik Davranış

Termoelektrik etkinin temelleri 1821 yılında Alman fizikçi Thomas Johann Seebeck tarafından atılmıştır. Birbirinden farklı iki metalin uçları arasında bir sıcaklık farkı oluşturulduğunda, bir pusula iğnesinin normal hareketinin bozulabileceğini farketmiştir. Alman fizikçinin ölümünden sonra tanımlanabilen ve kendi ismiyle anılan bu etkiye, Seebeck etkisi adı verilmiştir. Söz konusu sıcaklık farkı sonucu ortaya çıkan elektriksel potansiyel sebebiyle, oluşturulan devreye bağlanan bir yükün üzerinden akım akmasıyla sonuçlanır. Seebeck'in farkına vardığı bu etkinin üzerinden çok zaman geçmeden, 1834 yılında Fransız fizikçi Jean Charles Anthanase Peltier tarafından, Peltier etkisi olarak anılan başka bir durum fark edilmiştir. Bu etkide ise Peltier, farklı iki iletkenin ara yüzeyinden akım geçirilmesi durumunda ısının ya emildiğini ya da dışarı atıldığını fark etmiştir.

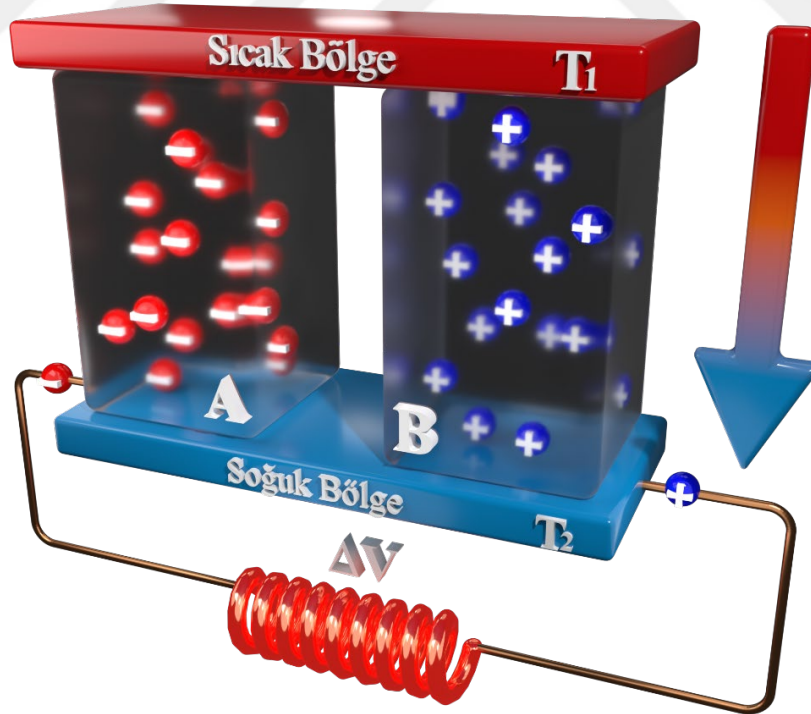
Seebeck ve Peltier'in buluşlarından sonra, çalışmaları devam ettiren William Thomson, bu etkileri termodinamik yasaları çerçevesinde inceleyerek bir bütün haline getirmiştir. Kendi adıyla yayımlanan çalışmasında Thomson, farklı iki iletken hem ısıtılıp hem üzerinden akım geçirildiğinde, “bütün yapı boyunca ısı ya emilir ya da dışarıya atılır” şeklinde tanımlamıştır ve bu durum Thomson etkisi olarak anılmaktadır.

Daha sonra Edmund Altenkirch tarafından termoelektrik malzemelerin teorik ifadeleri oluşturulmuştur. Termoelektrik bir malzemenin, iyi termoelektrik özellikler göstermesi için Seebeck katsayısının ve elektriksel iletkenliğin yüksek; termal iletkenliğin düşük olması gerektiğini söyleyen Altenkirch, bu malzemeleri karakterize etmek için ise bir formülasyon tanımlamıştır. Bu tanım sayesinde termoelektrik malzemelerin performansını ifade eden boyutsuz termoelektrik malzeme performans katsayısı (ZT) parametrelerinin açıklanması sağlanmıştır (Özgün, 2009).

1.4.1. Seebeck Etkisi

TE etkiden enerji üretilebilmesi tekniği, Seebeck etkisine dayanır. Seebeck etkisi bir sıcaklık gradyanının doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmesini tanımlayan etkidir (Wu vd., 2021). Şekil 10'da görüldüğü gibi, malzemenin taşıyıcı türüne göre elektron veya boşluk olarak adlandırılan yük taşıyıcıları sıcaklık farkından dolayı, sıcak taraftan soğuk tarafa doğru hareket eder. Hareketli yük taşıyıcıları soğuk tarafa doğru hareket ederek zıt yüklü ve hareketsiz çekirdeklerini sıcak tarafta bırakırlar ve bu durum termoelektrik voltajın oluşmasına neden olur (Yelgel, 2013). Yük ayrımının yarattığı elektrik alanı sonucunda eşit miktarda yük taşıyıcı sıcak tarafa doğru sürüklenir ve soğuk taraftaki yük taşıyıcılarındaki artış azalarak bir noktada dengelenir. Bu noktada malzeme kararlı duruma ulaşmış olur.

Seebeck etkisi, parçacıkların sıcaklık gradyanı boyunca termal difüzyonunun genel mekanizmasından kaynaklanır. Sıcaklık gradyanının (dT/dx) varlığında, parçacıklar üzerine termal kuvvet ($-S_{tr} dT/dx$) etki eder (Oliver vd., 2015). Bir elektrik iletkeninde, bu, iletkenin iki ucunda zıt elektrik yüklerinin birikmesine neden



Şekil 10. Sıcak taraftan soğuk tarafa hareket eden yük taşıyıcıları ile meydana gelen Seebeck Etkisi ve oluşan voltaj

olur ve bunun sonucunda bir elektrik alanı (E_x) oluşur. Denge durumunda termal kuvvet, elektrik yükü q tarafından telafi edilen elektrostatik kuvvet qE_x ile dengelenir. Kuvvetler;

$$-S_{tr} \frac{dT}{dx} = qE_x = -q \frac{dV}{dx} \quad (11)$$

denklemini oluşturur. Burada S_{tr} , parçacıkların taşınma entropisidir. Bu denklemden yola çıkılarak Seebeck katsayısı:

$$S \equiv \frac{dV}{dT} = \frac{S_{tr}}{q} \quad (12)$$

şeklinde elde edilir (Oliver vd., 2015). Termoelektrik elektromotor kuvveti adı verilen voltaj, iletkenlerin bağlantı noktaları farklı sıcaklıklarda tutulursa iletkenler boyunca sürekli bir akımın akmasına neden olan iki farklı malzeme arasındaki sıcaklık farkıyla üretilir. Şekil 10'daki devre durumunda, 1 ve 2 numaralı bağlantı bölgeleri birbirinden farklı T_1 ve T_2 sıcaklıklarında tutulur. Burada $T_1 > T_2$ 'dir ve ΔV devrenin iki ucu arasında oluşur.

Bir termoelektrik çiftin iki tarafı arasında bir sıcaklık gradyanı oluşturulup, yük taşıyıcıları sıcak taraftan soğuk tarafa doğru hareket ettiğinde üretilen voltaj;

$$\Delta V = V_A - V_B = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (13)$$

denklemleri ile verilir (Yelgel, 2013). Burada ΔV üretilen voltaj, S_A ve S_B sırasıyla, A ve B malzemelerinin Seebeck katsayısı ve ΔT , uygulanan sıcaklık farkıdır. Seebeck katsayısı, o malzemedeki sıcaklık farkına tepki olarak indüklenen termoelektrik voltajın büyüklüğünü ölçer ve V/K birimiyle verilir.

1.4.2. Peltier Etkisi

İlk kez 1834 yılında Jean Peltier tarafından keşfedilen bu etki, Seebeck etkisinin tersi sayılabilecek, elektriğin ısı transferine dönüşmesi durumudur. Temas halindeki farklı iki malzemeden bir elektrik akımı geçirilirse ısı, bağlantı noktalarının birinde üretilecek ve diğerinde emilecektir. Açık bir devrenin iki ucuna harici bir elektromotor kuvveti kaynağı uygulanırsa ve devreden bir I akımı akarsa, ısı bir

bağlantı noktasında emilir ve diğer bağlantı noktasında serbest bırakılır. Sonuç olarak akımın yönüne bağlı olarak bir bağlantı noktası soğurken diğeri ısınacaktır. Soğuk bağlantı tarafından birim zamanda emilen Peltier ısısı (Q) şu şekilde verilir:

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_{AB}I = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (14)$$

burada Π_A ve Π_B sırasıyla A ve B malzemelerinin Peltier katsayılarıdır (Goldsmid, 2010). Peltier etkisi elektrik akımının her zaman termal enerjiyi de taşımasından kaynaklanmaktadır. Elektrik akımı yoğunluğunun, taşıdığı ısı akımı yoğunluğuna oranı olarak ifade edilen bu durum, malzemenin mutlak Peltier katsayısı π olarak tanımlanır (Oliver vd., 2015). A ve B gibi iki iletkenin birleşiminde ortaya çıkan net Peltier ısısı;

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad (15)$$

ile verilmektedir. Akım A'dan B'ye aktığında bağlantı noktasında ısı üretiliyorsa Π_{AB} pozitifdir.

1.4.3. Thomson Etkisi

Termoelektrik etkilerin sonuncusu olan Thomson etkisi, sıcaklık gradyanına maruz kalan, akım taşıyan bir iletkende emilen veya yayılan ısının hızı olarak ifade edilir. J akım yoğunluğu homojen bir iletkenin aktığında;

$$q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \quad (16)$$

olarak tanımlanan Thomson etkisi nedeniyle birim hacim q 'da ısı üretilir; burada ρ malzemenin öz direncidir, μ Thomson katsayısıdır ve dT/dx ise iletken boyunca sıcaklık gradyanıdır. Seebeck katsayısında olduğu gibi Thomson katsayısının birimi de V/K 'dir. Seebeck ve Peltier etkisi yalnızca iki farklı malzeme arasında gözlemlenebilirken, Thomson etkisi tek bir homojen malzeme için doğrudan ölçülebilir (Oliver vd., 2015).

1.5. Termoelektrik Performans

İyi termoelektrik malzemeler elde etmek için yüksek elektriksel iletkenliğe, ısının elektrik gücüne veya elektrik gücünün soğutma performansına maksimum dönüşümü için büyük Seebeck katsayılarına ve sıcaklık gradyanını korumak için düşük termal iletkenliğe sahip olması gerektiği bulunmuştur. Termoelektrik performans, 1900’lü yılların başında Altenkirch tarafından aşağıdaki denklemle ifade edilen boyutsuz *figure of merit* değeriyle karakterize edilmiştir.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (17)$$

Burada S Seebeck katsayısı (V/K), σ elektriksel iletkenlik (S/m), κ termal iletkenlik (W/mK) ve T mutlak sıcaklıktır (K) (Zebarjadi vd., 2012). Tek bir malzemenin termoelektrik performansının standart ölçüsü, *figure of merit* değeri (ZT) ile belirlenir (Yelgel, 2013). Performans katsayısı olarak adlandırabileceğimiz bu değer ne kadar yüksek olursa, termoelektrik malzemeden elde edilen verimlilik de aynı doğrultuda yüksek olmaktadır. Denklem 17’nin üst kısmı ($S^2 \sigma$) ise termoelektrik güç faktörünü (PF) ifade etmektedir.

Denklem 17 göz önüne alındığında görüldüğü gibi en iyi çıktı performansı için, yüksek Seebeck katsayısına (S) yüksek elektriksel iletkenliğe (σ) ve düşük termal iletkenliğe (κ) sahip malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu davranışlar elektriksel özelliklerden ve bu özelliklerin karmaşık ilişkilerinden etkilendiği için bu kriteri optimize etmek oldukça zordur. Dolayısıyla uygun şartlar sağlanmalı ve en optimum durum elde edilmelidir.

Tüm bunların yanında Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve termal iletkenlik (κ) birbiriyle ilişkili kavramlardır ve ne yazık ki birbirlerinden bağımsız tutularak enerji verimliliğinde bir gelişim sağlanamamaktadır (Chaturvedi, 2014). Bu durumu şu denklemlerle açıklayabiliriz;

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (18)$$

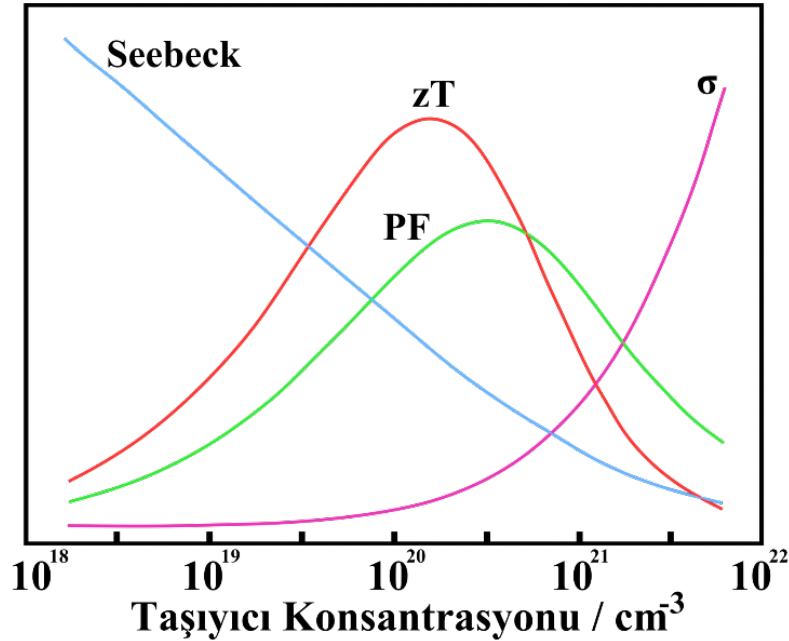
burada e temel taşıyıcı yükü, k_B Boltzmann sabiti, m^* yük taşıyıcılarının etkin kütlesi, h Planck sabiti ve n yük taşıyıcılarının konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Denklemden de görüleceği gibi Seebeck katsayısı, yük taşıyıcıların etkin kütlesi ve yük taşıyıcı konsantrasyonuyla ilişkilidir. Elektriksel iletkenlik ise;

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h) \quad (19)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada n_e ve n_h sırasıyla elektronların ve boşlukların taşıyıcı konsantrasyonu, μ_e ve μ_h ise sırasıyla elektronların ve boşlukların taşıyıcı hareketliliğidir. Denklem 18 ve Denklem 19'a bakıldığında anlaşılmaktadır ki; taşıyıcı konsantrasyonunun yükseltilmesi elektriksel iletkenliği artırırken, Seebeck katsayısını düşürmektedir. Bu iki parametre termoelektrik malzemenin performans katsayısına (ZT) direkt etki ettiği için, taşıyıcı konsantrasyonunda optimum bir değerin hedeflenmesi oldukça önemlidir.

Neredeyse tüm iyi termoelektrik malzemeler metallere benzer pek çok özelliğe sahip olacak kadar çok serbest elektrona sahip yüksek katkı yani dejenere yarıiletkenlerdir. Yük taşıyıcı konsantrasyonu, içsel kusurlara (atom boşlukları gibi) ve ayrıca dışsal katkı maddelerine (safsızlıklar) bağlıdır. Şekil 11'den de görüleceği gibi ZT 'deki tüm özellikler, Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve termal iletkenlik, yük taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olduğundan, bir malzemede yüksek ZT elde



Şekil 11. Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve güç faktörünün (PF), taşıyıcı konsantrasyonuyla değişimi

etmek, yük taşıyıcı konsantrasyonunun optimize edilmesini gerektirir (Rojas vd., 2017).

Diğer bir yandan elektriksel iletkenlik (σ) ile termal iletkenlik de (κ) birbiriyle ilişkilidir. Örneğin, bir metalin termal iletkenliği (κ), Wiedemann-Franz yasası tarafından belirtildiği gibi elektriksel iletkenlik ile orantılıdır. Çünkü metallerde, fononların termal iletkenliğe etkisi göz ardı edilebilecek kadar küçüktür. Bu nedenle metallerde, termal iletkenlik optimizasyonu ile yüksek bir enerji verimliliği elde etmek zordur (Rojas vd., 2017). Wiedemann-Franz yasası göz önüne alındığında, termal iletkenlik ile elektriksel iletkenlik arasındaki ilişki açıkça görülmektedir.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (20)$$

Burada L , Lorenz sabitini ifade etmektedir (Oliver vd., 2015).

Yarıiletkenlerde ise termal iletkenlik, örgü termal iletkenliği (κ_l) ve elektriksel termal iletkenliğin (κ_e) toplamıyla ifade edilir. Bunun sebebi yarıiletkenlerde fononların, iletkenler gibi malzemelere kıyasla termal iletkenliğe çok daha fazla etki etmesidir.

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (21)$$

Yarıiletkenlerde elektriksel termal iletkenlik (κ_e) ile elektriksel iletkenlik (σ) arasında bir ilişki vardır. Dolayısıyla yarıiletkenlerde Wiedemann-Franz yasası;

$$\frac{\kappa_e + \kappa_l}{\sigma} = LT \quad (22)$$

halini alır (Szczeczek vd., 2011).

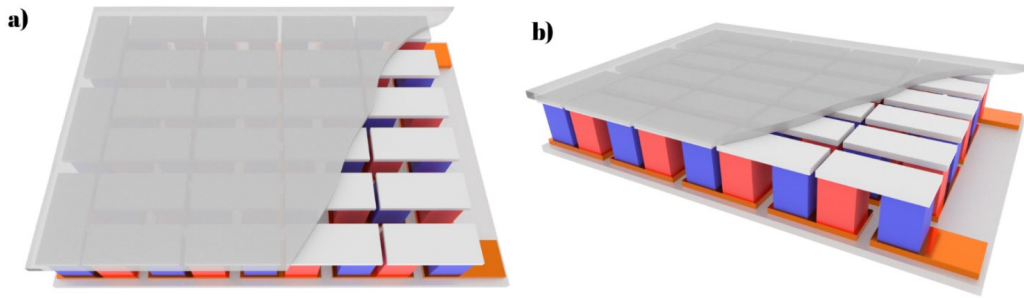
Bununla birlikte, yarıiletkenlerde ısı, ağırlıklı olarak örgü termal iletkenliği (κ_l) tarafından iletilmektedir. Bu sebeple termal iletkenliğin, örgü termal iletkenliği (κ_l) üzerinden azaltılması oldukça ilgi çekicidir. Böylelikle termal iletkenlik azalırken, Wiedemann-Franz yasası gereği elektriksel iletkenlikte (σ) bir değişiklik olmayacaktır. Dolayısıyla yüksek katkılı yarıiletkenler, en iyi termoelektrik malzemelerden olmaya adaydır. Tüm bunlara rağmen, örgü termal iletkenliğini (κ_l) azaltmak özellikle kristal örgünün yapısı, sertliği, atomik kütleleri ve diğer özellikleri

tarafından belirlenen birçok parametreye bağılı olduğu için oldukça zordur (Rojas vd., 2017).

ZT değerinin iyileştirilmesi, termoelektrik jeneratörlerin performansına direkt etki ettiği için oldukça önemlidir. $ZT = 1$ değeri uzun süre boyunca bir eşik değer olarak kabul edilmiştir. Bu değerin üzerine çıkan birkaç çalışma yapılmış ve bunlar doğrultusunda termoelektrik nanojeneratör (TENJ) tasarımları büyük yol kat etmiştir. Yapılan çalışmalar ZT değerinin artırılması için bizlere nanoteknolojik gelişmeleri işaret etmektedir (Nuthongkum vd., 2017). Son yıllarda ZT değerini 1'in üzerine çıkarmayı başaran malzeme sistemlerinin tamamı, nano yapıları kullanan sistemlere dayanmaktadır (C. W. Lee vd., 2017). Fakat enerji talebinin yükseldiği bu dönemde, büyük çaplı üretim mekanizmalarından kendi enerjisini üretebilen cihazlara kadar geniş bir yelpazede kullanılması planlanan TENJ'lerde hedef, $ZT = 3$ ve üzeridir (Rojas vd., 2017).

1.6. BiTe Tabanlı Termoelektrik İnce Filmler

Son yıllarda bilimsel topluluk tarafından büyük ilgi gören geniş bir yelpazedeki iki boyutlu (2B) malzemeler, gerek elektronik özellikler gerekse de yapısal özellikler bağlamında son derece yüksek performans göstermişlerdir. 2B materyaller katmanlı yapıları ve benzersiz elektronik davranışları nedeniyle çok çekici bir materyal sınıfı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu katmanlı materyaller, olağanüstü avantajları nedeniyle verimli TE materyaller olarak birçok potansiyel kullanım alanı bulunmaktadır. İnce filmler, kalınlık yönünden sınırlı yük transfer mekanizmaları olarak 2B malzemelerin geleneksel bir örneğidir, bu da istenilen uygulamalar için mükemmel bir malzeme formu olmasını sağlar (Kushwaha vd., 2021). Malzemenin herhangi bir boyutunun



Şekil 12. Elektriksel olarak seri, termal olarak paralel bağlı p ve n-tip yarıiletken elemanlarla tasarlanan bir TE modülün a) üstten ve b) yandan model görüntüsü.

azaltılması, gözlemlenebilecek kadar büyük derecede yük-sınırlama etkisi meydana getiren 2B bir yapı oluşumuna neden olmaktadır. İnce filmler, katmanlı yapılar ve süper-örgü yapıları genellikle 2B yapılar olarak kabul edilir. 2B materyaller ilk olarak grafenin keşfinden sonra ortaya çıkmıştır ve nanölçekteki dikkate değer özellikleri çeşitli uygulamalar için önemli hale gelmiştir (Xu vd., 2014). Grafenin etkileyici elektronik özellikleri, TE etkiler üzerine çeşitli teorik ve deneysel araştırmalara da yol açmıştır. Bu gelişmelerin akabinde çeşitli diğer 2B materyaller, TE uygulamaları için potansiyel olarak önemli hale gelmiştir. 2B materyallerin düşük boyutları ve kalınlığa bağlı özellikleri, TE performans kapsamında ilerideki gelişmeler için umut vericidir. Tüm bunlar ışığında, uyarlanabilir performansı kolaylaştıran boyut sınırlama gibi avantajları nedeniyle TE uygulamalarına yönelik 2B malzemelere büyük ilgi oluşmuştur (Kumar & Singh, 2021).

İnce film teknolojisi, üretilmekte olan ve gelecekte üretilecek olan cihazların gelişiminde önemli bir rol oynar. Bu cihazlar, enerji verimliliği oldukça yüksek görüntüleme cihazlarından, güneş pili, termoelektrik nanojeneratörler, yakıt hücresi, piller, piezoelektrik nanojeneratörler, süper kapasitörler gibi enerji hasadı ve enerji depolama cihazlarına kadar geniş bir yelpazede yer almaktadır. Şekil 12’de modellenen bir termoelektrik jeneratörün yapısı sunulmuştur. Bir termoelektrik modül, elektriksel olarak seri ve termal olarak paralel olan p ve n-tip yarıiletken dizisinden meydana gelmektedir (Nozariasbmarz vd., 2020). İnce filmler, genellikle hacimsel formlarından farklı olabilen özelliklere sahiptir. Bir film, yüzey özellikleri, hacimsel formunun yüzey özelliklerinden farklı olduğu sürece ince olarak kabul edilir (Arunkumar vd., 2015). İnce filmler, genellikle daha büyük bir yüzey/hacim oranına sahip olduklarından dolayı, yüzey ve ara yüzey özellikleri filmin özelliklerini belirler. Nanometreden birkaç mikrometreye kadar uzanan ince filmlerin özellikleri genellikle filmin kalınlığına, filmin büyütüldüğü alttaşına ve ince filmlerin üretiminde kullanılan biriktirme yöntemleri ile bu yöntemler esnasında kullanılan biriktirme koşullarına bağlıdır. İnce film üretimi genellikle istenen malzemenin, istenen alttaş üzerine atomik birikim ile büyütülmesiyle gerçekleştirilir. Bu durum, biriktirme koşullarına bağlı olarak tek kristal, polikristal veya amorf bir yapı oluşumuna sebebiyet verebilmektedir. İnce film teknolojisi, gözeneklilik, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve tanecik boyutu gibi çeşitli özelliklerin mühendisliği açısından

oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Bu avantajlar, yeni ürünlerin ince film formunda geliştirilmesine ve geleneksel üretim tekniklerindeki atıkların azaltılmasına yardımcı olmaktadır (Babu & Moorthy, 2015). Malzemenin Seebeck katsayısının, elektriksel iletkenliğinin ve termal iletkenliğinin optimizasyonu TE performansını önemli ölçüde arttırmaktadır. Bununla birlikte, bu özelliklerin birbirine bağımlılığı nedeniyle genel performansın optimize edilmesi zorlu bir süreç olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanometre ölçeğinde mühendislik, TE performansı arttırmak için etkili bir çözüm olarak düşünülmektedir. Düşük boyutlu süper-örgü yapılarının, yük taşıyıcılarının akışını düzenleyerek daha iyi bir TE performansı ortaya çıkarabileceği öne sürülmüştür (K. H. Lee vd., 2020; Szczech vd., 2011). Nanometre ölçeğindeki malzemelerde Seebeck katsayısında artış görülmektedir. Bu durum, nano boyutlarda yük taşıyıcılarının sınırlanması sonucunda daha fazla elektronun yüksek enerji durumlarında bulunmasını sağlamakta ve üretilen gerilim değerini arttırmaktadır (Kumar & Singh, 2021). Ayrıca, nanometre ölçeğindeki malzemeler yüksek bir yüzey alanı/ara yüzey alanı oranına sahiptir, bu da termal iletkenliği azaltan fonon saçılmasını artırır (Jia & Gao, 2014). Dolayısıyla, nanometre ölçeğinde mühendislik, 2B malzeme çalışmaları sonucu ortaya çıkan avantajların tescillenmesi ve ince film üretim sistemlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte, geçtiğimiz iki 10 yıllık sürede ince film üretimine odaklanan pek çok çalışma ve bu doğrultuda oldukça çeşitli araştırmalar ile sonuçlanmıştır. Malzeme veriminin nano mühendislik ile oldukça uyumlu şekilde geliştirilebileceği görülmüş ve ince film katmanlı yapılarla beraber, alaşımlı nano sistemler (Manzano vd., 2013), nano teller (Budnik vd., 2013; M. H. Liao vd., 2018) gibi birçok yeni yaklaşım ortaya konmuş; termoelektrik etkinin ve dolayısıyla termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi anlamında ince film yapıları büyük önem kazanmıştır. Bu bağlamda yapılan geniş çaplı araştırmalarda yoğun olarak, üstün termoelektrik özellikler gösteren BiTe esaslı ince filmler üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir. En iyi termoelektrik malzemelerden biri olarak kabul edilen, tetradymite tipi BiTeSb yapıları, ilk kez 1950'lerin ortalarında meydana çıkarıldıktan sonra hacimsel malzemelerde iyi bir şekilde çalışılmıştır. Son zamanlarda, temiz enerjiye artan ilgi ve üretim tekniklerindeki hızlı ilerlemeler, bu klasik TE malzeme sisteminde daha fazla gelişmeye yol açmıştır.

Tablo 3. Literatürden derlenen p-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri

Referans	Malzeme	Üretim Metodu	Altaş	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Elektriksel Özdirenç ($10^{-3} \Omega.cm$)	Güç Faktörü ($10^{-4} W/m.K^2$)	Ölçüm Sıcaklığı (K)
(C. W. Lee vd., 2017)	p-Sb ₂ Te ₃	Kimyasal Buhar Biriktirme	Grafen	155	1612,9	0,62	35,9	-
(Budnik vd., 2013)	p-Bi ₂ Te ₃	Termal Buharlaştırma	Cam	170	450.4	2,22	14	Oda Sıcaklığı
(Fu vd., 2015)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektron Demeti Buhar Biriktirme	Si Zar	120	290.7	3,44	4,1	Oda Sıcaklığı Civarı
(Fu vd., 2015)	p-Sb ₂ Te ₃	Elektron Demeti Buhar Biriktirme	Si Zar	137,5	280.1	3,57	5,3	Oda Sıcaklığı Civarı
(Francioso vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	SiO ₂	96,6	93,45	10,7	0,88	~ 523 K
(Goto vd., 2017)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂	220	90,9	11	4,3	420
(M. H. Liao vd., 2018)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ /Si	177	720	1,38	4,35	~ 400 K
(M. H. Liao vd., 2018)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ /Si	150	700	1,42	3,21	~ 400 K
(M. H. Liao vd., 2018)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ /Si	145	620	1,61	3,39	~ 400 K
(Zou vd., 2002)	p-Sb ₂ Te ₃	Birlikte Buharlaştırma	Cam	160	320	3,12	9,13	Oda Sıcaklığı
(Murmu vd., 2019)	p-Bi ₂ Te ₃	İyon Demeti Sıçratma	SiO ₂ /Si	287,6	9,6	104,1	8	Oda Sıcaklığı
(Takashiri & Hamada, 2016)	p-Bi ₂ Te ₃	Flaş Buharlaştırma	Cam	246	635	1,57	38,4	Oda Sıcaklığı
(Takashiri & Hamada, 2016)	p-Bi ₂ Te ₃	Flaş Buharlaştırma	Cam	232	412	2,42	22,1	Oda Sıcaklığı
(Takashiri & Hamada, 2016)	p-Bi ₂ Te ₃	Flaş Buharlaştırma	Cam	213	469	2,13	21,2	Oda Sıcaklığı
(Takashiri vd., 2010)	p-Bi ₂ Te ₃	Flaş Buharlaştırma	Cam	236	640	1,56	35,6	Oda Sıcaklığı Civarı
(Fan vd., 2013)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Soda-Kireç Camı	159	726	1,37	18,1	Oda Sıcaklığı
(Fan vd., 2013)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Soda-Kireç Camı	214	292,6	3,41	13,4	Oda Sıcaklığı

Tablo 3 (Devam). Literatürden derlenen p-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri (Devam)

Referans	Malzeme	Üretim Metodu	Alttaş	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Elektriksel Özdirenç ($10^{-3}\Omega.cm$)	Güç Faktörü ($10^{-4} W/m.K^2$)	Ölçüm Sıcaklığı (K)
(Fan vd., 2013)	p-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Soda-Kireç Camı	148	325	3,07	7,06	Oda Sıcaklığı
(Kashiwagi vd., 2011)	p-Bi ₂ Te ₃	Flaş Buharlaştırma	Alümina	198	398	2,51	15,6	Oda Sıcaklığı
(Zou vd., 2001)	p-Bi ₂ Te ₃	Birlikte Buharlaştırma	Cam	81	322,5	3,1	20,5	Oda Sıcaklığı

Tablo 4. Literatürden derlenen n-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri

Referans	Malzeme	Üretim Metodu	Alttaş	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Elektriksel Özdirenç ($10^{-3}\Omega.cm$)	Güç Faktörü ($10^{-4} W/m.K^2$)	Ölçüm Sıcaklığı (K)
(Goncalves vd., 2010)	n-Bi ₂ Te ₃	Birlikte Buharlaştırma	Poliimid	248	793,6	1,26	48,7	Oda Sıcaklığı
(Nuthongkum vd., 2017)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Poliimid	118,6	675,6	1,48	9,49	Oda Sıcaklığı
(Nuthongkum vd., 2017)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Poliimid	34,6	1580	0,63	1,89	Oda Sıcaklığı
(Nuthongkum vd., 2017)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Poliimid	58,2	561	1,78	1,90	Oda Sıcaklığı
(X. Wang vd., 2013)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ /Si	242	361	2,77	21	Oda Sıcaklığı
(Kurokawa vd., 2020)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Cam	163	1016	0,97	27,3	Oda Sıcaklığı
(C. W. Lee vd., 2017)	n-Bi ₂ Te ₃	Kimyasal Buhar Biriktirme	Grafen	175	1204,8	0,83	35,2	-
(Manzano vd., 2013)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	Platin	73	1110	0,90	6	380 K
(Budnik vd., 2013)	n-Bi ₂ Te ₃	Termal Buharlaştırma	Cam	135	380,2	2,63	6,92	Oda Sıcaklığı
(Lin vd., 2013)	n-Bi ₂ Te ₃	Termal Buharlaştırma	SiO ₂ /Si	132,02	347,27	2,88	6,05	Oda Sıcaklığı

Tablo 4 (Devam). Literatürden derlenen n-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri

Referans	Malzeme	Üretim Metodu	Altaş	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Elektriksel Özdirenç ($10^{-3}\Omega.cm$)	Güç Faktörü ($10^{-4} W/m.K^2$)	Ölçüm Sıcaklığı (K)
(Zheng vd., 2020)	n-Bi ₂ Te ₃	Tek Kaynak Buharlaştırma	Poliimid	131	303	3,30	4	~ 623 K
(You vd., 2012)	n-Bi ₂ Te ₃	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme	GaAs Zar	225	384.6	2,60	18,6	Oda Sıcaklığı
(Fu vd., 2015)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektron Demeti Buhar Biriktirme	Si Zar	120	290.7	3,44	4,1	Oda Sıcaklığı Civarı
(Francioso vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	SiO ₂	96,6	93,45	10,7	0,88	~ 523 K
(Bo vd., 2019)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	Au/ITO	64,9	1240	0,80	5,23	Oda Sıcaklığı
(Inayat vd., 2012)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	TiN Kaplı Paslanmaz Çelik	97	467.2	2,14	4,4	-
(H. Zhang vd., 2022)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	Si Zar	169,5	1980	0,50	56,8	Oda Sıcaklığı
(Le vd., 2014)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	189,7	647,3	1,54	23,3	Oda Sıcaklığı
(Le vd., 2014)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	172,8	814,3	1,22	24,3	Oda Sıcaklığı
(Le vd., 2014)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	178,2	574.7	1,74	18,2	Oda Sıcaklığı
(Kulsi vd., 2015)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	ITO-Kaplı İletken Cam	29	4033.7	0,24	3,4	Oda Sıcaklığı
(Kulsi vd., 2015)	n-Bi ₂ Te ₃	Elektrokimyasal Biriktirme	ITO-Kaplı İletken Cam	25	4838	0,2	3,02	Oda Sıcaklığı
(Zou vd., 2002)	n-Bi ₂ Te ₃	Birlikte Buharlaştırma	Cam	200	598,8	1,30	6,70	Oda Sıcaklığı
(Le vd., 2014)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	178,2	572	1,74	18,2	Oda Sıcaklığı
(Le vd., 2014)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	172,8	814,3	1,22	24,3	Oda Sıcaklığı

Tablo 4 (Devam). Literatürden derlenen n-tip ince film çalışmalarının termoelektrik parametreleri (Devam)

Referans	Malzeme	Üretim Metodu	Altaş	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Elektriksel Özdirenç ($10^{-3}\Omega.cm$)	Güç Faktörü ($10^{-4} W/m.K^2$)	Ölçüm Sıcaklığı (K)
(Le vd., 2014)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	189,7	647,3	1,54	23,3	Oda Sıcaklığı
(Li Bassi vd., 2009)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	Si/Mika	186	1464	0,68	50,6	Oda Sıcaklığı
(Li Bassi vd., 2009)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	Si/Mika	170	532	1,87	21,2	Oda Sıcaklığı
(Chang & Chen, 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Atımlı Lazer Biriktirme	SiO ₂ /Si	91	230	4,34	1,90	Oda Sıcaklığı
(Deng vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ Cam	46	2990	0,33	6,4	350
(Deng vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ Cam	58	2260	0,44	7,7	400
(Deng vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ Cam	60	1390	0,71	5,0	Oda Sıcaklığı
(Deng vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂ Cam	70	1840	0,54	8,8	350
(Z. Zhang vd., 2011)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	Parlatılmış SiO ₂ Cam	200	840	1,19	33,7	Oda Sıcaklığı
(Da Silva vd., 2005)	n-Bi ₂ Te ₃	Birlikte Buharlaştırma	Cam	228	353,4	2,82	18,4	Oda Sıcaklığı
(Zou vd., 2001)	n-Bi ₂ Te ₃	Birlikte Buharlaştırma	Cam	228	769,2	1,30	39,9	Oda Sıcaklığı
(Peranio vd., 2006)	n-Bi ₂ Te ₃	Molekül Demeti Epitaksisi	BaF ₂	201	670	1,49	27	Oda Sıcaklığı
(Peranio vd., 2006)	n-Bi ₂ Te ₃	Molekül Demeti Epitaksisi	BaF ₂	208	444	2,25	19,2	Oda Sıcaklığı
(Peranio vd., 2006)	n-Bi ₂ Te ₃	Molekül Demeti Epitaksisi	BaF ₂	167	1008	0,99	28,1	Oda Sıcaklığı
(Peranio vd., 2006)	n-Bi ₂ Te ₃	Molekül Demeti Epitaksisi	BaF ₂	251	394	2,53	24,8	Oda Sıcaklığı
(Tan vd., 2013)	n-Bi ₂ Te ₃	Manyetik Alanda Sıçratma	SiO ₂	102	1430	6.99	14,8	Oda Sıcaklığı

Özellikle, tanecik sınırlarında fonon saçılmasını artırarak termal iletkenliğin önemli ölçüde azaltılması ve boyut sınırlama etkilerinin de kullanılmaya başlanmasıyla birlikte, Seebeck katsayısındaki iyileştirmeler sayesinde, Bi_2Te_3 yapılarında 1.5'e ulaşan ZT değerleri elde edilmiştir. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ süper-örgü yapıları için bildirilen 2.4 gibi sansasyonel ZT değerleri bile elde edilmiştir (Venkatasubramanian vd., 2001). Burada hem artırılmış elektriksel özelliklerin hem de azaltılmış termal iletkenliğin yüksek ZT değerine katkıda bulunabileceği görülmüştür. Ne yazık ki, bu tür olağanüstü ZT değerlerini yeniden üretmeye yönelik birçok yeni girişim şimdiye kadar başarısız olmuştur (Oliver vd., 2015). Yapılan çok sayıda termoelektrik ince film çalışması derlenmiş ve elde edilen elektriksel ve termoelektriksel çıktılar Tablo 3'te özetlenmiştir. Çalışmalarına devam eden araştırmacılardan Bassi ve ekibi, darbeli lazer biriktirme yöntemiyle rastgele katmanlı nano yapıya sahip n-tip BiTe ince filmler üretmişlerdir (Li Bassi vd., 2009). Bu ince filmler, nano yapıya sahip olmayan ince filmlere göre daha iyi termoelektrik performans sergilemiştir. Zhou ve arkadaşları, elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle farklı morfolojilere sahip Bi_2Te_3 tabanlı ince filmler üretmişlerdir (Qiu vd., 2010). Yine bir diğer araştırma grubu, flaş buharlaştırma yöntemi kullanarak $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ince filmlerinin mikroyapısal ve transfer özelliklerinde, tavlamanın önemli bir rol oynadığını bulmuşlardır (Duan & Jiang, 2010). Bunlarla birlikte, mekanik soyulma yöntemiyle beşli katmanlı (Quintuple Layers) Bi_2Te_3 ince film yapıları oluşturulmuştur ve bunlar termal iletkenlikte önemli azalmalar göstermişlerdir (Teweldebrhan vd., 2010). Manyetik alanda sıçratma, yüksek kaliteli ince filmlerin büyük ölçekte üretimi için yaygın olarak benimsenmektedir. Bu avantajları kullanarak Liao ve arkadaşları, 26-83 nm ortalama tane boyutuna sahip BiTeSb ince filmlerin büyümesini incelemişlerdir (C. N. Liao vd., 2008). Epitaksiyel olarak büyütülen Bi_2Te_3 ince filmlerin incelendiği bir başka çalışmada ise, üretilen Bi_2Te_3 ince filmlerin oda sıcaklığında hacimsel formuna göre yaklaşık iki kat daha az termal iletkenlik gösterdiği görülmüştür. Termal iletkenlikteki değişim, yüzeylerdeki fononların saçılımından kaynaklanmaktadır (Peranio vd., 2006). Tüm bunların yanında polimer alttaşlar üzerine biriktirilen ince filmler de yoğun olarak incelenmiş ve bu yapıların esneklik avantajından yararlanılarak, tekstil ürünleriyle entegre edilebilme fikri üzerine gidilmiştir. Örneğin, Gonçalves ve ark. termal birlikte buharlaştırma yöntemi (co-evaporation) ile termoelektrik uygulamalara

yönelik n-tip Bi_2Te_3 ince filmleri, Poliimid alttaşlar üzerinde büyütürük, üretim parametrelerinin film bileşimi ve termoelektrik özellikler üzerindeki etkilerini incelemiştirlerdir. Bi_2Te_3 yarıiletkeninin, farklı alttaş sıcaklıklarında ve farklı büyütme hızlarında termoelektrik özellikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Oda sıcaklığında yaklaşık $-248 \mu\text{V}/\text{K}$ değerine ulaşabilen Seebeck katsayısı değerlerini ve yaklaşık $793.6 \text{ S}/\text{cm}$ değerinde elektriksel iletkenlik değerlerini rapor etmişlerdir (Goncalves vd., 2010). Bir diğer çalışmada ise, rombohedral Bi_2Te_3 ve hegzagonal BiTe filmleri, altlık sıcaklığı değiştirilerek büyütülmüştür ve bu filmler 225°C 'de $3 \text{ W}/\text{cmK}^2$ değerinde maksimum güç faktörü sergilemişlerdir (Kim vd., 2006). Üretilen filmler genellikle alttaş üzerinde rastgele tane yığınları şeklinde oluşmuştur ve herhangi bir düzenli nano yapıya sahip değildirler. Altlık üzerinde kristal büyümesi ile yönlendirilmiş ince film hazırlamak hala zorlu bir iştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda görülmektedir ki, araştırmacıların ince filmlere özellikle ilgi göstermelerinin temel motivasyon kaynağı, önceki paragraflarda da özetlendiği üzere açıkça görülen çeşitli avantajlardır. Bunlardan en önemlileri, ZT değerinde büyük bir iyileşmeye sebep olan termal iletkenliğin azaltılması, Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin ise geliştirilmesidir. Bu doğrultuda, boyutsallığın azaltılmasıyla, bahsedilen özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlayan ince filmler özelinde incelenmesi gereken belirli mekanizmalar ön plana çıkmaktadır. Bunları önem derecesi gözetilmeksizin sıralamak gerekirse; alttaş üzerine kaplanan filmin elektriksel özelliklerine olumlu etkileri görülen büyüme mekanizması ve tercihi yönelim, ince filmler çerçevesinde oluşturulan katmanlı yapılar ve özellikle termal iletkenliğin azaltılmasında oldukça etkili olan süper-örgü mekanizmaları şeklinde sıralanabilir.

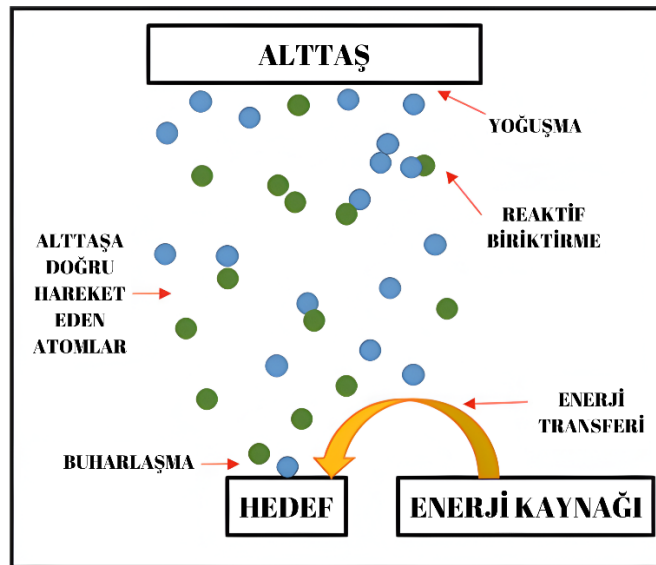
1.7. İnce Film Üretimi

İnce film bazlı katı hal cihazlarının geliştirilmesi, çeşitli yenilenebilir enerji kaynaklarının ticarileştirilmesini arttırmanın ekonomik bir yoludur. Enerji alanında ince film teknolojisi, çeşitli ürünlerin geliştirilmesinde uygun maliyetli fırsatlar yaratma konusunda büyük bir olanağa sahiptir. İnce film biriktirme işleminin temellerinin anlaşılması, gelişmiş özelliklere ve daha yüksek verimliliğe sahip yeni ince film tabanlı cihazların tasarlanması için çok önemlidir (Babu & Moorthy, 2015).

Biriktirme doğasına bağlı olarak, ince film teknikleri fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri olarak sınıflandırılabilir.

PVD tekniğinde biriktirme, genellikle hedef malzemenin termal veya atermal işlemle buharlaştırılması yoluyla gerçekleştirilir. Termal süreçte, hedef malzeme termal enerjinin sağlanması yoluyla süblimleşmeye veya buharlaşmaya maruz kalırken, termal olmayan süreçte buharlaşma, iyonize gaz moleküllerinin hedef malzemeye çarpmasıyla fiziksel olarak gerçekleşir. Hedef malzemeyi, bir alttaş üzerinde birkaç angstromdan ($\text{\AA}$), mikrometreye (μm) kadar biriktirmek için PVD tekniği kullanılabilir (Seshan & Schepis, 2018).

PVD'de biriktirme işlemi çeşitli aşamaları içerir; ilk aşama, filaman ısıtması veya hedef malzeme üzerine elektron/iyon bombardımanı yapılması yoluyla yüksek enerjinin hedef malzemeye aktarılmasıdır. İkinci aşamada ise, yüksek vakum veya düşük basınç gibi koşullar altında, hedef atoma buharlaşma, süblimleşme veya fiziksel sıçratma yoluyla enerjinin aktarılması sayesinde hedef malzeme buharlaşır (Frey & Khan, 2015). Üçüncü aşamada buharlaşan hedef malzeme, alttaş yüzeyine doğru ilerler. Dördüncü aşama olan reaktif biriktirme, taşıma sırasında buharlaşan hedef malzeme ile haznede bulunan gaz arasındaki reaksiyonu içerir. Bu dördüncü aşama yalnızca nihai kaplamanın hedef malzemenin kimyasından farklı olduğu nitrür, oksit, karbür vb. gibi özel kaplamalar için geçerlidir. Beşinci aşamada altlık yüzeyine taşınan



Şekil 13. PVD sürecinde yer alan temel adımlar (Babu & Moorthy, 2015)

Tablo 5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
• Depolanan ince filmin bileşimi, hedef malzemenin seçimiyle kontrol edilebilir. • PVD tekniğinde reaktif veya birlikte biriktirme işlemiyle farklı bileşiklerin veya alaşımların oluşumu mümkündür. • Hemen hemen tüm inorganik materyaller ve bazı organik materyaller PVD'de ince film olarak biriktirilebilir. • PVD tekniğinde biriktirme yüksek vakum altında gerçekleştirildiği için kirlenme düşüktür. • Biriktirme hızının kontrol edilmesiyle gerekli morfoloji, gözeneklilik, doku vb. özelleştirilebilir.	• PVD tekniği için filamentler, vakum pompaları ve vakum odası gibi gelişmiş aletler gereklidir ve bu da genel olarak maliyetleri artırır.

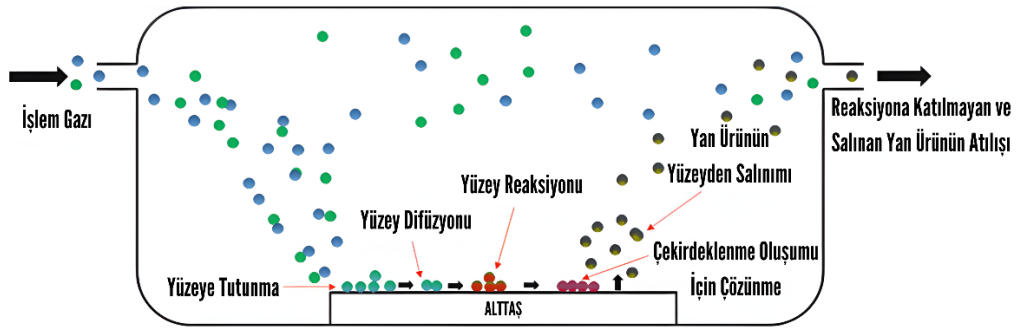
buharlaştan malzeme yoğunlaşma işlemine tabi tutularak ince filmin büyümesine neden olur (Babu & Moorthy, 2015). Bu nedenle, genel PVD işlemi, ince filmin oluşumuna yol açacak şekilde malzemenin atomsal boyutta alttaş yüzeyine taşınmasını içerir. PVD tekniğinin avantaj ve dezavantajlı özellikleri Tablo 5'te özetlenmiştir. Şekil 13'te bu sürecin aşamaları gösterilmektedir. Malzemenin buharlaşması için sağlanan enerji moduna bağlı olarak, PVD işlemi termal ve termal olmayan (atermal) işlem olarak sınıflandırılmaktadır (Seshan & Schepis, 2018).

Termal süreç esnasında malzemenin buharlaşmasında termal enerji kilit rol oynar. Genellikle buharlaşma için büyük hacimde hedef malzeme gerekir ve hedef malzemenin buharlaşma sürecini başlatmak için yükseltilecek sıcaklığın, buhar basıncının denge noktasının üzerinde olması gerekir (Babu & Moorthy, 2015). Buharlaşma/süblimleşme süreci için ihtiyaç duyulan termal enerji, dirençli ısıtma, yüksek enerjili elektron demeti veya fotonlar aracılığıyla hedef malzemeye sağlanabilir. Hedef malzemenin buharlaştırılması için kullanılan termal kaynağa bağlı olarak termal işlemler;

- Termal Biriktirme Tekniği (Thermal Deposition Technique)
- Elektron Demeti Biriktirme Tekniği (Electron Beam Deposition)
- Moleküler Demet Katmanlaştırma Tekniği (Molecular Beam Epitaxy)
- Darbeli Lazer Biriktirme Tekniği (Pulsed Laser Deposition)

şeklinde sınıflandırılabilir (Seshan & Schepis, 2018).

Atermal süreçte, termal olmayan fiziksel enerji, gaz halindeki hızlandırılmış iyonların bombardımanı yoluyla, hedef malzemenin yüzey atomlarının sıçratılması yoluyla hedef malzemenin buharlaşma sürecine dahil edilir (Babu & Moorthy, 2015). PVD'deki bu fiziksel buharlaşma işlemine sıçratma denir. Sıçratma yoluyla atomların hedef malzemeden sıçratılması için, termal işleme kıyasla daha büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Hedef atomların bu şekilde fırlatılması, hedef malzeme içindeki kimyasal bağlanma, gelen yüklü iyonun kütlesi, ivme enerjisi ve uygulanan potansiyel gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Seshan & Schepis, 2018). Bu



Şekil 14. İnce film oluşumunun temel adımlarını içeren Kimyasal Buhar Biriktirme tekniğinin şematik görünümü (Babu & Moorthy, 2015)

parametrelerin ayarlanmasıyla, çeşitli bileşik malzemeler, alaşımlar, karışımlar, oksitler ve nitrürler için sıçratma işleminde hedefin stokiyometrisi ile ince filmin stokiyometrisi elde edilebilir (Babu & Moorthy, 2015). Sıçratma tekniğinde, tamamı yüklü parçacıklardan meydana gelen ve iyonize gazdan oluşan plazma kullanılır. Gaz molekülünün iyonizasyonu, vakum altında yüksek potansiyelde tutulan, katot (sıçratma hedefi) ve anot (alttaş) arasında meydana gelir. Plazma üretimi için gaz molekülünü iyonize etmek amacıyla kullanılan güç kaynağına bağlı olarak sıçratma teknikleri;

- Doğru Akım (DC) Diyot Sıçratma (Direct Current Diode Sputtering)
- Radyo Frekans (RF) Sıçratma (Radio Frequency (RF) Sputtering)

- Manyetik Alanda Sıçratma (Magnetron Sputtering)

şeklinde sınıflandırılmaktadır.

CVD tekniğinde ise, ince filmin birikmesiyle sonuçlanacak şekilde buhar fazındaki kimyasalların alttaş üzerindeki reaksiyonunu içerir. CVD, istenilen morfoloji ve kimyasal bileşime sahip basit ve karmaşık bileşik ince filmlerin oluşturulması için kullanılan çok yönlü bir tekniktir (Frey & Khan, 2015). Kimyasal Buhar Biriktirme tekniğinin avantaj ve dezavantajları Tablo 6’da özetlenmiştir. CVD tekniği ile hem organik hem de inorganik malzemeler ince film olarak üretilmektedir. Çeşitli CVD işlemlerinde dört aşama yer almaktadır, bunlar Şekil 14’te gösterilmiştir (Babu & Moorthy, 2015). Reaksiyonun ilk aşamasında, işlem gazı (öncü) ve taşıyıcı gaz (gerekliyse durağan gaz), gerekli akış hızında reaksiyon odasına verilir. İkinci aşamada, işlem gazının yüzeye tutunması, işlem gazlarının termal enerji veya iyonize plazma tarafından aktive edilen bir kimyasal reaksiyona maruz kaldığı alttaş üzerinde gerçekleşir. Üçüncü aşamada bu gazlar alttaş üzerinde çekirdek bölgelerin oluşmasını sağlayan, yüzey difüzyonuna ve çözünmeye uğrar (Seshan & Schepis, 2018). Zamanla çekirdeklenme bölgeleri büyür ve alttaş üzerinde istenen ince filmi oluşturur. Dördüncü aşamada alttaş üzerinde oluşan yan ürünün

Tablo 6. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
• CVD tekniği ile hem organik hem de inorganik malzemeler ince film olarak üretilmektedir. • Yüksek saflıkta ve yoğun kaplamalar elde edilebilmektedir. • Düşük çalışma sıcaklığında işlem gerçekleştirilebilmektedir. • PVD tekniğiyle karşılaştırıldığında başlangıç maliyeti daha düşüktür. • Aynı anda çok sayıda film, benzersiz özelliklerde kaplanabilmektedir.	• Hazneden salınan yan ürünlerin çoğu zehirli ve aşındırıcı nitelikte olup çevre kirliliğine yol açmaktadır. • Çoğunlukla reaksiyon tamamlanmaz ve bu da öncü malzemenin israfına neden olur. • Reaksiyon, gaz fazı ve alttaş arasında heterojen olmalıdır; gaz fazındaki istenmeyen homojen reaksiyon, biriken filmin kirlenmesine neden olur. • CVD işlemi sırasında bölme duvarı da birikmeye eğilimlidir; dolayısıyla tepkime odasının periyodik olarak temizlenmesi gerekir.

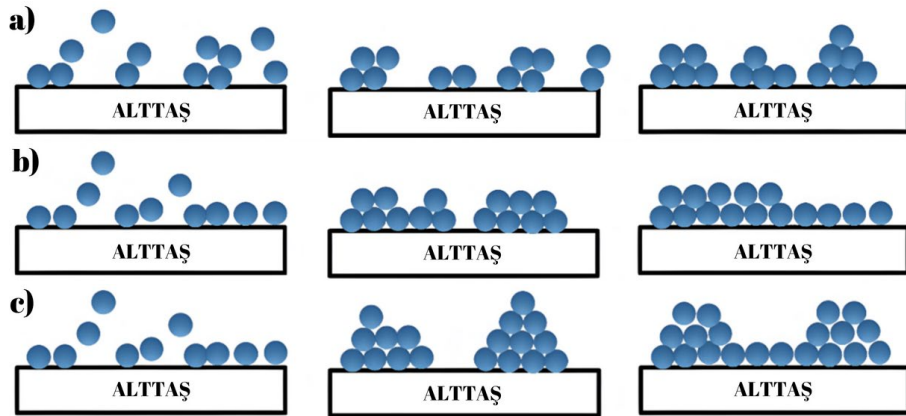
yüzeyden salınması (kusma) ve reaksiyon odasının çıkışından dışarı atılması gerçekleşir. İnce film oluşumunun kalitesi, gaz halindeki reaktanın akış hızı, altta sıcaklığı ve altta kimyasal/fiziksel özellikleri tarafından belirlenir (Babu & Moorthy, 2015).

1.7.1. İnce Film Büyüme Mekanizmaları

Hedef malzemeden buharlaşan atom, vakum odasının içindeki altta doğru hareket eder. Buna göre buharlaşan atom, altta yüzeyine kemisorpsiyon veya fizisorpsiyon yoluyla çarpar. Başlangıç aşamasında, altta yüzeyine ulaşan adsorplanan atom (ad-atom), buharlaşma sırasında atoma aktarılan kendi enerjisine sahiptir (Babu & Moorthy, 2015). Ayrıca PVD süreçlerinin çoğunda altta, biriktirme sırasında daha yüksek sıcaklıklarda tutulur. Bu nedenle, altta gelen ad-atom ya başlangıç enerjisiyle ya altta enerjisiyle ya da her iki enerjinin birleşimiyle harekete geçer (Seshan & Schepis, 2018). Altta sıcaklığı, biriktirme hızı, gaz basıncı gibi PVD'nin çeşitli işlem parametreleri, ince filmin büyüme süreci sırasında ad-atomun hareket enerjisini etkiler. İnce filmin oluşumunda rol oynayan farklı büyüme mekanizmaları:

- Adacık Büyümesi (Volmer Weber)
- Katman Katman Büyüme (Frank–van der Merwe)
- Karışık Büyüme (Stranski–Krastanov)

şeklinde sıralanabilir (Frey & Khan, 2015).



Şekil 15. a) Adacık Büyümesi (Volmer Weber) mekanizması ile ince film birikimi, b) Katman Katman Büyüme (Frank-van der Merwe) mekanizması ile ince film büyümesi, c) Karışık Büyüme (Stranski-Krastanov) moduyla ince film biriktirmenin büyüme mekanizması (Babu & Moorthy, 2015)

İnce filmlerde adacık büyümesi mekanizması, buharlaşan hedef atomlarının, altlık yüzeyine kıyasla birbirleriyle daha güçlü bağa sahip olması durumunda meydana gelir (Seshan & Schepis, 2018). Atomlar arasındaki bu güçlü bağlanma, alttaş yüzeyinde lokalize kümelerin (adacıkların) oluşmasına yol açar. Bu lokalize kümeler, alttaş yüzeyi açığa çıkana kadar birikmenin devam etmesiyle çekirdeklenmeye devam eder. Tüm alttaş yüzeyini tamamen kapladıktan sonra, yüzey enerjisinin en aza inmesiyle bu çekirdekli kümeler birbirleriyle bütünleşerek bir yumru oluşumuna yol açar ve sürekli bir ince film oluşturur (Babu & Moorthy, 2015).

İnce filmin katman katman büyümesi, buharlaşan atomların, birbirleri arasındaki bağlanma derecesine kıyasla, altlık yüzeyi ile daha güçlü bir bağa sahip olması durumunda meydana gelir (Babu & Moorthy, 2015). Bu büyüme mekanizmasında ad-atom ile beraber, alttaşın düşük yüzey enerjisi tarafından yönlendirilen, sıralı bir katman oluşumu meydana gelmektedir (Seshan & Schepis, 2018). Dolayısıyla Şekil 15'te görüleceği gibi, ilk katmanın tamamlanmasından ardından yeni katmanın oluşumu da aynı süreci izler.

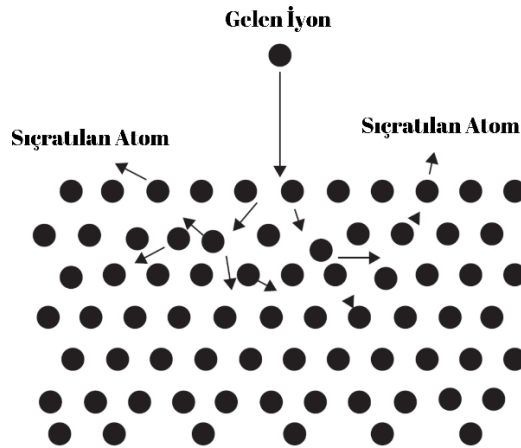
Hem Katman Katman hem de Adacık Büyümesinin kombinasyonu, ince filmin oluşumunda Stranski-Krastanov Büyüme mekanizmasına yol açar. İlk aşamada, ad-atom iki boyutlu katman-katman büyüme modu aracılığıyla ince filmi oluşturmak üzere çekirdeklenir ve daha sonra ince film, üç boyutlu ada büyüme moduna dönüşür. Stranski-Krastanov büyüme modunun mekanizması üç aşamadan oluşur (Babu & Moorthy, 2015). İlk aşamada, alttaşa ulaşan ad-atom, katman katman büyüme moduna girer ve substrat üzerinde yarı kararlı ada oluşumuna yol açar. İkinci aşamada, bu yarı kararlı adalar daha da büyür ve kritik kalınlığı aştıktan sonra dengelenir. Üçüncü aşamada, adatomun daha da gelişi, kararlı adacık üzerinde ada oluşumuna yol açar ve ince filmi oluşturmak için bu süreci sürdürür.

2. MATERYAL METOT

2.1. Sıçratma Prensibi ve Manyetik Alanda Sıçratma Metodu

Sıçratma; yarıiletken işleme, yüzey işleme ve mücevher yapımı gibi çeşitli endüstrilerde kullanılan en yaygın ince film oluşturma tekniklerinden biridir. En yaygın endüstriyel uygulama metallerin biriktirilmesinde kullanılır, ancak yalıtkan malzemeler için de kullanılır. Temelde sıçratma, Şekil 16'da görüldüğü üzere, iyonlaştırılmış atom, elektron vb. gibi enerji yüklü parçacıkların, bir hedef malzeme yüzeyine doğru hızlandırılarak çarptırıldığı ve momentum transferi ile hedef malzemenin bağlarını kırarak, atomik veya moleküler ölçekte atomların yüzeyden sökülmesini sağladığı bir süreçtir (Frey & Khan, 2015). Hızlandırılmış parçacık olarak, hedef malzemeyle ve vakum çemberi içerisindeki kirletici maddelerle etkileşime girmemesi sebebiyle, genellikle iyonlaştırılmış soygaz atomları kullanılmaktadır. Sökülen atomlar yüzeyden fırlayarak gaz fazına geçer ve daha sonra bir alttaş üzerinde yoğunlaştırularak, sökülen malzemenin ince bir filmi oluşturulabilir. Bu sürece sıçratma ile biriktirme metodu denir. Aynı fiziksel süreç istenmeyen malzemeyi bir örnekten uzaklaştırmak için de gerçekleştirilebilir ve sıçratma ile kazıma olarak adlandırılır. Sıçratma olayını karakterize etmek için önemli bir ölçüt şöyle ifade edilebilir:

$$Y = \frac{\text{Sıçratılan atomların sayısı}}{\text{Sıçratma gazı atomu sayısı}} \quad (23)$$



Şekil 16. Sıçratma mekanizması

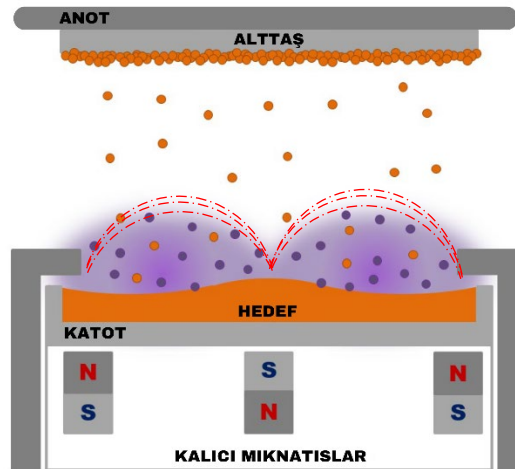
Burada Y sıçratma verimidir ve yüzeye gelen her bir sıçratma gazı atomu başına, hedeften sökülen atom sayısının bir ölçüsüdür (Seshan & Schepis, 2018). Sıçratma verimi, hedef malzemenin yüzeyine çarpan iyonların açısı, çarpışma sırasındaki iyon enerjisi, iyonların ağırlığı, hedef malzemenin atomlarının ağırlığı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Sıçratma hızı Denklem 24'te gösterildiği gibi, hedef malzeme yüzeyinden saniyede sıçratılan katman sayısı ile tanımlanır (Arunkumar vd., 2015).

$$\text{Sıçratma Hızı} = \frac{MSj}{pN_Ae} \quad (24)$$

Burada M , hedef malzemenin molar ağırlığı; S , sıçratma verimi; j , iyon akı yoğunluğu; p , malzeme yoğunluğu; N_A , Avagadro sayısı; e , elektron yükünü ifade etmektedir.

Sıçratılacak olan hedef malzeme tarafına katot olarak hareket etmesi amacıyla negatif elektrik potansiyeli, alttaş tarafına ise anot veya toprak olarak görev yapması için pozitif elektrik potansiyeli uygulanır. Bu elektriksel potansiyel serbest elektron salınımına ve bu elektronların ivmelenmesine neden olacaktır. Bu elektronlar bir sıçratma gazı atomuyla çarpıştığında, gaz atomundan bir elektronu koparır ve pozitif yüklü bir gaz iyonu oluşturur. Bu gaz iyonları, serbest elektronlar ve yüklü parçacıklar, hedef malzemenin bulunduğu katoda yakın bölgede bir plazma yapısı oluşturur.

Manyetik alanda sıçratma işleminde, Şekil 17'de görülebileceği üzere, kalıcı mıknatıslar kullanılarak hedef malzeme yüzeyi yakınında bir manyetik alan oluşturulur. Katot tarafındaki hedef malzemenin iyon bombardımanına maruz kalması sonucunda, hedef malzemeden ikincil elektron salınımı meydana gelmektedir. Bu

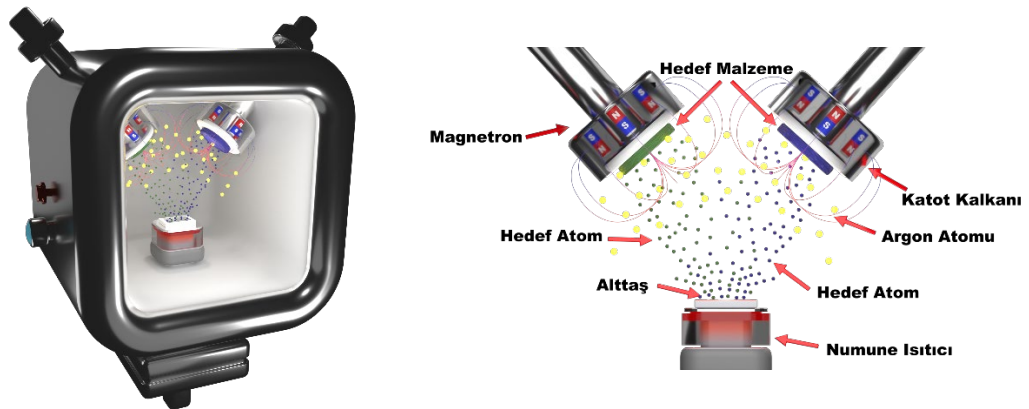


Şekil 17. Manyetik alanda sıçratma mekanizması (Punathil, 2023)

elektronlar aynı yüklü oldukları için, katot tarafından itilerek plazma içerisine nüfuz eder ve burada, oluşturulan manyetik alan sayesinde, manyetik alan çizgileri boyunca hapsedilir. İkincil elektronların da eklenmesiyle plazma yoğunlaşır ve sürekli bir plazma ortamı oluşturulur (Yüzüak, 2016). İkincil elektronlar da mevcut nötr parçacıklarla çarpışmaya ve bu parçacıkları iyonlaştırmaya başlar (Frey & Khan, 2015) ve böylece sıçratma için gerekli olan iyonlar kesintisiz şekilde elde edilir. İkincil elektronların hedef yüzeyin yakınında hapsedilmesi ile plazma içinde kalma süreleri önemli ölçüde uzar ve sonuç olarak sıçratma gazı atomlarının daha fazla iyonlaşmasına, daha yoğun bir plazmaya ve daha yüksek biriktirme hızlarına yol açar (Seshan & Schepis, 2018). Doğru akım (DC) manyetik alan sıçratma ve radyo frekans (RF) manyetik alan sıçratma olmak üzere iki çeşidi mevcuttur.

Doğru akım (DC) manyetik alan sıçratma tekniği, en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Vakum çemberi içerisinde anot ve katot olarak görevlendirilen iki adet elektrot kullanılır. Vakumlanan ortama gönderilen soygaz atomları, anot ve katot arasında oluşturulan DC gerilim ile iyonlaştırılarak plazma oluşumu gerçekleştirilir. Genellikle Argon (Ar) gazının kullanıldığı sistemde, Ar^+ iyonları ile bombardımana tabi tutulan hedef malzemeden atomları kopararak ince film oluşumu gerçekleştirilir.

Radyo frekans (RF) manyetik alan sıçratma yöntemi ise, yalıtkan hedef malzemelerinin kullanıldığı ve plazma oluşumunun gerçekleşmediği çalışmalarda kullanılır. Yalıtkan hedeflerin kullanıldığı çalışmalarda, plazma oluşumunu gerçekleştirebilmek için, katot yüzeyindeki yükün 13.56 MHz frekansla işaret



Şekil 18. Manyetik Alanda Sıçratma sisteminin a) modellenmiş bir görüntüsü, b) sıçratma ve film kaplama sürecinin şematik bir modeli.

değiştirmesi (+, -) sağlanarak, yalıtkan hedef atomlarının yüzeyden sökölmesi işlemleri gerçekleştirilir (Yüzüak, 2016). RF sıçratma tekniği, yalıtkan malzemelerin sıçratılmasına olanak tanımanın yanı sıra, metal sıçratma işlemleri için de daha yüksek plazma yoğunlukları sağlayabilirler (Yüzüak, 2016). Şekil 18, manyetik alanda sıçratma sisteminin bir modelini sunmaktadır.

Sıçratmayla biriktirme yöntemi; termal buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi diğer biriktirme yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Sıçratmayla biriktirme, yüksek yüzey hareketliliğine sahip yüksek enerjili akım üretir ve bu nedenle buharlaştırılan filmlere göre daha kolay bir şekilde pürüzsüz, yoğun, konformal ve sürekli filmler oluşturabilir. Bu nedenle, buharlaşma veya CVD'nin aksine, sıçratma, fiziksel bombardıman mekanizması nedeniyle hedef kaynağın stokiyometrisini tutarlı bir şekilde korur (Seshan & Schepis, 2018).

Bu tez çalışmasında manyetik alanda sıçratma sistemi kullanılarak 30, 50, 70, 100 W sıçratma güçlerinde ve 3, 5, 7, 10, 12 ve 15 mTorr sıçratma basınçlarında BiTeSb ince filmler üretilmiştir. Bu işlem için Şekil 19'da gösterilen, RTEÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan VAKSİS marka PVD-MT / 2M2T model sıçratma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 19. Tez çalışmasında kullanılan manyetik alanda sıçratma cihazı

2.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

1895 yılında Wilhelm Roentgen, düşük basınçlı gazlarda elektrik deşarjını incelerken tesadüfen X-ışınlarını keşfetmiş fakat bu ışınların doğasını belirleyememiştir. Daha sonra Max von Laue, kristal katıdaki atomların periyodik diziliminin X-ışınlarının kırınım şartını sağlayabileceğini düşünmüştür. Onun önerisi üzerine, katı hal fiziğinin en önemli keşfi W. Friedrich ve P. Knipping tarafından 1912 yılında yapılmıştır. Bu keşif, X-ışınları arasındaki girişimin, bir kristalden geçerken oluştuğunu göstermektedir. Bu, X-ışınlarının dalga doğasının ve kristaldeki bir uzay örgüsünün varlığının ilk kanıtı olarak gösterilmektedir. Böylece, X-ışınlarının dalga teorisi ve kristallerin atom teorisi birlikte ortaya çıkmıştır (Alford vd., 2007). 1913 yılında, William Henry Bragg ve oğlu William Lawrence Bragg, ilk kez, kaya tuzu kristal örgü parametresinin yapısını inceledi ve bunların birkaç angstrom düzeyinde olduğunu buldu. Bu çalışma, birçok kristal katının yapısının belirlenmesini sağlayan X-ışını spektroskopisinin başlangıcını oluşturmuştur (Galsin, 2019).

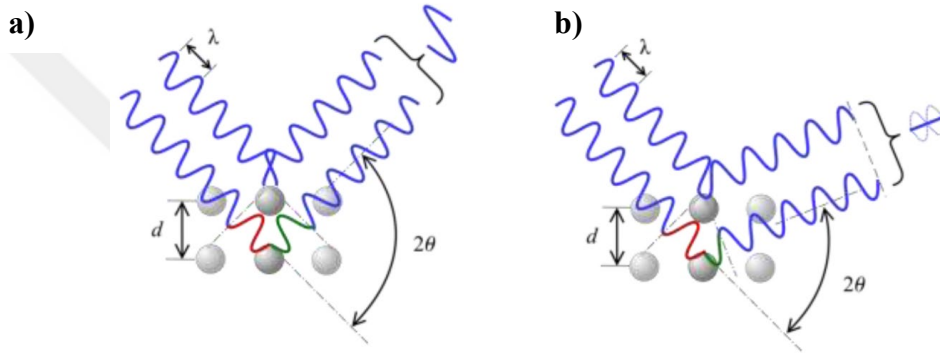
W. L. Bragg tarafından yapılan çalışma, bir kristalin belirli bir paralel düzlem setinden X-ışını kırınımı için basit bir yasa vermektedir. Şekil 20'de gösterildiği gibi bir örgü yapısı düşünüldüğünde, bir X-ışını demeti kristale düşer ve paralel düzlemlerden yansır. Belirli bir geliş açısında, yansıyan bir ışın demetindeki tüm X-ışınları paraleldir ve yapıcı bir şekilde etkileşerek görece şiddetli bir dalga oluşturur. Bragg yasası;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (25)$$

şeklinde tanımlanır (ZhiLi, 2022). Bu eşitliğe göre n bir tamsayı; d , kristalin bitişik paralel düzlemleri arasındaki mesafe; θ , gelen ışının düzlem ile yaptığı açı; λ , gönderilen ışının dalga boyudur. Bragg yasasına göre, bir yapının bitişik paralel düzlemlerinden kırınıma uğrayan iki ışının, kırınımdan sonra aralarındaki yol farkı λ 'nın tam katı olduğunda, yapıcı girişim meydana gelir.

Kristal malzemelerdeki birim hücrelerin üç boyutlu düzenliliği, X-ışınının uyumlu saçılmasına yol açar (Özbey, 2019). Saçılan ışınların yönleri, radyasyonun dalga boyu ve radyasyonun saçıldığı düzlemin özgül atomlar arası boşluğu (d_{hkl}) ile ilişkilidir. Yapıcı bir şekilde kırınıma uğrayan ışınlar, uyumlu yansımaları oluşturur; yani kırınım şiddeti sıfırdan farklı bir değerdir. Yıkıcı bir şekilde kırınıma uğrayan

ışınlar ise, uyumsuz yansımaları oluşturur, yani kırınım şiddeti sıfıra yakın, minimal bir değere sahiptir. Yapıcı şekilde saçılan her bir ışın, gelen ışının dalga boyuyla doğrudan ilişkilidir. Kırınım için gerekliliklerden biri, gelen ışının dalga boyunun (λ) kırınım noktaları arasındaki mesafeden daha küçük olmasıdır. Genel olarak kristal katılarda, yaklaşık $0.2 - 0.4 \text{ nm}$ civarındaki örgü sabitleri düzeyinde atomik boşlukları ölçmek istenmektedir. Dolayısıyla, atomlar arasındaki boşluklardan nüfuz edebilecek yani 0.2 nm 'den daha küçük dalga boylarına sahip ışınım kullanılması gerekmektedir. Bu dalga boyu aralığı, X-ışınlarının ve yüksek enerjili elektronların dalga boylarını içerir (Alford vd., 2007).



Şekil 20. Bragg Yasasının şematik gösterimi, **a)** yapıcı ve **b)** yıkıcı girişim (Durak, 2010)

X-ışını kırınımından elde edilen desenler, Rietveld Analizi ile incelenebilmekte ve yapıya ait parametrelere ulaşılabilir. Rietveld Analizi, kristalografide ve malzeme biliminde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, William H. Rietveld tarafından 1967 yılında geliştirilmiştir ve X-ışını veya nötron saçılma verilerini kullanarak bir kristal yapının atomik konumlarını, termal titreşimlerini ve kristal yapısının özelliklerini hassas bir şekilde belirlemek için kullanılır. Kristal yapıya ait tüm değişkenler arıtılarak, malzemenin kristal yapısı, birim hücre parametresi, hacmi ve yoğunluğu gibi özelliklerin teorik olarak belirlenebilmesi için, en küçük kareler yöntemi kullanılır. Bunun sonucunda, X-ışını kırınımından elde edilen desen ile hesaplanan desen şiddetleri karşılaştırılabilir ve elde edilen malzemenin hesaplanan değerlerle nasıl bir uyum içerisinde olduğu hesaplanabilmektedir.

Gözlenen şiddet değeri ile hesaplanan şiddet değeri arasındaki farkı azaltmak için farklı arıtma parametreleri kullanılabilir. Analizi etkileyen arıtma parametreleri taban sayımı, profil değişkenleri ve yapısal değişkenler olmak üzere üç

gruba ayrılmaktadır. Bragg yansıma şiddetlerini etkileyen temel parametre yapısal değişkenlerdir. Cihaz veya örnekten kaynaklanan katkılar profil değişkenleri parametresinde incelenmektedir. Kırınım metreden ve numunede oluşan şiddetler için taban sayımının y_i^b Rietveld analizine eklenmesi gerekmektedir. Karışık haldeki fazların i noktasındaki toz deseninin Bragg yansımaları için hesaplanan şiddet $y_i(hes)$ Denklem 26 ile ifade edilmektedir (Hewat vd., 2016).

$$y_i(hes) = S \cdot \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot A_{hkl} \cdot P_{hkl} |F_{hkl}| 2\varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + y_i^b \quad (26)$$

Burada; hkl miller indisleri, S skala faktörü, A_{hkl} soğurma katsayısı, L_{hkl} Lorentz katsayısı, F_{hkl} bragg yansımasının yapı faktörü, P_{hkl} kutuplaşma katsayısı, y_i^b taban sayımı ve φ yansıma profil fonksiyonudur. En küçük kareler yöntemi kullanılarak elde edilen değerler Denklem 26'da yerine yazılıp, Denklem 27'yi en küçük yapan I_{hkl} , S , $2\theta_{hkl}$ ve U , V , W (arıtılabilir değişkenler) değerleri bulunmaktadır (Durak, 2010). Böylece XRD desenindeki yansımaların şiddet (I_K) ve konumları ($2\theta_K$) bulunmaktadır.

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{hi})^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_{hi})^2}{y_i} \quad (27)$$

$$w_i = \frac{1}{y_f} = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

Burada; y_i , i adımımda gözlemlenen şiddeti; y_{hi} , i adımımdaki hesaplanan şiddeti; w_i , ağırlık fonksiyonunu; N ise X-ışını kırınım desenindeki veri sayısını ifade etmektedir.

Arıtım sona erdiğinde, gözlenen ve hesaplanan değerler arasında nasıl bir uyum olduğunu ve bu uyumun ne derecede olduğunu belirlemek için bazı parametreler kullanılmaktadır. Bu parametreler, yapı faktörü, R_F ; Bragg faktörü, R_S ; desen faktörü, R_P ; ağırlık desen faktörü, R_{WP} ; beklenen değer faktörü, R_{EXP} ; ve Bragg katkısı, χ^2 parametreleridir. Bu parametrelerin matematiksel ifadesi aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Durak, 2010).

$$R_F = \frac{\sum |(I_{hkl}^{gözlenen})^{1/2} - (I_{hkl}^{hesaplanan})^{1/2}|}{\sum (I_{hkl}^{gözlenen})^{1/2}} \quad (28)$$

$$R_B = \frac{\sum |(I_{hkl}^{gözlenen}) - (I_{hkl}^{hesaplanan})|}{\sum (I_{hkl}^{gözlenen})} \quad (29)$$

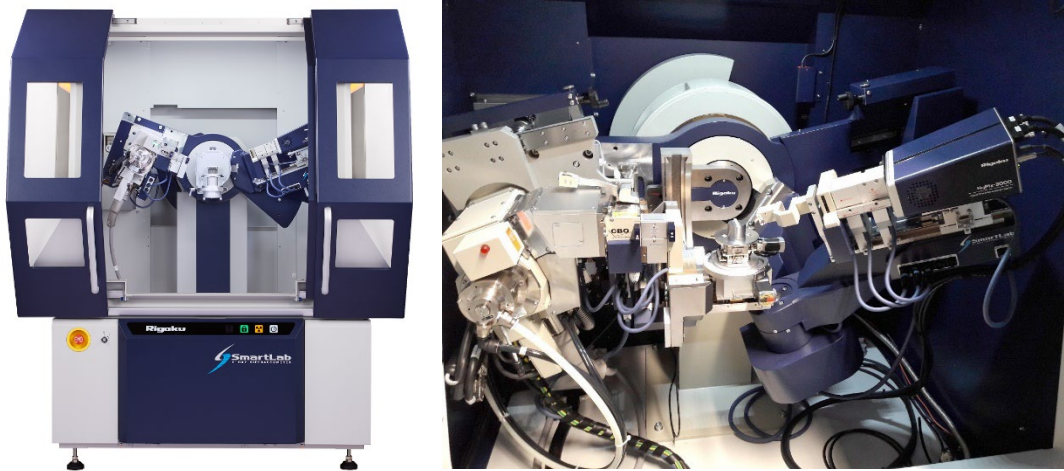
$$R_P = \frac{\sum |(y_i^{gözlenen}) - (y_i^{hesaplanan})|}{\sum (y_i^{gözlenen})} \quad (30)$$

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum ((y_i^{gözlenen}) - (y_i^{hesaplanan}))^2}{\sum w_i (y_i^{gözlenen})^2} \right\}^{1/2} \quad (31)$$

$$R_{EXP} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum w_i (y_i^{gözlenen})^2} \right\}^{1/2} \quad (32)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i ((y_i^{gözlenen}) - (y_i^{hesaplanan}))^2}{N - P} \quad (33)$$

Burada; P artırılan parametre sayısını, C sınırlayıcı fonksiyon sayısını ifade etmektedir (Durak, 2010). Yapılan tez çalışmasında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi



Şekil 21. Kullanılan Rigaku Smart Lab X-ışını kırınım metresi

Araştırma Laboratuvarında bulunan Şekil 21’de gösterilen 40 kV’luk Cu K α 1,2 hedefli, Rigaku Smart Lab X-ışını kırınım metresi kullanılmıştır. Hazırlanan ince filmlerin kırınım desenleri $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$ aralığında ve $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ derecelik adımlarla alınmıştır.

2.3. X-Işını Yansıması (XRR)

X-ışını yansıması, filmlerin kalınlık, yoğunluk ve pürüzlülük gibi yüzeye yakın malzeme katmanlarındaki fiziksel özelliklerinin çok doğru bir şekilde ölçülmesine olanak tanıyan X-ışını bazlı diğer bir tekniktir. Bir X-ışını demetinin yüzeye gelen ve yansıyan açıları eşit olduğu durumda ortaya çıkan şiddetlerinin ölçümü esasına göre çalışmaktadır. Bu durum;

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \gamma \quad (34)$$

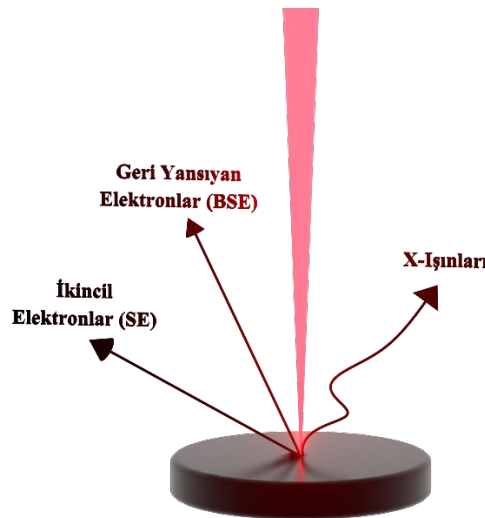
eşitliği ile tanımlanmaktadır (Zolotoyabko, 2023). Burada; q , filmin katman kalınlığı; λ , ışının dalga boyu; γ , gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açıdır. Bu yöntemde, numunenin X-ışını yansıması kritik açı yakınlığında ölçülür ve bu açılarda X-ışınları malzeme içerisinde birkaç nanometreye kadar nüfuz edebilirler. Kritik açının üzerine çıkıldığında, nüfuz etme derinliği artış gösterir. Her arayüzeyde değişen elektron yoğunluğu sebebiyle, gönderilen X-ışını demetinin bir kısmı yansır. Yansıyan bu X-ışını demetlerinin girişimi bir salınım deseni oluşturur. Bu desene Kiessing saçakları adı verilmektedir (Çınar, 2011). Elde edilen desenler sayesinde, filmin kristal çeşidinden bağımsız olarak (tek kristal, polikristal, amorf) yüzey pürüzlülükleri, kalınlık ve yoğunluk değerleri belirlenebilmektedir. X-ışını kırınımı, kristal yapılar hakkında önemli yapısal bilgiler sağlar. Buna ek olarak X-ışını yansıması tekniği, kristal malzemelere uygulanabildiği gibi kristal olmayan malzemelere ve hatta sıvı katmanları incelemek için de aynı şekilde uygulanabilmektedir (Zolotoyabko, 2023).

2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik ışık mikroskoplarında olduğu gibi ışığı değil, elektron demetini kullanarak görüntü oluşturur. Görüntüler, yüksek enerjili bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla elde edilir; bu nedenle taramalı elektron mikroskobu adı verilmektedir. Daha küçük dalga boyuna sahip olmaları nedeniyle, elektronlar, optik ışığa kıyasla malzemelerin daha ince detayları hakkında

çok daha hassas bilgiler vermektedirler. Günümüzde kullanılan SEM'ler, nesneleri orijinal boyutlarının bir milyon katına kadar büyütebilmekte ve 1 nm'den daha küçük alanlardaki özellikleri belirleyebilmektedir. Benzer şekilde, elektron demetinin numuneyle etkileşimi, incelenen malzemenin bileşimini belirlemek için algılanabilen X-ışınları yayar. Dolayısıyla SEM, yüzey veya yüzeye yakın yapılar, bileşim ve malzemelerdeki kusurlar hakkında bilgi sağlayan bir karakterizasyon aracıdır (Ul-Hamid, 2018). Taramalı elektron mikroskobu tekniğinde, bir elektron tabancası tarafından oluşturulan elektron demeti, yüksek vakumda elektromanyetik mercekler tarafından numune yüzeyinde çok küçük bir noktaya odaklanır. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim alanının boyutu, elektronların enerjisine ve numune malzemesinin atom numarasına bağlıdır (Michler, 2023).

Elektron demeti numuneye çarptığında, numune atomlarıyla meydana gelen elastik ve elastik olmayan saçılma süreçleri, birkaç etkileşim ürününe yol açar. Bunlar Şekil 22'de görülebileceği gibi, genellikle görüntü oluşturmak için kullanılan ikincil (SE) ve geri saçılan elektronlar (BSE) ile, kimyasal analizler için kullanılan X-ışınlarıdır (Biswas vd., 2022). İkincil elektronlar, numune yüzeyinden yaklaşık 10 – 30 nm'lik bir derinlikten çıkarlar ve enerjileri en fazla 50 eV civarında bulunmaktadır. İkincil elektron dedektörü (SED) ile toplanarak, numunenin tarama sinyalinden gelen elektronların konumlarıyla ilişkilendirilir ve bu şekilde görüntü elde edilebilmektedir. Geri saçılan elektronlar ise, yaklaşık 300 nm yüzey derinliğinden (Yüzüak, 2016) gelmektedir ve enerjileri, ikincil elektronlarınkinden çok daha yüksek olan birkaç keV



Şekil 22. Birincil elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşimi

mertebesinde olabilmektedir. Dolayısıyla bir elektron dedektörü tarafından algılanamayan bu elektronlar, genellikle Si tabanlı p-n eklem yapısını oluşturan katı hal diyotlar (SSD) yardımıyla tespit edilmektedirler (Ul-Hamid, 2018). Geri saçılan elektronların (BSE) sayısı incelenen malzemeye büyük ölçüde bağlıdır ve atom numarasıyla doğru orantılı şekilde artış gösterir. Bu nedenle, BSE görüntüleme özellikle bir numunenin malzeme bileşiminin araştırılması için oldukça uygundur (Michler, 2023).

Numune yüzeyinden yaklaşık 1000 nm derinlikte (Yüzüak, 2016) meydana gelen diğer bir etkileşim ise, atomların son yörüngelerinde bulunan elektronlardan ortaya çıkan X-ışınlarıdır. Oluşan X-ışını demeti, malzemenin elemental açıdan içeriğinin tespit edilmesine yardımcı olmaktadır. Numuneye çarpan elektron demeti, numune atomlarının iç yörüngelerinden bir elektronu serbest hale geçirebilecek kadar enerjiye sahip olduğunda, üst yörüngedeki başka bir elektron bu daha düşük seviyeye atlayacak ve bir X-ışını salınımı yapacaktır. Salınan bu X-ışınları dedektörler yardımıyla tespit edilerek elektriksel bir sinyale dönüştürülmektedir. Sonuç olarak, elde edilen bu sinyal elemental analiz yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Çalışmada yer alan SEM ölçümleri için Şekil 23'te gösterilen, RTEÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Jeol marka taramalı elektron mikroskobu gösterilmiştir.

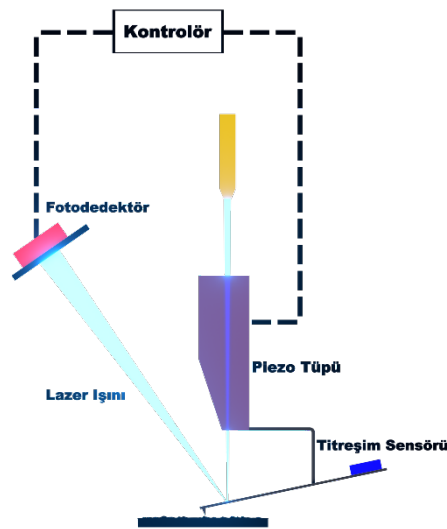


Şekil 23. Tez çalışmasında kullanılan SEM cihazı

2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Kelvin Uç Kuvveti Mikroskopisi (KPFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), uç ve numune arasında meydana gelen etkileşim kuvvetlerinin ortaya çıkarılması için kullanılan bir cihazdır. Temel amacı, bir yüzeyin topografyasını ölçmektir. Ancak, uç ve numune arasındaki etkileşimin doğasına bağlı olarak, AFM aynı zamanda numune yüzeyinin çeşitli özelliklerini (viskoelastik, ferroelektrik, elektrostatik, manyetik ve kimyasal özellikler) haritalama yeteneğine de sahiptir; bu da malzeme bilimi ve karakterizasyon alanında geniş bir uygulama yelpazesi sunar (Kaja, 2010). Şekil 24 bir AFM cihazının deneysel düzeneğini temsil etmektedir.

AFM ucu, kantileverin ucuna monte edilmiş mikro-keskin bir iğneden oluşur. İğne, yüzeyle etkileşime girerken, kantilever, etkileşim kuvvetinin itici veya çekici doğasına bağlı olarak hareket eder. Bu hareketler, kantileverin ucundan yansıtılmış lazer ışınları aracılığıyla bir fotodiyoda aktarılarak, lazer ışınının hareketiyle orantılı bir elektrik akımı oluşması sağlanır. Bu akım daha sonra bir sinyale dönüştürülür ve kantileverin istenen konumunu belirleyen bir değerle karşılaştırılır (Kaja, 2010). Bu karşılaştırma sonucunda elde edilen hata sinyali, kantileverin konumunu ayarlanan değerinde tutmak için ucu dikey olarak hareket ettirmek amacıyla kullanılır. Ucun dikey hareketi, Z yönünde hareket eden bir piezoelektrik seramik tüpü tarafından sağlanır. Ucun yüzey üzerindeki yanal taraması ise iki ek piezoelektrik seramik



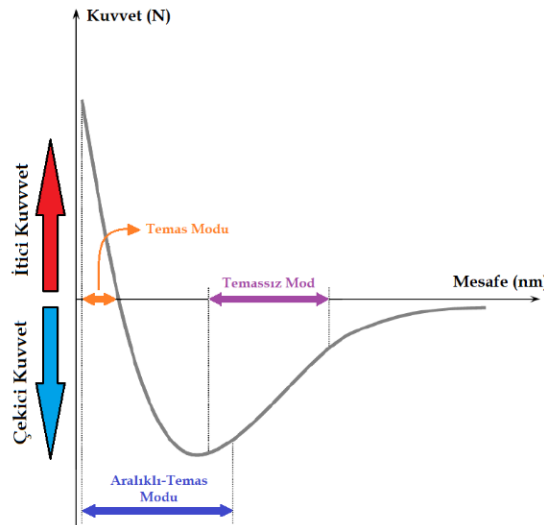
Şekil 24. Klasik bir AFM cihazının genel yapısı

tarafından sağlanır. Dikey piezoelektriğin yükseklik değişiklikleri, tarama yüzeyi üzerindeki topografi sinyali oluşturur (Kaja, 2010). AFM teknikleri Şekil 25'te uzaklıkla ilişkilendirilerek tanımlandığı üzere, temas modu, aralıklı temas modu ve dinamik ya da salınma modu olarak üç adet çalışma metoduyla sınıflandırılabilir.

Temas modunda uç, yüzeyle temas halindedir ve kantileverda meydana gelen eğilme değişiklikleri doğrudan yüzeyin topografik değişikliklerini yansıtır. Görüntüleme işlemi sırasında geri besleme döngüsü, eğilmenin ayarlanan değere eşit olmasını sağlayarak tarama boyunca sabit bir kuvvet değerini korur (Sadewasser & Barth, 2012).

Dinamik veya salınım modunda salınma hareketini gerçekleştiren uç, yüzeyin çok küçük bir miktar üzerinde hareket ettirilerek işlem gerçekleştirilir. Kantileverin, karakteristik rezonans frekansında salınması durumunda daha yüksek bir hassasiyet gösterdiği bildirilmektedir (Sadewasser & Barth, 2012). Salınımın genliği, rezonans frekansı ve faz kayması; salınan uç dinamiğini, uç-yüzey etkileşimleriyle bağlantılı hale getirir. Bunlardan herhangi biri, yüzeyin topografisini izlemek için geri besleme sinyali olarak kullanılabilir. Temas olmaması nedeniyle, bu mod hem uç hem de yüzey için daha az hasara neden olur.

Aralıklı-temas modunda ise kantilever, bir piezoelektrik aktüatörü tarafından mekanik olarak sürülür ve rezonans frekansına çok yakın bir şekilde birkaç nanometrelik salınım genliğiyle hareket eder. Salınım sırasında uç ile numune yüzeyi



Şekil 25. Atomlar arası kuvvet ile uzaklığın ilişkisi

arasında aralıklı temaslar meydana gelir; bu nedenle bu moda kesintili temas modu da denir (Sadewasser & Barth, 2012).

AFM’de uç ve numune arasında oluşan etkileşim kuvvetleri, ucun ve numunenin doğasına, bileşimlerine ve aralarındaki mesafeye bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu kuvvetler farklı karakteristiklere sahip olup, genellikle çekici ve itici kuvvetler olarak ikiye ayrılmaktadır. Ana çekici kuvvetler arasında, anlık dipollerin etkileşiminden kaynaklanan van der Waals ve Casimir gibi çekici kuvvetler; itici kuvvetler arasında ise, Hertz teorisi ve Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) teorisi gibi katı cisimler arasındaki elastik temas teorileri bulunur (Kaja, 2010).

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile klasik ölçüm prensiplerine dayanan diğer tekniklerin birleşimi, nanometre ölçeğinde çeşitli numune özelliklerinin gözlemlenmesine olanak tanıyan, geniş bir mikroskopi yelpazesinin oluşmasını sağlamıştır. Bu tekniklerden biri de Kelvin Uç Kuvveti Mikroskopisi (KPFM)’dir. Bu yöntem, Kelvin Metodu’na dayanır ve nm ölçeğindeki bir temas farkını doğrudan görüntüleme ve mV çözünürlükte ölçüm olanağı sağlar (Sadewasser & Barth, 2012). KPFM’de gerçekleşen durumu açıklamak için iş fonksiyonu kavramından yararlanılmaktadır. İş fonksiyonu, belirli bir malzemedeki elektronun, temel durumundan çıkarılması için gereken en düşük enerji olarak tanımlanabilir.

$$\phi = e \cdot \Psi - E_F \quad (35)$$

Burada ϕ , iş fonksiyonu; e , elektron yükü; Ψ , elektrostatik potansiyel ve E_F , Fermi enerjisidir (Özkan, 2010). Genellikle iş fonksiyonu (ϕ), vakum durumundaki bir elektron ile, metalin Fermi enerjisindeki bir elektron arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır. Yarıiletkenler veya yalıtkanlar gibi diğer malzeme türlerinde ise iş fonksiyonu, vakum seviyesi ile katı içerisindeki en zayıf bağlı elektronlar arasındaki enerji farkı olarak kabul edilebilir (Palermo vd., 2006). Kelvin metodunda, iki malzeme bir kapasitör gibi paralel ve yakın konuma getirilir. Farklı malzemelerden oluşan bir kapasitörün iki plakası elektriksel olarak birbirine bağlandığında, elektronlar daha düşük iş fonksiyonuna sahip malzemeden daha yüksek iş fonksiyonuna sahip malzemeye doğru akar, bu da kondansatör plakaları üzerinde zıt yüklerin oluşmasına ve iki malzeme arasında bir temas potansiyel farkı (CPD) oluşmasına yol açar. Bu yüklerden dolayı kondansatörde bir elektrik alanı

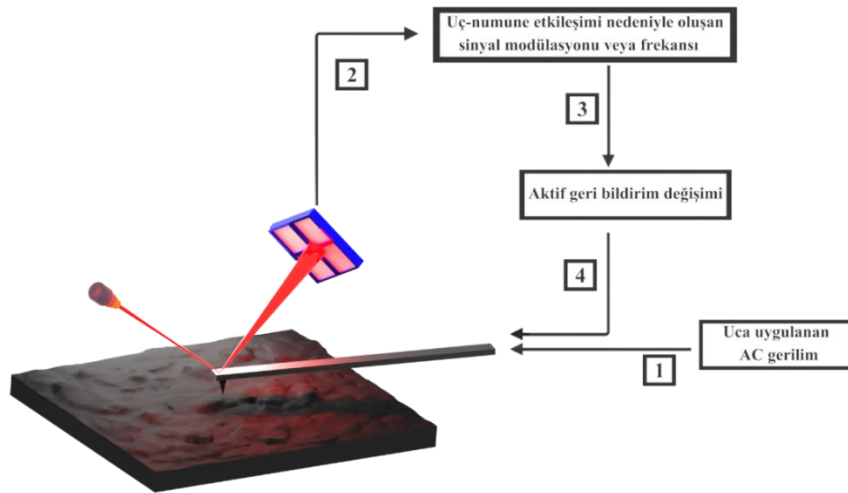
oluşmaktadır. Dış bir potansiyel gerilim V_C , bu alanı sıfırlamak için uygulanabilmektedir. Dışarıdan uygulanan potansiyel, temas potansiyel farkına eşittir, bu da iki iş fonksiyonu arasındaki farka karşılık gelir. Dolayısıyla, referans plakanın iş fonksiyonu (ϕ_1) biliniyorsa, diğer malzemenin iş fonksiyonu (ϕ_2);

$$\phi_1 = \phi_2 - q \cdot V_{C,CPD} \quad (36)$$

eşitliği ile belirlenebilir. Burada q temel yüküdür (Palermo vd., 2006).

KPFM, bir akım akışını ölçmez, bunun yerine iki nesne arasındaki elektrostatik kuvvet etkileşimini kaydeder; yani uç ve numune arasındaki etkileşimi ölçer. Bu ölçümü yapabilmek için özel bir tasarıma sahip olan titreşimli paralel plakalı kapasitör modeli kullanılır. Bu model, uç ve numune yüzeyi arasındaki elektrostatik kuvvetleri ölçmek için kullanılır. Plakaların titreşimi, uç ile numune yüzeyi arasındaki sürtünme ve yapışma etkilerini en aza indirmeye yardımcı olarak, elektrostatik kuvvetlerin daha doğru ölçümlerini sağlar. Bu ölçüm, iki nesne arasında doğrudan bir temas gerektirmez; bu nedenle, organik malzemeler gibi kırılgan ve yumuşak numunelerin incelenmesi için de uygundur (Gómez-Navarro vd., 2002). Ayrıca, birkaç mV civarındaki yüksek çözünürlüğü sayesinde, yüzey potansiyel dağılımları veya farklılıklarıyla birlikte, düşük iletken özelliklere sahip ince filmlerin incelenmesini de olağan hale getirir (Cheran vd., 2000).

KPFM'de, test edilen malzemenin iş fonksiyonu, mikroskop ucu olarak kullanılan başka bir malzemenin bilinen iş fonksiyonuyla ölçülür. Malzemelerden biri



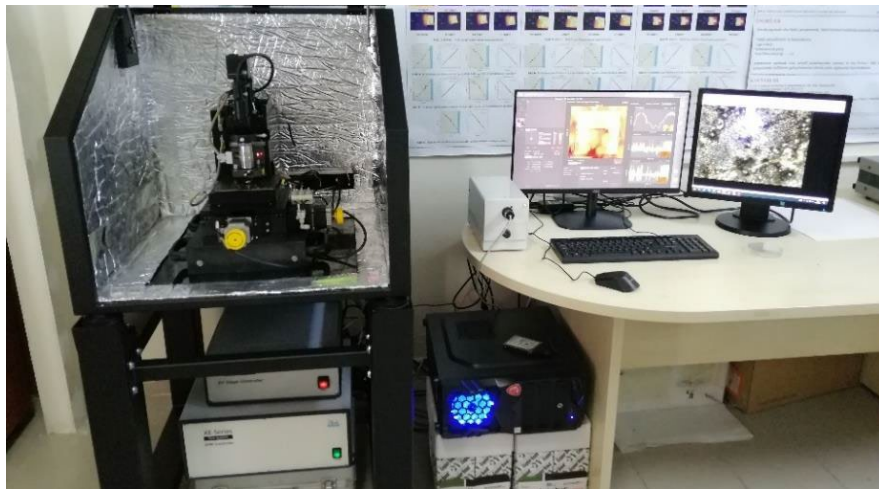
Şekil 26. AFM'de Kelvin Uç metodunun şematik gösterimi

mekanik olarak bir titreşim potansiyeli (V_{ac}) ile ω frekansında titreştirilir. Uç, yüzeyle elektrostatik olarak etkileşime girer ve ω frekansındaki çekme ve itme kuvvetleriyle aynı frekansta titreşir. Bu nedenle, kantilever üzerinde ω frekansına sahip bir titreşim modu gözlemlenir. Bu titreşim fotodiyot tarafından algılanır ve bir kilitlemeli frekans yükseltici aracılığıyla ω frekansındaki titreşim modunu izole etmek için bir sinyal gönderilir. ω frekansındaki titreşim genliği, uç ile yüzey arasındaki yüzey potansiyel farkıyla orantılıdır. Numune üzerindeki iş fonksiyonunu tam olarak ölçmek için ek bir geri besleme döngüsü elde edilir. Şekil 26'da gösterildiği gibi bu geri besleme döngüsü, uç ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimi en aza indirmek için bir DC denge gerilim (V_{dc}) uygular (Palermo vd., 2006). Daha sonra uç ve numune arasında hem AC hem de DC bir gerilim sinyali uygulanır. Bu durumda, uç ve numune arasındaki gerilim farkı Denklem 37 ile ifade edilebilir.

$$\Delta V = \Delta \phi - V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t) \quad (37)$$

Burada $\Delta \phi$, temas potansiyel farkı; V_{dc} , uca uygulanan DC gerilimi; V_{ac} ve ω ise sırasıyla uygulanan AC gerilimin genliği ve frekansdır (Palermo vd., 2006). Bu eşitlik kullanılarak, paralel plaka geometrisine sahip modelde, uç ve yüzey arasındaki elektrostatik kuvvet türetilabilmektedir.

Bu çalışmada, Şekil 27'de gösterilen, Fonsiyonel Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Park XE-100 model AFM cihazı kullanılmıştır. Aynı cihazda belirli konfigürasyonlar ile KPFM tekniği de uygulanmıştır.



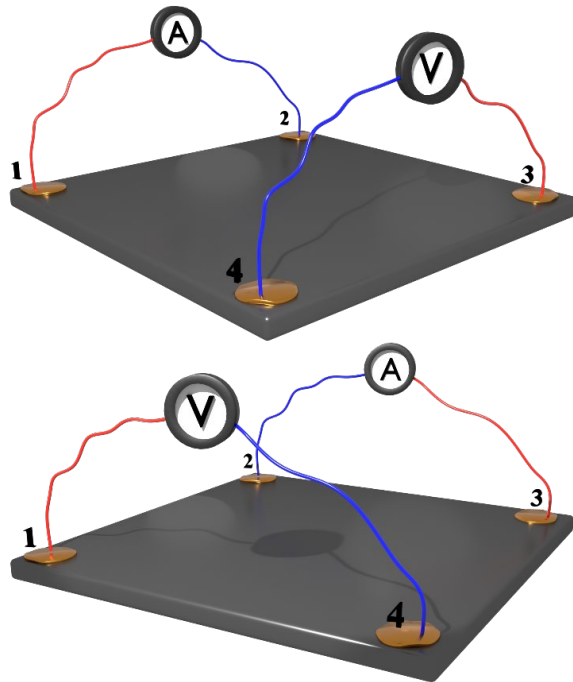
Şekil 27. Çalışmada kullanılan AFM cihazı

2.6. Elektriksel ve Termoelektrik Ölçümleri

Bu çalışmada üretilen termoelektrik ince filmlerin elektriksel ve termoelektrik ölçümleri yapılırken, van der Pauw metodu ve LINSEIS marka LSR-3 model ince film elektriksel karakterizasyon cihazı kullanılmıştır.

1958'de van der Pauw, ince, iletken bir tabakanın potansiyel dağılımının genel problemini çözmüş ve bu sayede Hall etkisi ve direnç ölçümleri yapılmasını mümkün hale getirmiştir. Bu yöntemde malzeme köşelerine yerleştirilen 4 adet elektriksel kontak kullanılarak yüzey direnci ve öz direnç belirlenebilmektedir. Yan yana olan iki kontak arasına akım uygulanarak karşılarında bulunan iki kontakta oluşan gerilim farkı ölçülmektedir. Ancak bu yöntemde doğru bir ölçüm için bazı koşulların karşılanması gerekmektedir. Bunlar, numune kalınlığının homojen olması ve kontak noktaları arasındaki mesafeye göre daha küçük olmasıdır; numune matematiksel anlamda sürekli bir formda olmalı ve bu nedenle boşluklu veya adacıklı yapılardan oluşmamalıdır; dört kontak noktası numunenin kenar veya köşelerinde olmalı ve örneğin alanına göre küçük olmalıdır.

Van der Pauw metodu, ince film numunelerin öz direnç ölçümlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu ölçümler için, Şekil 28'de gösterildiği üzere numunenin karşılıklı dört köşesine ohmik kontaklar yapılır. Kontakların ohmik olması



Şekil 28. Van der Pauw metodunun şematik gösterimi

son derece önemlidir (Güngör & Güngör, 2022). Yapılan bu kontak noktalarından önce 1 ve 2 kontaklarından akım geçirilirken, 3 ve 4 kontakları arasından gerilim ölçümü yapılır. Ölçülen bu değerler, Denklem 38’de yerine yazılarak numunenin ilk direnç değeri R_1 hesaplanır (Olçay, 2006).

$$R_1 = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (38)$$

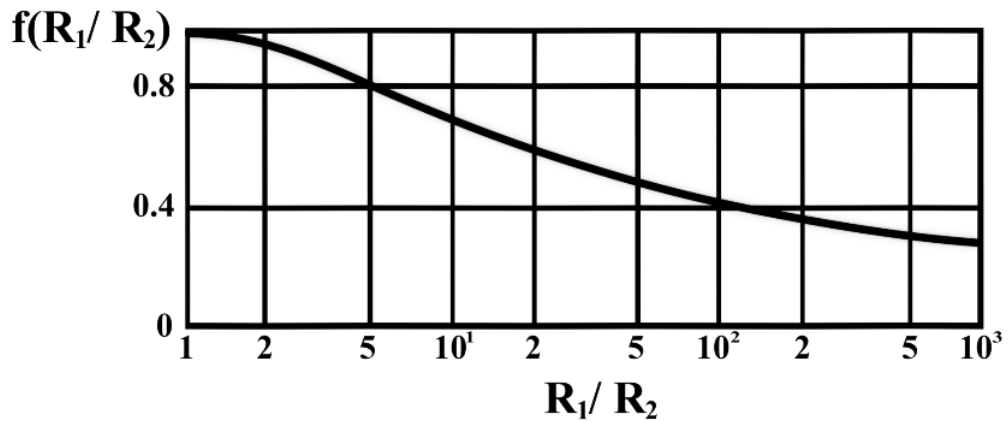
Ardından numunenin 2 ve 3 kontaklarından akım geçirilip, 1 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı ölçülür ve Denklem 39’da numunenin ikinci direnç değeri R_2 hesaplanır.

$$R_2 = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (39)$$

Burada R , direnç; V , gerilim; I , akımı ifade etmektedir. Van der Pauw metodunda, ölçülen bu direnç değerleri ile numunenin sahip olduğu öz direnci arasında bir ilişki olduğu belirtilmektedir. Bu ilişki;

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (40)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada t , film kalınlığı; $f(R_1/R_2)$ ise düzeltme fonksiyonu olarak verilmektedir. R_1 ve R_2 dirençlerinin oranına bağlı olan düzeltme fonksiyonu şeklinde tanımlanmaktadır (Olçay, 2006). Denklem 40 kullanılarak numunenin elektriksel öz direnci ve elektriksel iletkenlik değerleri elde



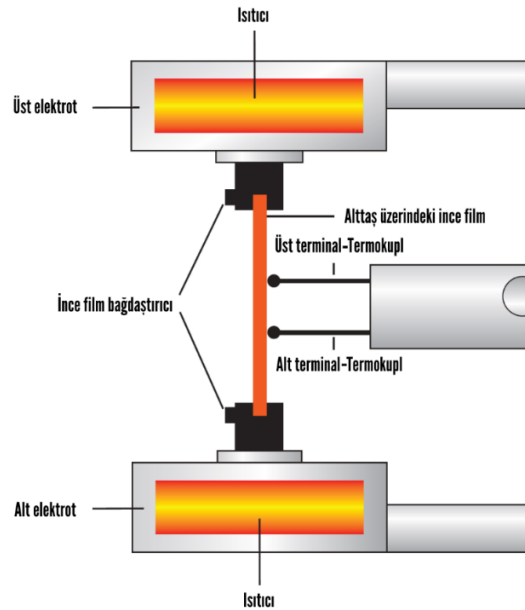
Şekil 29. $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği

edilebilmektedir. Bu yöntem ile, Denklem 12'den de görülebileceği gibi bir sıcaklık gradyanında, karşılıklı kontaklar arasındaki gerilim değişimi ölçülerek Seebeck Katsayısı da ölçülebilmektedir.

Kullanılan bir diğer ölçüm sistemi olan LINSEIS LSR-3 cihazında da Seebeck ve elektriksel ölçümler alınmıştır. Bu cihazda numunelerin elektrik direncinin belirlenmesi için, temas veya tel dirençleri gibi parazitik etkilerin ihmal edilmesine olanak tanıyan DC dört terminal yöntemi kullanılır. Ölçüm için, üst ve alt elektrot boyunca sabit bir akım (I_{DC}) uygulanır ve iki termokuplun her birindeki teller arasında numune boyunca meydana gelen voltaj düşüşü (V_{Ω}) ölçülür. Elde edilen verilerden ve numunenin kesit alanı (A) ile prob mesafesi (t) bilgisinden yola çıkılarak öz direnç (ρ) ve iletkenlik (σ) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir:

$$\rho = \frac{V_{\Omega} A}{I_{DC} t}, \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (41)$$

Üretilen ince filmlerin Seebeck katsayısı ölçülürken ise; Şekil 30'da gösterildiği gibi numune, iki elektrot arasına dikey olarak yerleştirilir. Alt ve üst elektrot bloğu ısıtıcı içerir ve tüm ölçüm mekanizması, numuneyi istenilen sıcaklıkta tutan bir fırının içinde bulunur. Bu sıcaklıkta, elektrot bloklarındaki ısıtıcılar, belirli bir sıcaklık gradyanı oluşturur. Temas eden iki adet ısıl çift ilk olarak T_1 ve T_2



Şekil 30. LINSEIS LSR-3 cihazında yer alan ölçüm sistemi (LINSEIS, 2018)

sıcaklıklarını, daha sonra da numunenin sıcak tarafı ile soğuk tarafı arasındaki sıcaklık farkını ($\Delta T = T_2 - T_1$) ölçer. Elde edilen verilerden Seebeck katsayısı şu formül kullanılarak kolaylıkla hesaplanabilir:

$$S = \frac{-V_{th}}{\Delta T} \quad (42)$$

Numuneler üzerinde elektriksel ölçümler, Şekil 31’de verilen Ankara Üniversitesi’nde bulunan LINSEIS LSR-3 elektriksel ölçüm cihazı ve Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fonksiyonel Malzemeler Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan Keithley-2461 markasına ait kaynakmetre kullanılmış ve elektriksel karakterizasyon için gereken öz direnç ve Seebeck Katsayısı değerleri hesaplanmıştır.

a)



b)

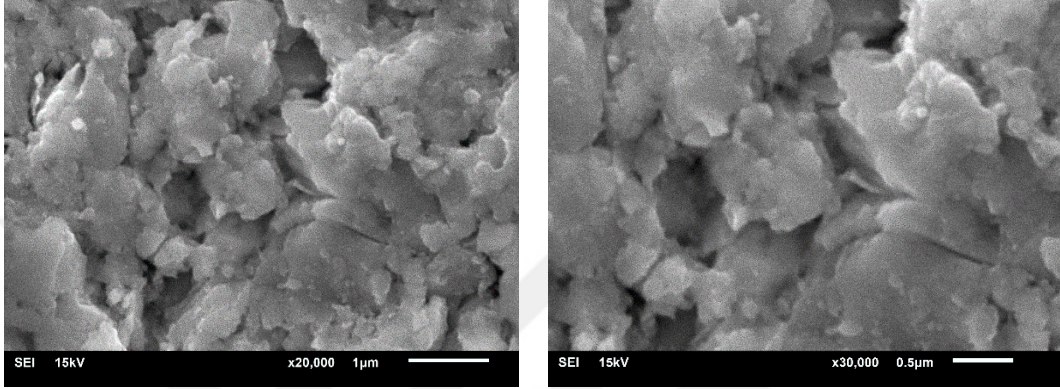


Şekil 31. a) LINSEIS LSR-3 cihazı, b) Keithley-2461 marka kaynakmetre

3. BULGULAR

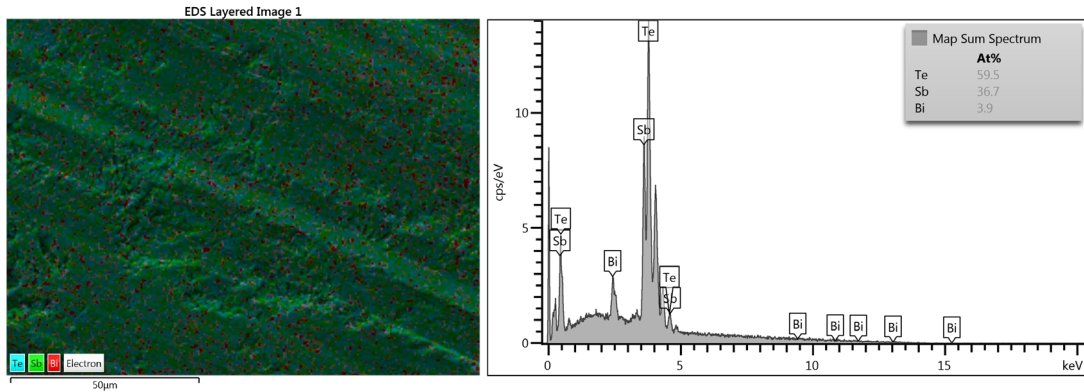
3.1. Hedef Malzeme Özellikleri

BiTeSb hedefin 20.000 ve 30.000 birim büyütmelerdeki SEM görüntüsü Şekil 32’de gösterilmiştir. Farklı birim büyütmelerde yapılan detaylı görüntülemelere göre hedef istenildiği gibi homojen bir yapıya sahiptir.



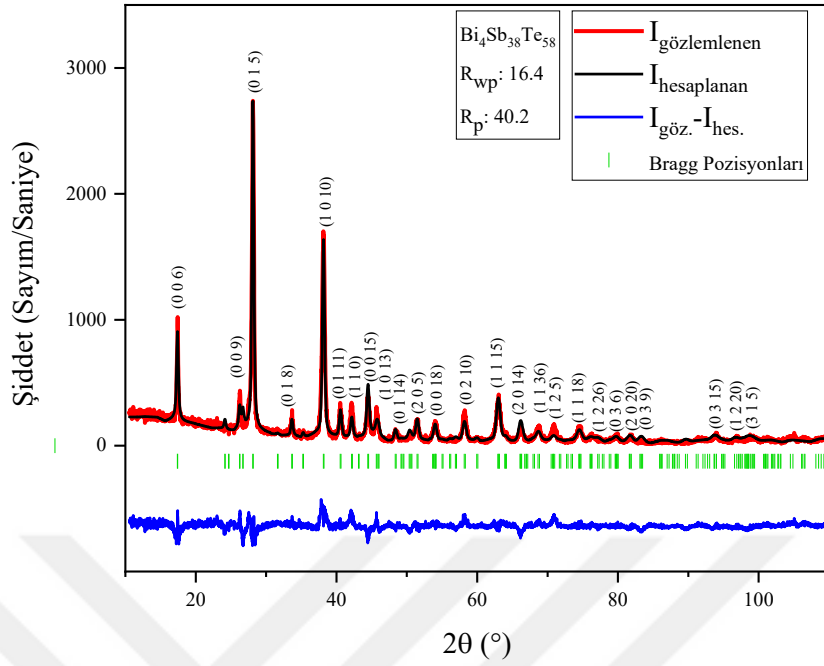
Şekil 32. BiTeSb hedefin 20.000 ve 30.000 birim büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 3’te BiTeSb hedefin EDX analizi görülmektedir. BiTeSb hedefin kompozisyonu incelendiğinde ortalama atomik yüzde değerleri Te için $59,5 \pm 1,5$; Sb için $36,7 \pm 1,5$; Bi için $3,9 \pm 1,5$ ve olduğu belirlenmiştir. Böylece BiTeSb hedefin uygun kompozisyonda olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 33. BiTeSb hedefin SEM’den elde edilen EDX analiz sonucu

BiTeSb hedefin, X-ışını kırınım metodu kullanılarak kristal yapısı incelenmiş ve bununla birlikte Rietveld Analizi de yapılmıştır. BiTeSb hedefin $2\theta = 10 - 110^\circ$ arasında alınan XRD deseni ve Rietveld Analizi Şekil 34’te verilmiştir. XRD



Şekil 34. BiTeSb hedefin XRD deseni ve Rietveld Analizi sonucu

deseni incelendiğinde BiTeSb hedefe ait temel pikler belirlenmiş ve literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. FullProf programı kullanılarak XRD deseninin Rietveld Analizi arıtımı yapılmış ve arıtım işlemi sonucunda elde edilen verilere göre malzemenin BiTeSb kristal yapısına sahip olduğu ve %1'in altında diğer fazları da içerebileceği belirlenmiştir.

BiTeSb alaşım hedefin kristal yapısına ait olan Rietveld Analizi sonuçları Tablo 7' de verilmiştir. Arıtım sonucunda birim hücre parametreleri $a = b =$

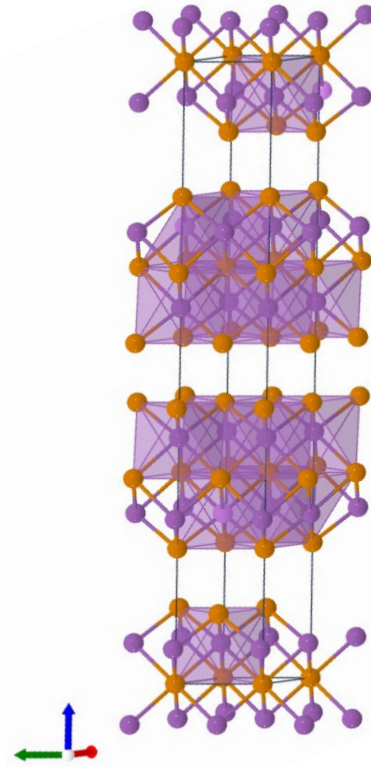
Tablo 7. BiTeSb hedefinin Rietveld Analizi ile elde edilen kristal yapı bilgileri

Uzay Grubu	$R\bar{3}m$ (Numarası: 166)		
a (Å)	4.280194 (3)		
c (Å)	30.517607 (4)		
c/a	7.1299		
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	484.1671		
Atom Konumları	x	y	z
<i>Te</i>	0	0	0
<i>Bi</i>	1/3	2/3	0.270869
<i>Te</i>	2/3	1/3	0.11588

4.280194 (3) ve $c = 30.517607$ (4) Å olarak elde edilmiştir. Arıtımın doğruluğunu gösteren değerler Bragg $R_{WP} = 16.4$ ve $R_p = 40.2$ olarak bulunmuştur. Arıtım sonuçları kullanılarak simüle edilmiş birim hücre ise Şekil 35'te verilmiştir. Simülasyon sonucu elde edilen veriler ile, arıtım sonucumuzdan elde ettiğimiz verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Uzay Grubu	$R\bar{3}m$
Enerji Boşluğu	0.13 eV
a	4.30 Å
b	4.30 Å
c	31.78 Å
α	90.00 °
β	90.00 °
γ	120.00 °
Hacim	509.77 Å ³
Kristal Sitemi	Trigonal
Örgü Sitemi	Rhombohedral
Yoğunluk	6.12 gcm ⁻³

Yerleşim	Element	x	y	z
3a	Te	0	0	0
6c	Bi	1/3	2/3	0.270 869
6c	Te	2/3	1/3	0.115 88



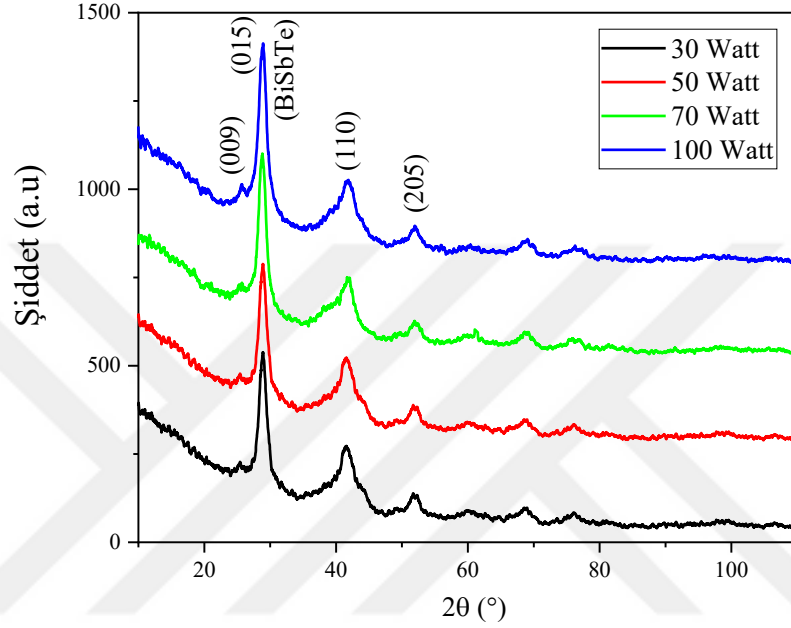
Şekil 35. Simüle edilen BiTeSb birim hücresi ve parametreleri

3.2. İnce Film Yapısal Karakterizasyonu

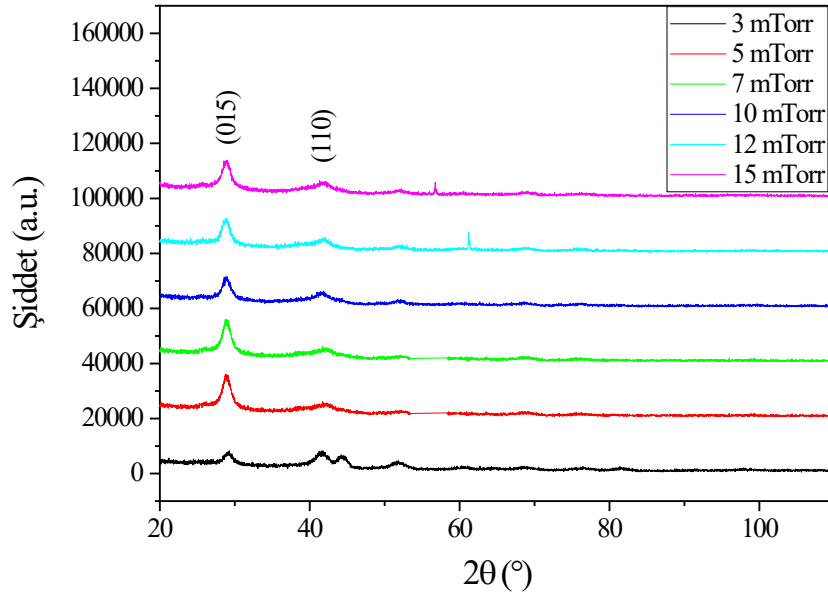
3.2.1. XRD Bulguları

BiTeSb ince filmlerin kristal yapısının belirlenebilmesi için XRD desenleri $10^\circ < 2\theta < 110^\circ$ aralığında ve $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ derecelik adımlarla alınmıştır. Şekil 36'da, 30, 50, 70 ve 100 W sıçratma güçlerinde büyütülen BiTeSb ince filmlerin XRD desenleri gösterilmektedir. XRD kırınım desenleri incelendiğinde tüm sıçratma güçlerinde üretilen filmlerde, BiTeSb kristalinin Rhombohedral fazına ait karakteristik (015) yansıma piki gözlenmektedir. Tüm sıçratma gücü değerlerinde elde edilen XRD

deseni benzer olmakla birlikte, 50W sıçratma gücünde üretilen ince filme ait XRD deseninde karakteristik (015) yansıması daha şiddetli gözlenmiştir. Bunun yanında diğer fazlara ait yansımaların daha az etkili olması ve daha iyi yansıma/tabana şiddeti oranına sahip olması sebebiyle, 50W sıçratma gücü optimum film üretim parametresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 36. Farklı sıçratma gücünde 5 mTorr sıçratma basıncında büyütülen ince filmlerin XRD kırınım desenleri



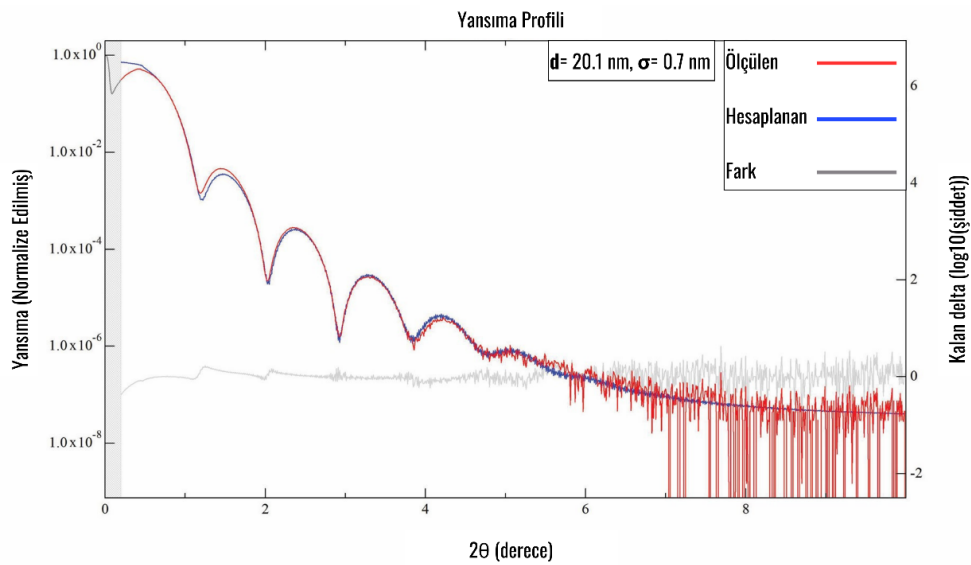
Şekil 37. Farklı sıçratma basıncında 50 W sıçratma gücünde büyütülen ince filmlerin XRD kırınım desenleri

Sıçratma gücü belirlenen filmler uygun sıçratma basıncının belirlenebilmesi için 3-15 mTorr basınç aralığında büyütülmüştür. Şekil 37’de 3, 5, 7, 10, 12 ve 15 mTorr sıçratma basınçlarında büyütülen BiTeSb ince filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Tüm sıçratma basınçlarında BiTeSb’e ait (015) ve (110) yansıma pikleri net bir şekilde görülmektedir. XRD desenleri incelendiğinde birbirine yakın yansıma pikleri gözlenmiş, üretilen filmlerin kristal yapılarında büyük farklar belirlenmemiştir. Uygun yansıma şiddetleri ve filmler arasında büyük farklar gözlenmemesi sebebiyle 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin, yapısal ve elektriksel özellikleri detaylandırılacaktır.

3.2.2. XRR Bulguları

Üretilen ince filmin kalınlık kalibrasyonu için 5 mTorr çalışma basıncında 50 W sıçratma gücünde büyütülen örnek kalibrasyon örneği yapılmıştır. XRR ölçümleri alınarak yapılan deneylerde ince filmlerin kalınlığı GenX-3 yazılımı (GenX | SourceForge.net) yardımıyla uyum işlemleri yapılarak bulunmuştur. Seçilen grafiğin bu uyum eğrileri detaylı olarak Şekil 38’de verilmiştir.

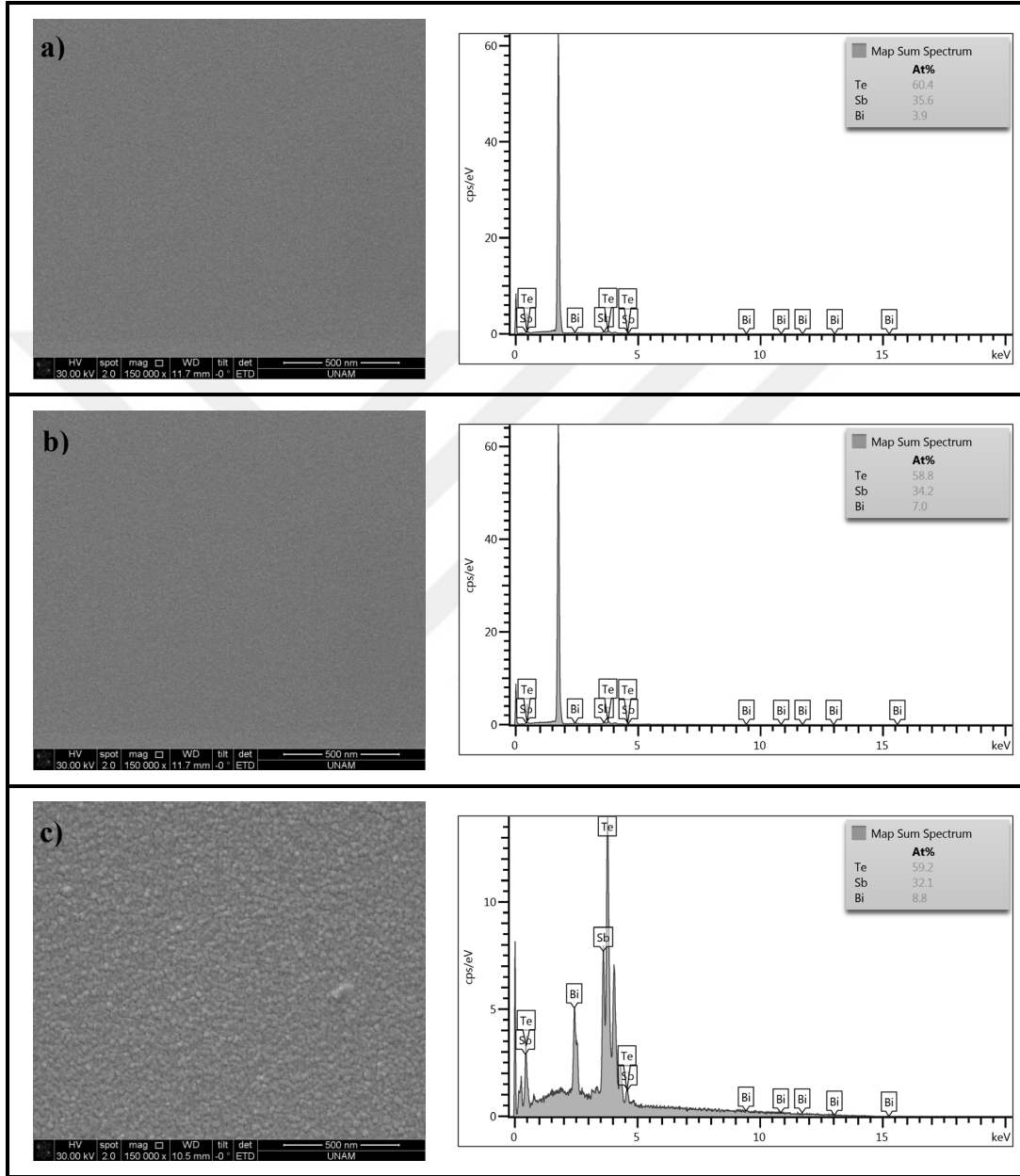
Elde edilen grafiklerde ölçülen XRR verileri uyum edilerek ölçülen ve hesaplanan eğriler elde edilmiştir. Bu eğrilerin keskin bir şekilde düştüğü nokta yani kritik açı değeri bize yoğunluğu, eğrinin eğimi ince filmin yüzey pürüzlülüğü değerini, iki saçak dalgasının tepe tepe noktası arasındaki uzaklığı da ince filmin kalınlık



Şekil 38. BiTeSb ince filmin XRR deseni ve uyum sonucu

değerini vermektedir. Buna göre, ince filmin kalınlığı 20.1 nm , yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 0.7 nm ve yoğunluğu yaklaşık 5.95 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

3.2.2. SEM Bulguları



Şekil 39. BiTeSb ince filmlerin 50W sıçratma gücünde ve **a)** 5 mTorr, **b)** 7 mTorr, **c)** 10 mTorr sıçratma basınçlarında elde edilen SEM görüntüleri ve atomik yüzdeleri

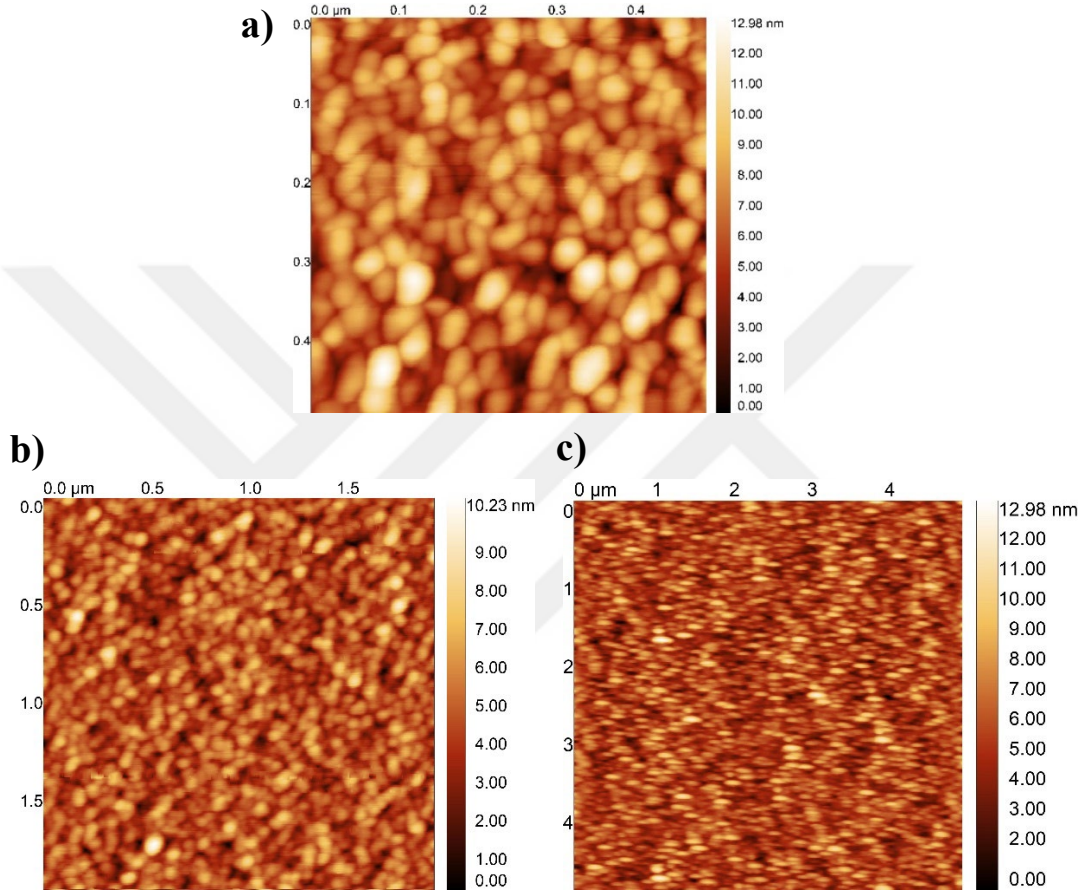
BiTeSb ince filmlerin 50W sıçratma gücünde ve çeşitli basınçlarda üretimi gerçekleştirildikten sonra yüzey topografisi ve yüzey yapısının araştırılması için SEM kullanılarak görüntüleri alınmıştır. 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında büyütülen

BiTeSb ince filmlerin 150.000 birim büyütmede alınan SEM görüntüleri Şekil 39’da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yükselen basınç değeriyle birlikte homojenliğin değişmediği ancak 10mTorr basınç değerine erişildiğinde, belirgin şekilde irileşen tanecikler ve daha belirgin hale gelen tanecik sınırları elde edildiği görülmektedir.

Şekil 39’da ayrıca 50W sıçratma gücünde ve 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerine ait atomik yüzde değerleri verilmiştir. 50W sıçratma gücünde ve 5 mTorr sıçratma basıncında üretilen BiTeSb ince filmin kompozisyonu incelendiğinde ortalama atomik yüzde değerleri Te için $60,4 \pm 1,5$; Sb için $35,6 \pm 1,5$; Bi için $3,9 \pm 1,5$ olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde 50W sıçratma gücünde ve 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen BiTeSb ince filmi için kompozisyon değerlendirmesi yapıldığında ortalama atomik yüzde değerleri Te için $58,8 \pm 1,5$; Sb için $34,2 \pm 1,5$; Bi için $7,0 \pm 1,5$ olduğu belirlenmiştir. Te ve Sb oranında çok büyük bir değişim gözlenmemekle beraber, Bi kompozisyonunun yüzdelik dilimde yaklaşık 2 katlık bir artış olduğu farkedilmiştir. Bu durum beklentilerimiz çerçevesinde gerçekleşmiştir. Temel olarak diğerlerinden daha ağır bir atom olan Bi, ortamdaki argon gazı miktarının artmasıyla daha fazla saçılmış, dolayısıyla daha az miktarlarda alttaşa ulaşmış ve sonuç kompozisyonunu etkilemiştir. Böylelikle sıçratma basıncı değiştirilerek kompozisyonel mühendislik çalışması yapılabilmiştir. 50W sıçratma gücünde ve 10 mTorr sıçratma basıncında üretilen BiTeSb ince filmin kompozisyonu incelendiğinde ortalama atomik yüzde değerleri Te için $59,2 \pm 1,5$; Sb için $32,1 \pm 1,5$; Bi için $8,8 \pm 1,5$ olduğu belirlenmiştir. Atomik yüzde değerleri 5 mTorr basınçta üretilen filmle karşılaştırıldığında, Bi oranında ciddi bir artış gözlenmektedir. Bi dışındaki diğer iki element Sb ve Te kompozisyonlarında ise kayda değer bir artış veya azalış gözlenmemiş, kompozisyonların yaklaşık olarak benzer seyrettiği belirlenmiştir.

3.2.3. AFM ve KPFM Bulguları

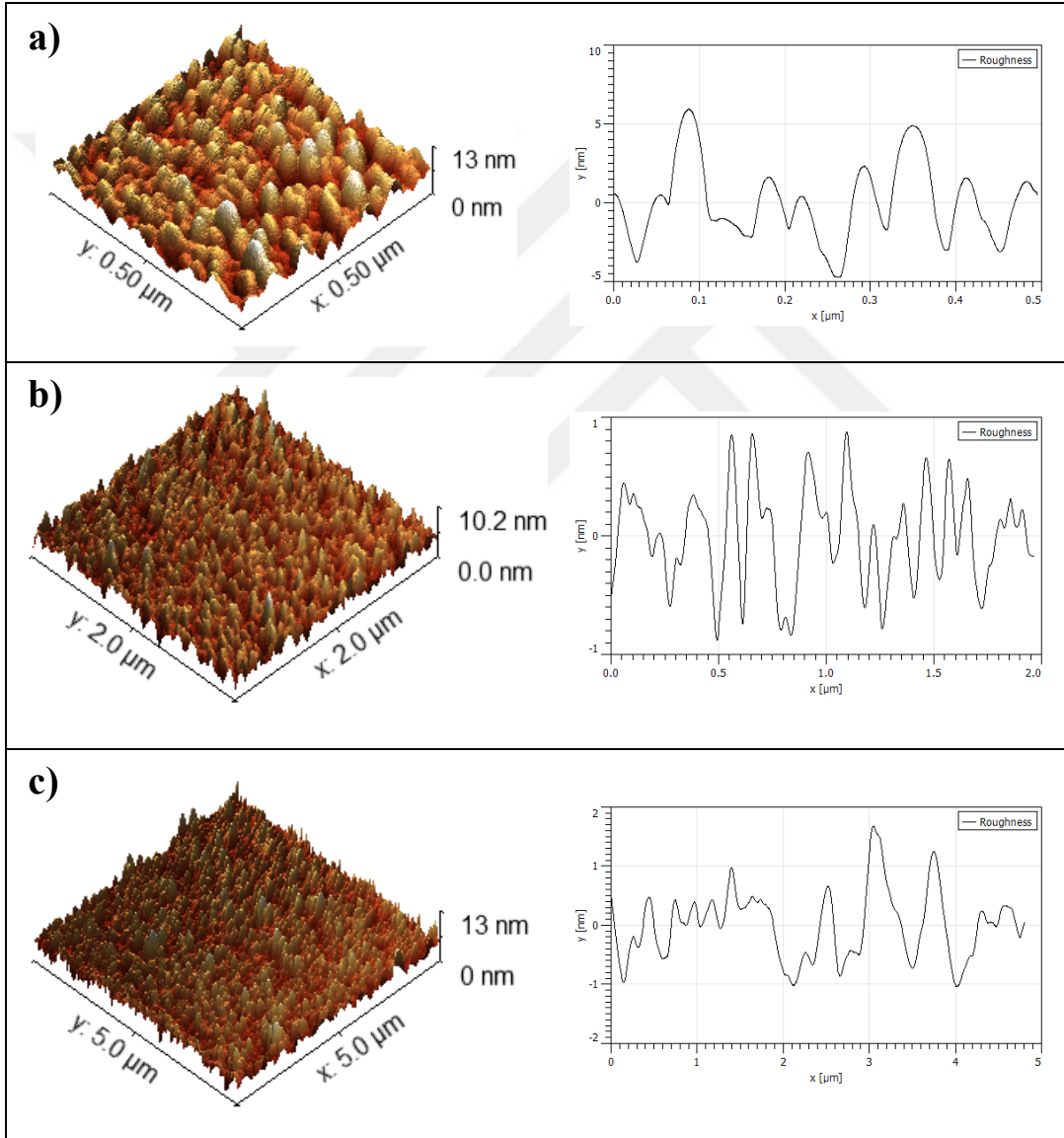
50W sıçratma gücü ve 5, 7, 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerinin yüzey özelliklerinin incelenebilmesi için AFM görüntüleri alınmıştır. Şekil 40'ta farklı sıçratma basınçlarında yüzey AFM görüntüleri verilen ince filmlerin, Şekil 41'de faz ve genlik grafikleri, Şekil 42'de ise 3B topografi görüntüleri ve yüzey



Şekil 40. 50W sıçratma gücünde ve **a)** 5 mTorr , **b)** 7 mTorr , **c)** 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin AFM görüntüleri.

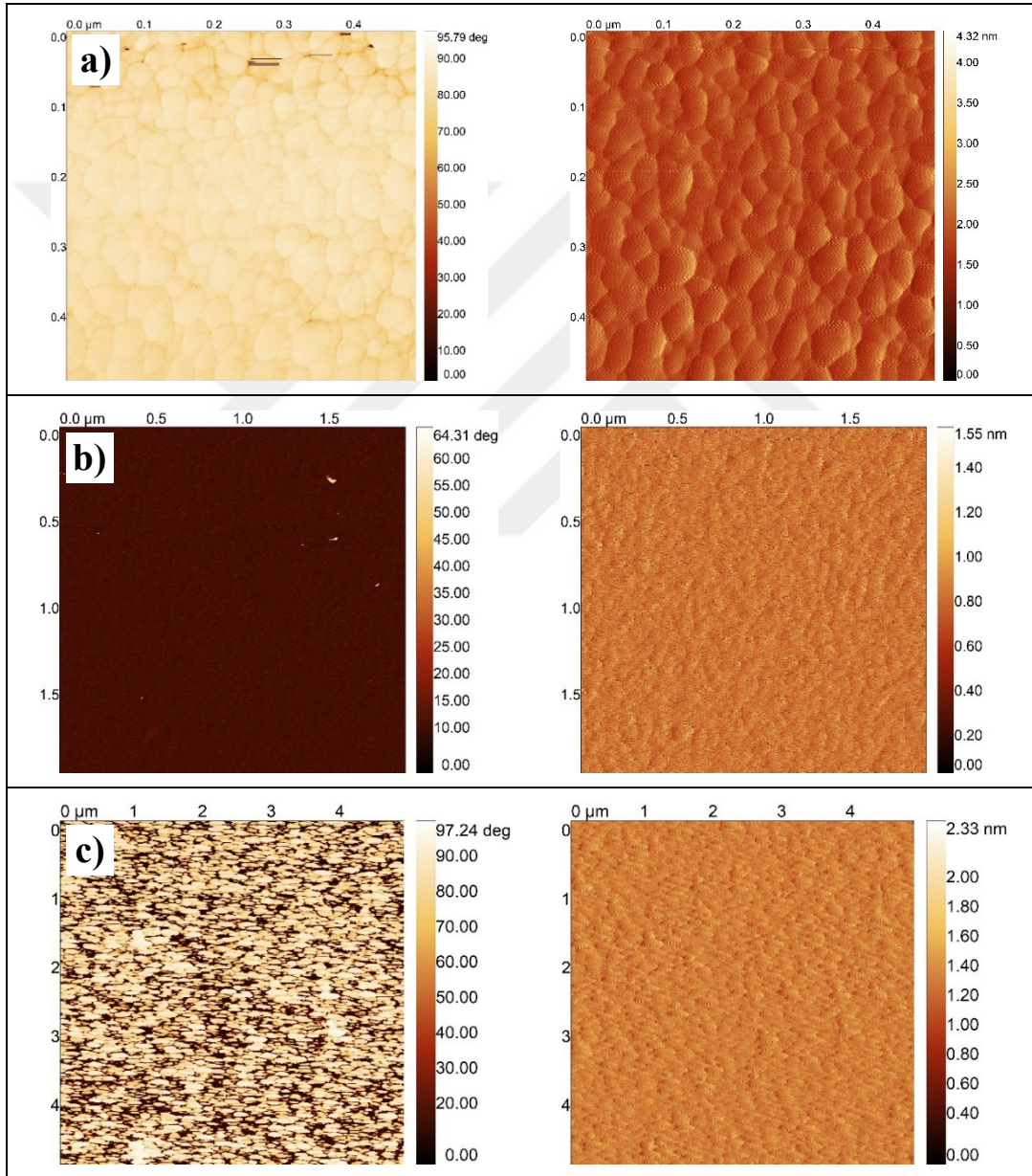
pürüzlülük grafikleri verilmiştir. Şekil 40a'dan anlaşılabileceği üzere, 5 mTorr sıçratma basıncında üretilen 100 nm ince filmin yüzey morfolojisin homojen küresel parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Elde edilen sonuçların SEM'den elde edilen sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Şekil 41a'da görülen 3B topografi görüntüsünden parçacıkların homojen dağılımı izlenebilmektedir. Şekil 41b'den elde edilen yüzey pürüzlülüğü grafiğinin ortalama değeri yaklaşık 1.9 nm'dir. Numunelerde maksimum 95.79 derecelik bir faz değişimi ve 4.32 nm'lik genlik değişimi Şekil 42a'da görülmektedir.

Şekil 40b'den görülebileceği gibi 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen 100 nm ince filmin yüzey morfolojisinin homojen küresel parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Elde edilen sonuçların SEM'den elde edilen ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Şekil 41b'de görülen 3B topografi görüntüsünden parçacıkların homojen dağılımı izlenebilmekte ve verilen yüzey pürüzlülüğü grafiğinin ortalama değeri yaklaşık 0.3 nm'dir. Maksimum 64.31 derecelik bir faz değişimi ve 1.55 nm'lik genlik değişimi de Şekil 42b'de görülmektedir.



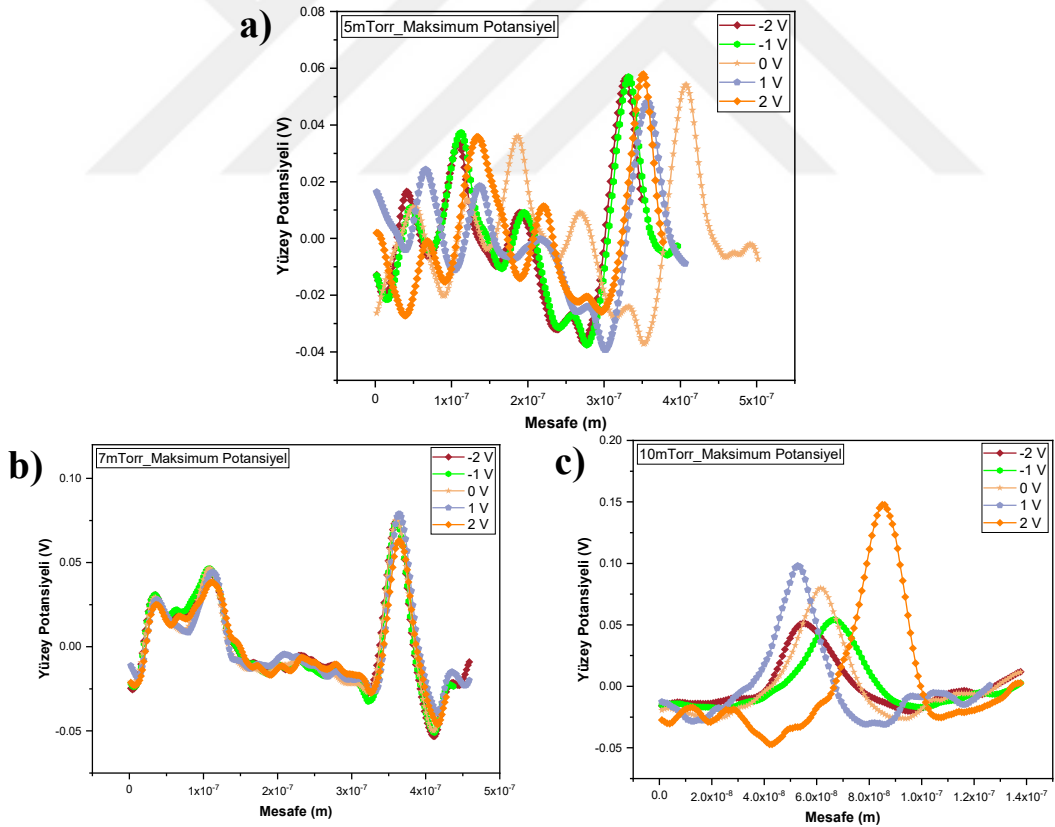
Şekil 41. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin 3B AFM görüntüleri ve yüzey pürüzlülükleri

Şekil 40c’de verildiği üzere, 10 mTorr sıçratma basıncında üretilen 100 nm ince filmin yüzey morfolojisinin homojen küresel parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Şekil 41c’de görülen 3B topografi görüntüsünden parçacıkların homojen dağılımı izlenebilmekte ve verilen yüzey pürüzlülüğü grafiğinin ortalama değeri yaklaşık 0.4 nm’dir. Maksimum 97.24 derecelik bir faz değişimi ve 2.33 nm’lik genlik değişimi Şekil 42c’de görülmektedir.



Şekil 42. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin faz ve genlik değişimi grafikleri

Şekil 43'te üretilen ince filmlerin -2V ile 2V aralığında bias voltajı uygulandığında elde edilen yüzey potansiyeli değerleri verilmiştir. Farklı sıçratma basınçlarında büyütülen ince filmlerin Kelvin Uç Kuvveti ölçümlerinden elde edilen değerlerden farklı bias voltajlarında yüzey potansiyelinde beklenildiği şekilde değişimler gözlenmiştir. Deneylerdeki KPFM ölçüm hızı yaklaşık olarak 0.35 Hz civarında tutulmuştur. Bu da KPFM görüntülerinde daha düzgün bir çözünürlükte görüntü elde etmeyi kolaylaştırmıştır. Uygulanan bias elektriksel gerilim değerine göre Şekil 44'te gösterilen çizgi boyunca elde edilen maksimum KPFM değerleri 0.047 ile 0.057 V arasında değişim göstermektedir. KPFM görüntüsünün üzerinde belirtilen beyaz çizgi boyunca alınan mesafeye (μm) karşı maksimum elektriksel gerilim eğrilerinden bu ortalama değerler hesap edilmiştir. -1 ve -2 V uygulandığı durumda örneklerde 0.275 V'a kadar değişim gözlemlenirken, 1 ve 2 V değerlerinde bunun daha aza ulaştığı ve en yüksek değişimin 0.14 V olduğu gözlemlenmiştir.

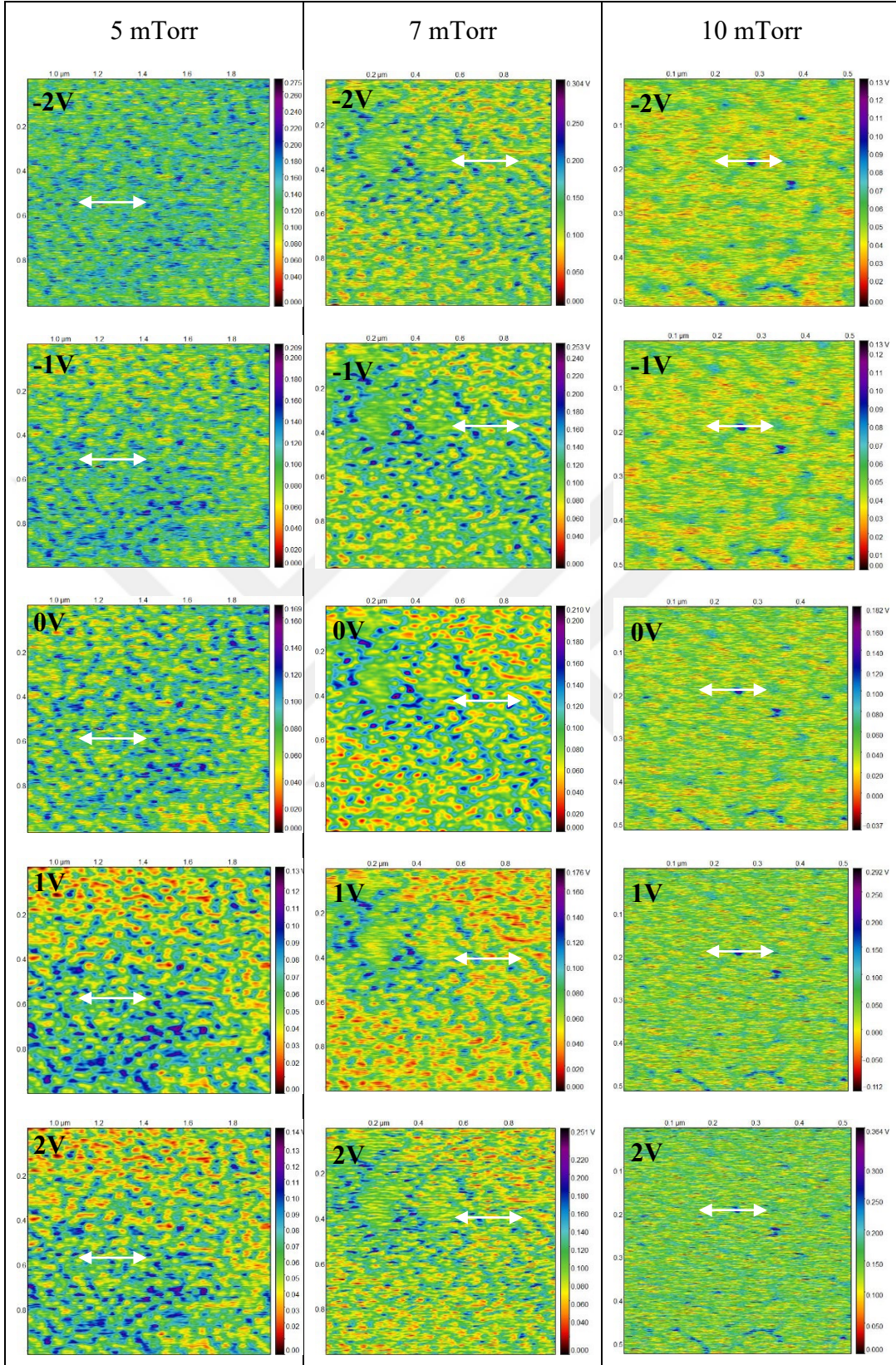


Şekil 43. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmlerin -2, -1, 0, 1 ve 2 V bias voltajlarında ölçülen yüzey potansiyelleri

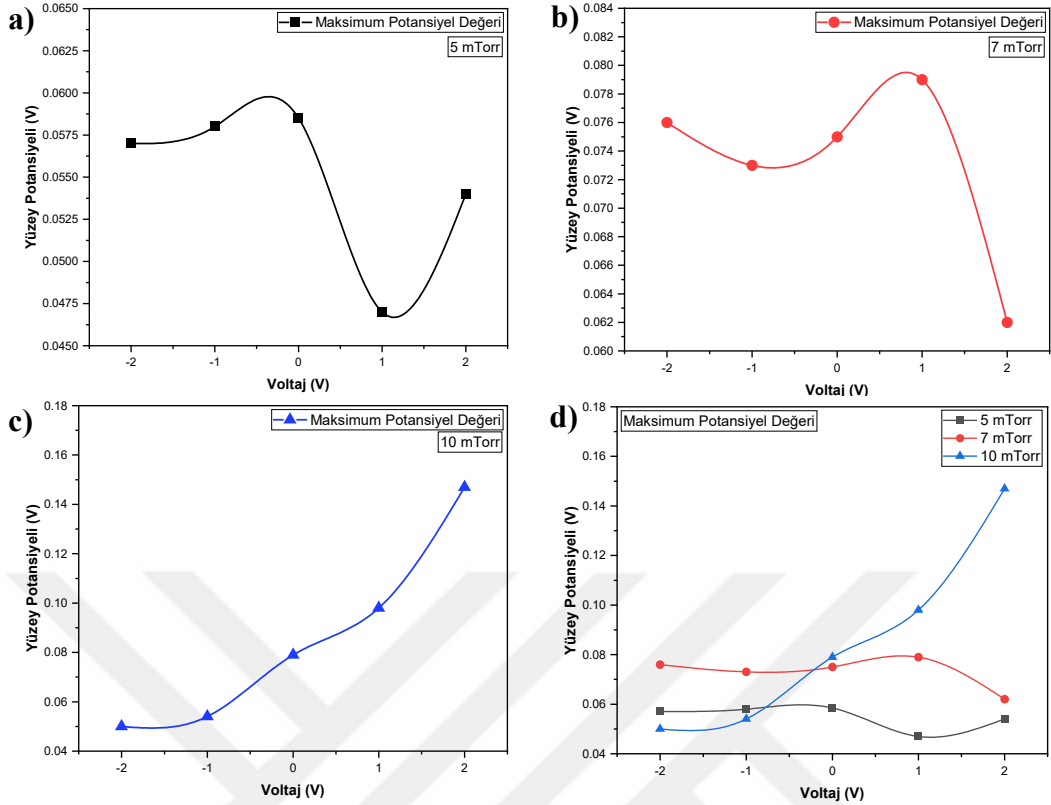
Şekil 43b’de 7 mTorr sıçratma basıncında büyütülen ince filmin Kelvin Uç yöntemiyle ölçümlerinden elde edilen değerleri göstermektedir. Farklı bias voltajlarında yüzey potansiyelinde beklenildiği şekilde değişim gösterdiği görülmektedir. Uygulanan gerilim değerine göre elde edilen maksimum KPFM değerleri 0.072 ile 0.076 V arasında değişim göstermektedir. Şekil 44’te verilen KPFM görüntüsü üzerinde belirtilen beyaz çizgi boyunca alınan mesafeye (μm) karşı maksimum elektriksel gerilim eğrilerinden bu ortalama değerler hesap edilmiştir. -1 ve -2 V uygulandığı durumda örneklerde 0.304 V'a kadar değişim gözlemlenirken, +1 ve 2 V değerlerinde bunun daha fazlaya ulaştığı ve en yüksek değişimin 0.498 V olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 43c’de 10 mTorr sıçratma basıncında büyütülen ince filmin Kelvin Uç ölçümlerinden elde edilen değerler verilmiştir. Farklı bias voltajlarında yüzey potansiyelinde beklenildiği şekilde değişim görülmektedir. Elde edilen bu sonuç KPFM ucuyla AFM ucunun hem kalibrasyon hem de belirlenen ölçüm parametrelerinin uygunluğunu göstermektedir. Uygulanan bias elektriksel gerilim değerine göre elde edilen maksimum KPFM değerleri 0.072 ile 0.076 V arasında değişim göstermektedir. Şekil 44’te verilen KPFM görüntüsünün üzerinde belirtilen beyaz çizgi boyunca alınan mesafeye (μm) karşı maksimum elektriksel gerilim eğrilerinden bu ortalama değerler hesap edilmiştir. -1 ve -2 V uygulandığı durumda örneklerde 0.130 V'a kadar değişim gözlemlenirken, +1 ve 2 V değerlerinde bunun daha fazlaya ulaştığı ve en yüksek değişimin 0.364 V olduğu gözlemlenmiştir. İnce filmlerin KPFM görüntülerinde, ince film yüzeylerinde hemen hemen homojen dağılım gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler literatür ile kıyaslanabilir düzeydedir (Muñoz-Rojo vd., 2013; Yüzüak vd., 2021).

KPFM görüntülerinden elde edilen matematiksel sonuçlarda Şekil 45’te verilen grafiklerde bir araya getirilmiştir. Şekil 44’te verilen KPFM görüntülerinde gösterilen çizgi boyunca alınan değerlerden yola çıkılarak yapılan hesaplamalarda artan sıçratma basınç değeriyle beraber maksimum yüzey potansiyel değerlerinin de değiştiği görülmektedir. 10 mTorr'luk ince filmde mutlak olarak 0 V değerine kıyasla en yüksek değişimin 2 V' ta gerçekleştiği, 7 mTorr' da ise genel olarak bir değişim görülmediği ancak 2 V' ta belirgin bir azalma olduğu ve 5 mTorr' da ise mutlak olarak en belirgin değişimin yine 1 V' ta olduğu görülmüştür.



Şekil 44. 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmlerin, -2, -1, 0, 1, 2 V gerilim değerlerinde alınan KPFM görüntüleri

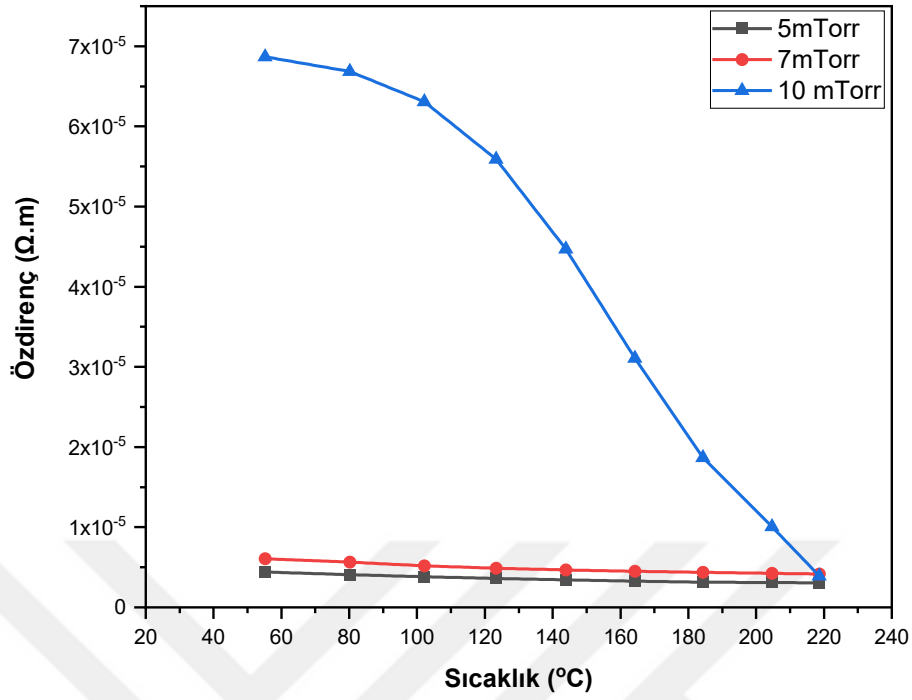


Şekil 45. a) 5 mTorr, b) 7 mTorr, c) 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmlerin maksimum yüzey potansiyelleri, d) farklı sıçratma basınçlarında üretilen filmlerin maksimum yüzey potansiyellerinin karşılaştırması

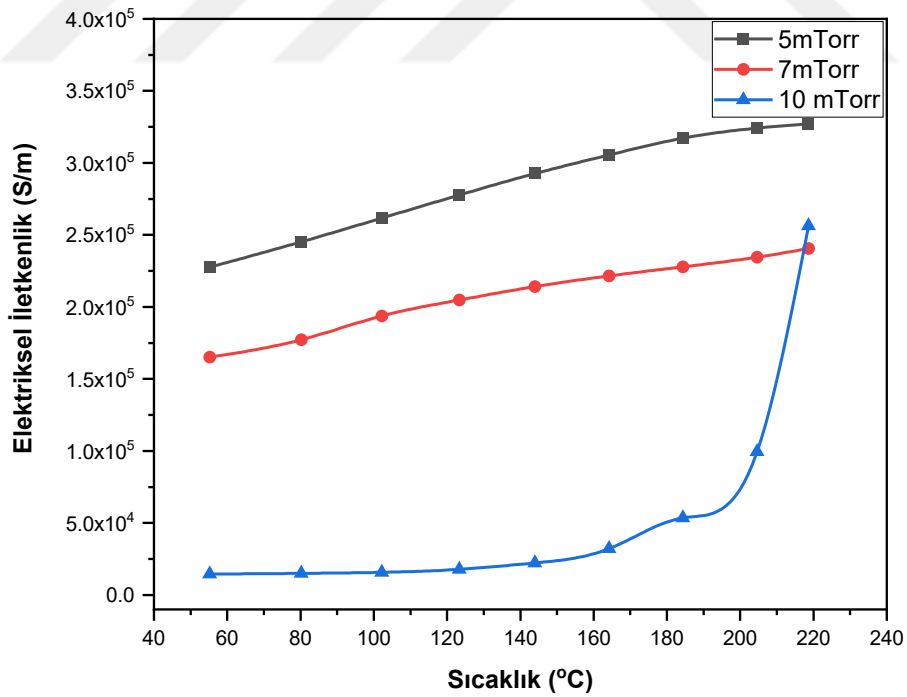
3.3. İnce Filmlerin Elektriksel ve Termoelektrik Karakterizasyonları

50W sıçratma gücü ve 5, 7, 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin ve termoelektrik parametrelerinin belirlenebilmesi için gerekli elektriksel direnç, elektriksel iletkenlik ve Seebeck Katsayısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektriksel parametrelerin belirlenebilmesi için yapılan ölçümler, oda sıcaklığı civarlarından, 220 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Şekil 46; 5, 7 ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerinin elektriksel öz direnç değerlerini göstermektedir. Oda sıcaklığına en yakın konumdayken en yüksek öz direnç değerlerini gösteren ince filmlerin, sıcaklığın artmasıyla birlikte öz dirençlerinin düştüğü gözlenmiştir. Elektriksel öz direnç ve elektriksel iletkenliğin birbirinin tersi olduğu düşünüldüğünde, bu durum elektriksel



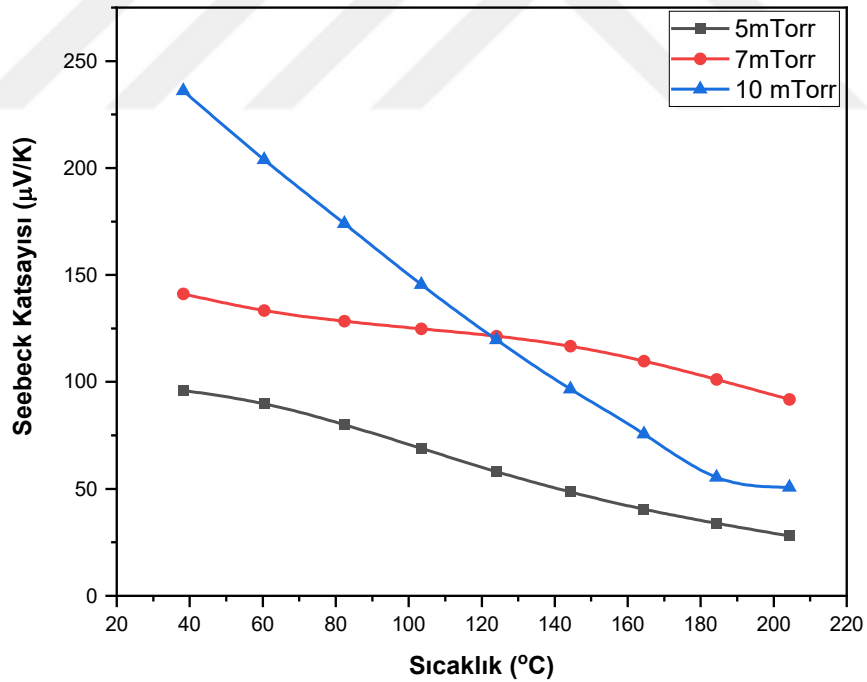
Şekil 46. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri



Şekil 47. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri

iletkenliğin ise sıcaklıkla beraber yükseleceğini göstermektedir. Önceki bölümlerde anlatıldığı üzere, yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla beraber artması beklenen bir durumdur. Üretilen ince filmler içerisinde oda sıcaklığı yakınında en düşük elektriksel direnç değeri, $4,39 \times 10^{-6} \Omega.m$ değeri ile, 5 mTorr sıçratma basıncında üretilen BiTeSb ince filme aittir.

Şekil 47’de farklı sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir. Elektriksel iletkenlik değerinin beklendiği gibi, öz direnç değeriyle ters orantılı olarak hareket ettiği görülmektedir. Yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenliğin artmasının sebebi, artan sıcaklıkla beraber daha fazla ısı enerjisinin yük taşıyıcılara aktarılması ve bu enerjiyle beraber daha fazla yük taşıyıcının iletkenliğe katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen ince filmler içerisinde oda sıcaklığı yakınında en yüksek elektriksel iletkenlik değeri, $2,27 \times 10^5 S/m$ değeri ile, 5 mTorr sıçratma basıncında üretilen BiTeSb ince filme aittir.



Şekil 48. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin Seebeck Katsayıları

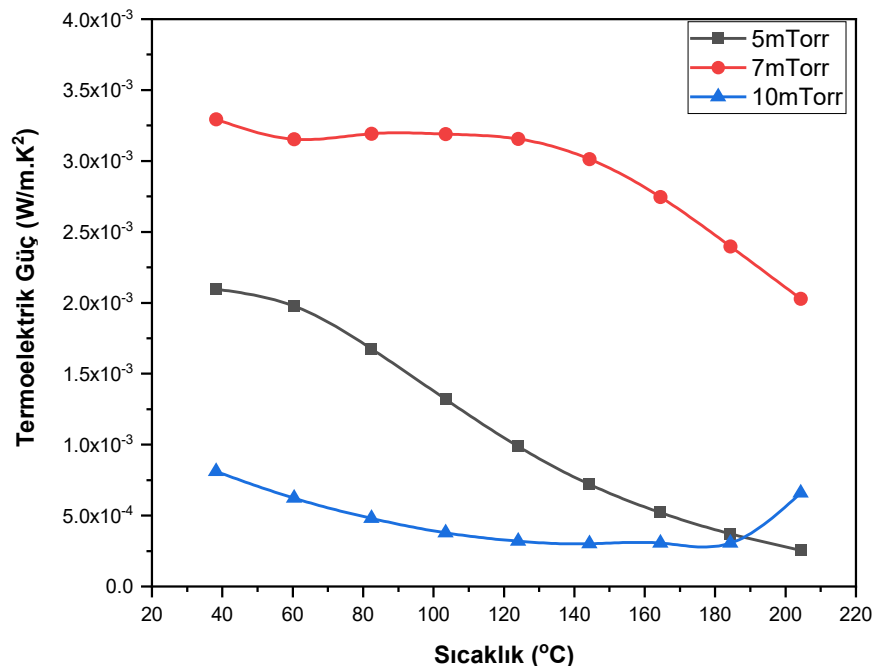
5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin ölçülen Seebeck Katsayıları Şekil 48’de gösterilmiştir. Seebeck

katsayılarında artan ölçüm sıcaklığıyla beraber bir düşüş gözlenmektedir. Oda sıcaklığına en yakın sıcaklıkta ölçülen en yüksek Seebeck Katsayısı 10 mTorr sıçratma basıncında üretilen BiTeSb ince filmine aittir. Bu değer yaklaşık 35 °C sıcaklıkta, yaklaşık 236 $\mu V/K$ şeklinde ölçülmüştür. Şekil 48’de verilen grafiğe bakıldığında, farklı sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin hepsinin p-tip yarıiletkenlik özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Seebeck katsayılarındaki pozitif işaret, yarıiletkenliği sağlayan çoğunluk yük taşıyıcıların pozitif yüklü boşluklar olduğunu göstermektedir.

Farklı sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin, ölçülen elektriksel değerleri ve termoelektrik çıktı parametreleri Tablo 8’de özetlenmiştir. Ölçülen değerler oda sıcaklığına en yakın durumdaki film çıktılarını göstermektedir.

Tablo 8. BiTeSb ince filmlerin oda sıcaklığı yakınındaki elektriksel çıktıları

İnce Film	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/m)	Elektriksel Özdirenç ($\Omega.m$)
5 mTorr	96	2.27×10^5	4.39×10^{-6}
7 mTorr	141.17	1.65×10^5	6.05×10^{-6}
10 mTorr	236.02	1.46×10^4	6.86×10^{-6}



Şekil 49. 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin termoelektrik güç çıktıları

Şekil 49’da, 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin oda sıcaklığı yakınında ölçülen Seebeck Katsayıları ve elektriksel iletkenlik değerlerinden hesaplanan termoelektrik güç çıktıları görülmektedir. Yine oda sıcaklığı civarlarında en yüksek termoelektrik çıkış gücü, $3.29 \times 10^{-3} W/m.K^2$ değeriyle 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmde gözlenmiştir. 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmi sırasıyla, $2.09 \times 10^{-3} W/m.K^2$ ve $0.84 \times 10^{-3} W/m.K^2$ değerleriyle 5 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen ince filmler izlemiştir. Oda sıcaklığı yakınında ölçülen en yüksek Seebeck katsayısının 10 mTorr basınçta üretilen ince filme ait olmasına rağmen, termoelektrik güç çıktıları arasında en yüksek değerin 7 mTorr basınçta üretilen filmde elde edildiği görülmektedir. Bunun sebebi, giriş bölümünde de anlatıldığı üzere, termoelektrik performansa etki eden parametrelerin hassas optimizasyon ihtiyacıdır. Seebeck katsayısı diğerlerine görece yüksek olan 10 mTorr’luk filmin aynı zamanda elektriksel iletkenlik değeri ise diğer ince filmlere kıyasla çok daha düşüktür. Dolayısıyla termoelektrik performansa etki eden parametrelerin değerleri, optimum değerlerin uzağında kalmış ve termoelektrik çıkış gücü, Seebeck katsayısıyla doğru orantılı şekilde yükselmemiştir. Diğer yandan, 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmin Seebeck katsayısı, 10 mTorr’luk ince filmin Seebeck katsayısı kadar yüksek olmasa da, elektriksel iletkenlik değeri 10 mTorr’luk filmde daha iyi bir sonuç vermiştir. Dolayısıyla termoelektrik performansı etkileyen parametreler geniş aralıklara dağılmamış ve optimum değerler yakalandığı için termoelektrik çıkış gücü açısından en iyi performansı göstermiştir. Bu durum, yarıiletken tabanlı termoelektrik ince film uygulamalarında farklı parametrelerin optimize edilmesi ihtiyacının son derece önemli olduğunu ve bu parametrelerin birbirinden bağımsız tutularak çıkış performanslarında bir gelişimin yakalanamayacağını açıkça göstermektedir.

4. SONUÇ

İnsanlığın son yüzyıldaki sanayi atılımı sonucunda ortaya çıkan teknoloji çağı, gerek hayat konforunun artırılması gerekse teknolojik cihazlarla donanmış daha akıllı bir yaşam kurmak için sayısız faydayla beraber, teknolojinin her alanında daha da hızlı büyüyen bir gelişime öncülük etmektedir. Ancak gün geçtikçe ivmelenen bu gelişim, durmaksızın artan bir enerji talebine de sebebiyet vermektedir. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, Dünya'nın enerji ihtiyacı, küresel krizlerin yaşandığı dönemler hariç, sürekli artmaktadır. Bununla beraber elektrik enerjisi, modern çağda insan yaşamını doğrudan etkileyen, vazgeçilmez bir gereksinim haline gelmiş durumdadır. Gezegen nüfusunun sürekli artması, endüstriyel süreçlerin hızlanması ve çeşitlenmesi, teknolojiyle beraber dijital çağda kullanılan yeni cihazların hızla gelişmesi ve elektrik kullanımının günden güne yayılarak her alanda kullanılmaya başlanması, söz konusu ihtiyacı sürekli bir şekilde arttırmaktadır. Modern çağda önemini giderek artıran 5G teknolojisi, nesnelerin interneti (IoT) ve herşeyin interneti (IoE) gibi teknolojik ve dijital gelişmeler ile birlikte, kendi enerjisini üretebilen sensörler, akıllı tekstil ürünleri, giyilebilir teknolojiler gibi birçok alanda, oldukça hızlı gelişmeler yaşanmaktadır. Bu seviyede gelişen ve her geçen gün hızlanarak gelişimine devam eden teknoloji, sürekli daha çok enerji talebini doğurmakta ve insanoğlu bu talebi karşılamak için kullandığı klasik yöntemler sebebiyle Dünya'yı yaşanmaz, soluk, mavi bir küreye dönüştürmektedir. İşte bu büyük sorunun önüne geçmek ve her an talep edilen enerjiyi anlık olarak karşılayabilmek için çalışan bilim insanları, gelişen teknolojinin olumlu etkilerini kullanmakta ve bu doğrultuda yeni enerji teknolojileri ve enerji üretim sistemlerini araştırmaktadırlar. Bu amaç doğrultusunda ortaya çıkan birçok yeni yaklaşım vardır ve bunlar arasında atık enerjiyi toplama, diğer bir deyişle atık enerjiyi hasat etme yeteneğine sahip jeneratörler ve nanojeneratörler oldukça ilgi çekici başlıklar arasında yer almaktadır. Yenilenebilir, temiz, atık üretmeyen ve çok çeşitli formlarda üretilebilen bu enerji hasatçıları arasında piezoelektrik ve triboelektrik etkiyi kullanarak atık mekanik enerjiyi hasat eden jeneratörlerden; termoelektrik etkiyi kullanarak atık ısıнын hasat edilebilmesini sağlayan jeneratörlere kadar geniş bir yelpaze bulunmaktadır. Bilim insanları söz konusu etkileri kullanarak tasarladıkları yeni enerji sistemleri sayesinde kendi enerjisini üretebilen nanojeneratörler

geliştirmekte ve Dünya'nın içinde bulunduğu zorlu enerji krizinden bir çıkış yolu aramaktadırlar. Bu çalışmada da kendiliğinden enerji üretebilen; küçük elektronik cihazlara ve her an çalışmakta olan düşük enerjili sensörlere güç sağlama potansiyeline sahip; son derece çevreci olmasının yanında oldukça yenilikçi bir yaklaşıma sahip olan *Termoelektrik İnce Filmler* incelenmiştir.

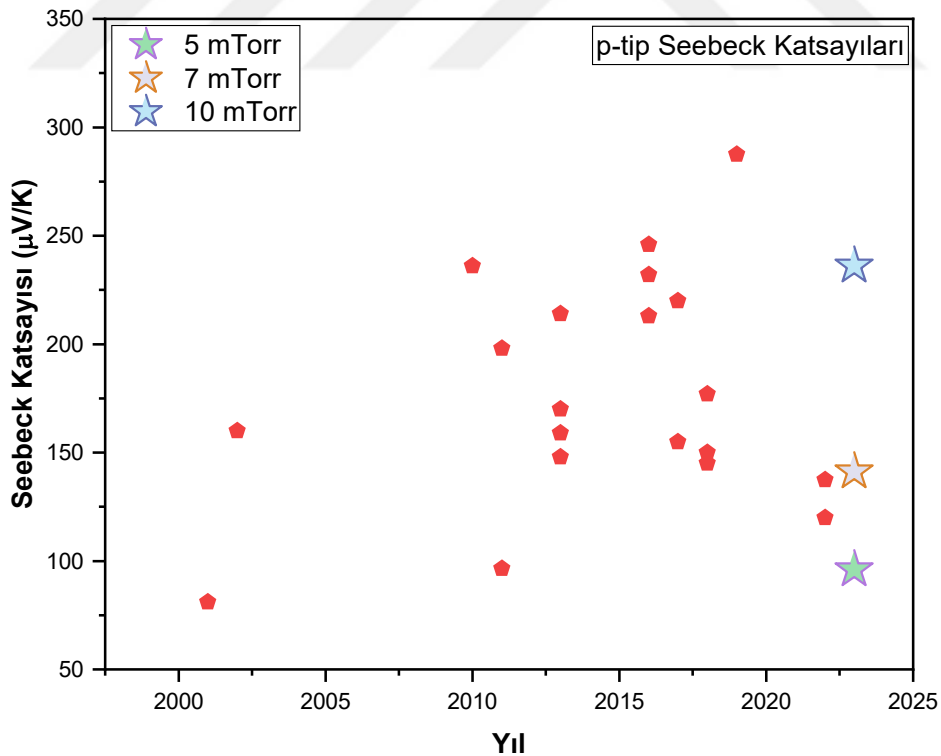
Bu çalışmada, bilinen en iyi termoelektrik malzemelerin başında gelen BiTeSb tabanlı ince filmler üzerinde yoğunlaşmıştır. BiTeSb yarıiletkeninin kristal yapısı ve katmanlı yapısal formu, bu malzeme sistemine benzersiz avantajlar sağlamaktadır. İnce filmlerin üstün yapısal ve elektriksel özellikleriyle birleştirilen bu ideal kristal sistemi, literatüre yeni perspektifler kazandırma açısından oldukça umut vaadedici bir konumdadır. Halihazırda birçok araştırmaya konu olan bu yenilikçi yapı, bu çalışmaya da ilham kaynağı olmuştur. Bu çalışmada, manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak, 50W sıçratma gücünde ve 5 mTorr, 7 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basınçlarında BiTeSb termoelektrik ince filmler üretilmiş ve incelenmiştir. Üretilen bu termoelektrik filmlerin elektriksel çıktıları Tablo 9'da sunulmuştur. BiTeSb ince filmler farklı basınçlarda farklı elektriksel çıktılar elde edilmesini sağlamıştır. Termoelektrik enerji üretiminin temelini oluşturduğu için Seebeck etkisi; üretilen enerjinin nicel bir değerini gösterdiği için de termoelektrik çıkış gücü, elektriksel çıktı performansları açısından değerlendirme yapılırken bakılması gereken ilk parametrelerdir. Bu doğrultuda üretilen filmler arasında en yüksek Seebeck Katsayısı 50W sıçratma gücünde, 10 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmde gözlenmiştir. $236.02 \mu V/K$ büyüklüğünde elde edilen bu Seebeck değerini sırasıyla, $141.17 \mu V/K$ ve $96 \mu V/K$ değerleriyle, 7 mTorr ve 5 mTorr sıçratma basınçlarında üretilen filmler izlemektedir. Seebeck değerlerinin pozitif işaretinden de

Tablo 9. Çeşitli sıçratma basınçlarında üretilen BiTeSb ince filmlerin elektriksel ve termoelektrik çıktıları

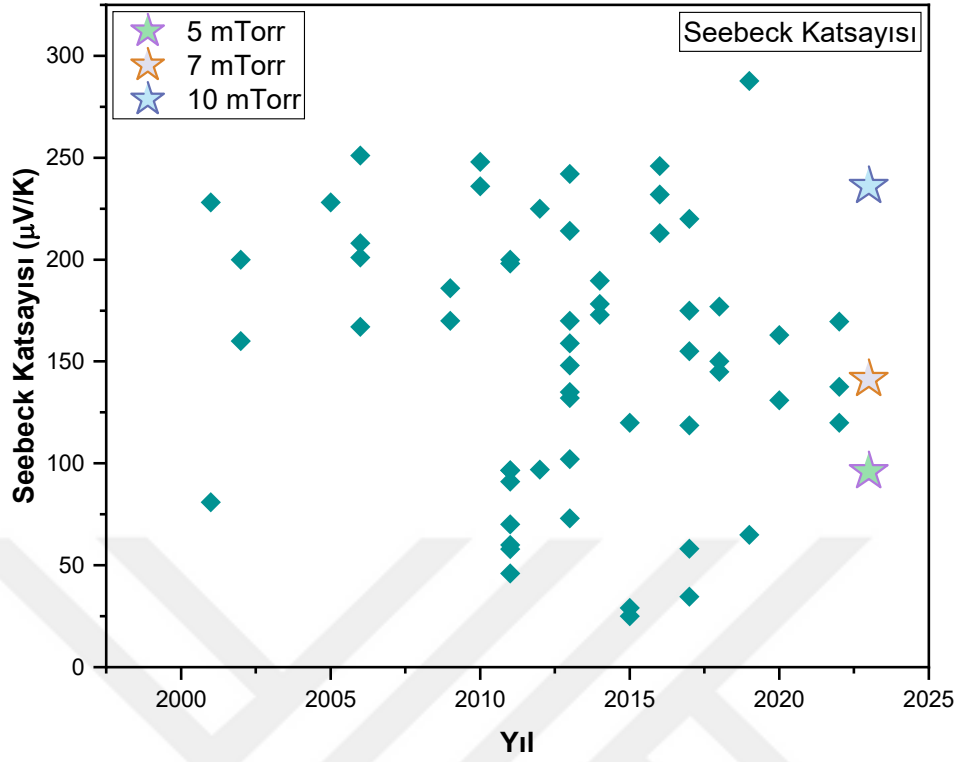
Sıçratma Basıncı	Seebeck Katsayısı ($\mu V/K$)	Elektriksel İletkenlik (S/m)	Termoelektrik Çıkış Gücü ($W/m.K^2$)	Ölçüm Sıcaklığı ($^{\circ}C$)
5 mTorr	96	2.27×10^5	2.09×10^{-3}	Yaklaşık
7 mTorr	141.17	1.65×10^5	3.29×10^{-3}	Oda
10 mTorr	236.02	1.46×10^4	0.84×10^{-3}	Sıcaklığı

anlaşılabileceği üzere üretilen filmlerin hepsi, çoğunluk yük taşıyıcılar olarak boşlukların yer aldığı, p-tip iletkenlik çeşidine sahiptir. Bu Sb atomunun katkılanmasından kaynaklanan karakteristik bir durumdur ve literatür ile uyumludur (Parashchuk vd., 2020).

Şekil 50’de bu çalışmada üretilen BiTeSb tabanlı p-tip termoelektrik ince filmlerden elde edilen Seebeck değerlerinin, literatürden derlenen diğer p-tip taşıyıcı özelliğine sahip çalışmalar sonucunda elde edilen Seebeck değerleri ile bir karşılaştırması sunulmuştur. Literatür taraması yapılırken, derlenen çalışmalarda kullanılan malzemeler, karşılaştırmanın objektif bir şekilde değerlendirilebilmesi için BiTe tabanlı ve yine ince film formunda üretilen çalışmalar olmasına özen gösterilmiştir. Sunulan grafiğe bakıldığında, bu çalışma ile ürettiğimiz termoelektrik ince filmlerden elde edilen Seebeck değerleri, diğer çalışmalar ile karşılaştırılabilir düzeyde ve test edilebilir aralıklarda olduğu görülmektedir. Ayrıca 10 mTorr sıçratma basıncında ürettiğimiz ince filmde elde edilen Seebeck değerinin rekabeti kızıştırabilecek düzeyde olduğu da anlaşılmaktadır. Şekil 51’de ise, ürettiğimiz



Şekil 50. Literatürden derlenen p-tip BiTeSb termoelektrik ince filmler ile Seebeck Katsayısı karşılaştırması



Şekil 51. Literatürden derlenen BiTeSb termoelektrik ince filmler ile Seebeck Katsayısı karşılaştırması

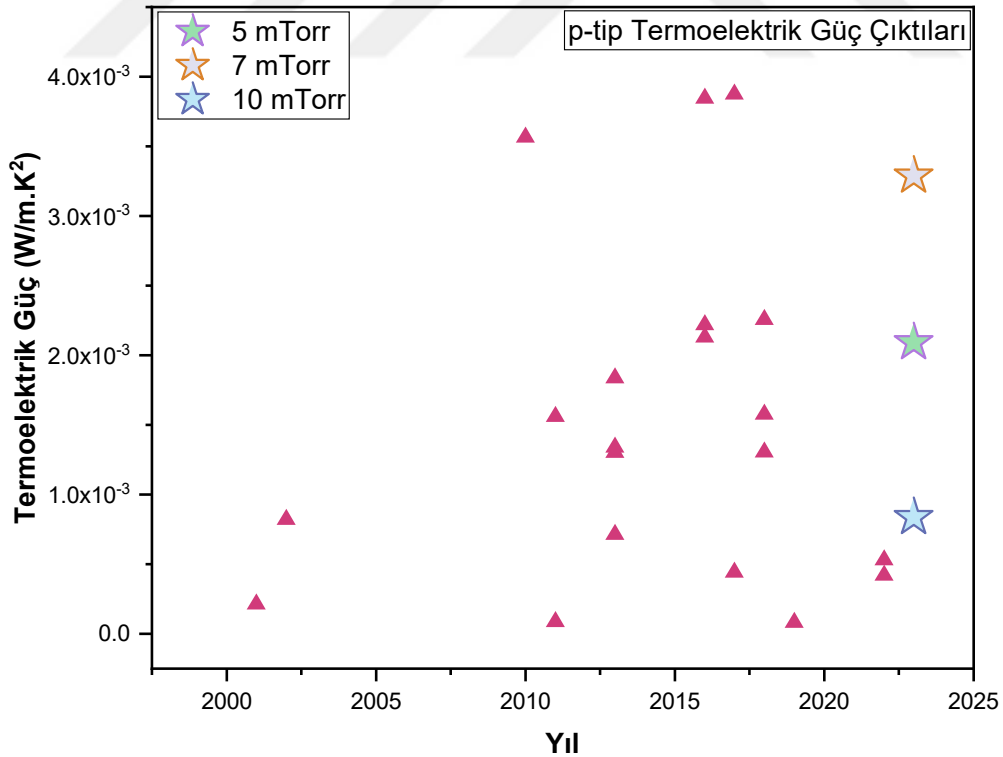
termoelektrik ince filmler, taşıyıcı tipi ayrımı göz ardı edilerek literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Hem n-tip hem de p-tip taşıyıcı çeşidine sahip termoelektrik ince filmler derlenerek yapılan bu karşılaştırmada da benzer sonuçlar elde edilmiş ve grafikten görüleceği üzere, ürettiğimiz filmlerin sergilediği Seebeck değerleri, yapılan diğer çalışmalarla benzer büyüklüklere sahip olup, literatür ile uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.

İncelenen filmler, termoelektrik çıkış güçleri özelinde değerlendirilecek olursa; en yüksek termoelektrik çıkış gücü, $4.52 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ olarak 7 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmde gözlenmiştir. 7 mTorr sıçratma basıncında en yüksek termoelektrik güç çıkışı değeri elde edilen ince film sırasıyla, $2.09 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ ve $1.26 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ değerleriyle 5 mTorr ve 10 mTorr sıçratma basıncında üretilen ince filmler izlemektedir. Burada dikkat edilmesi gereken husus, en yüksek Seebeck Katsayısının elde edildiği filmin en yüksek termoelektrik çıkış gücüne sahip olmamasıdır. Bunun sebebi önceki bölümlerde üzerinde tartışıldığı gibi, termoelektrik çıkış gücü hesaplanırken, elektriksel iletkenliğin de hesaba katılmasıdır.

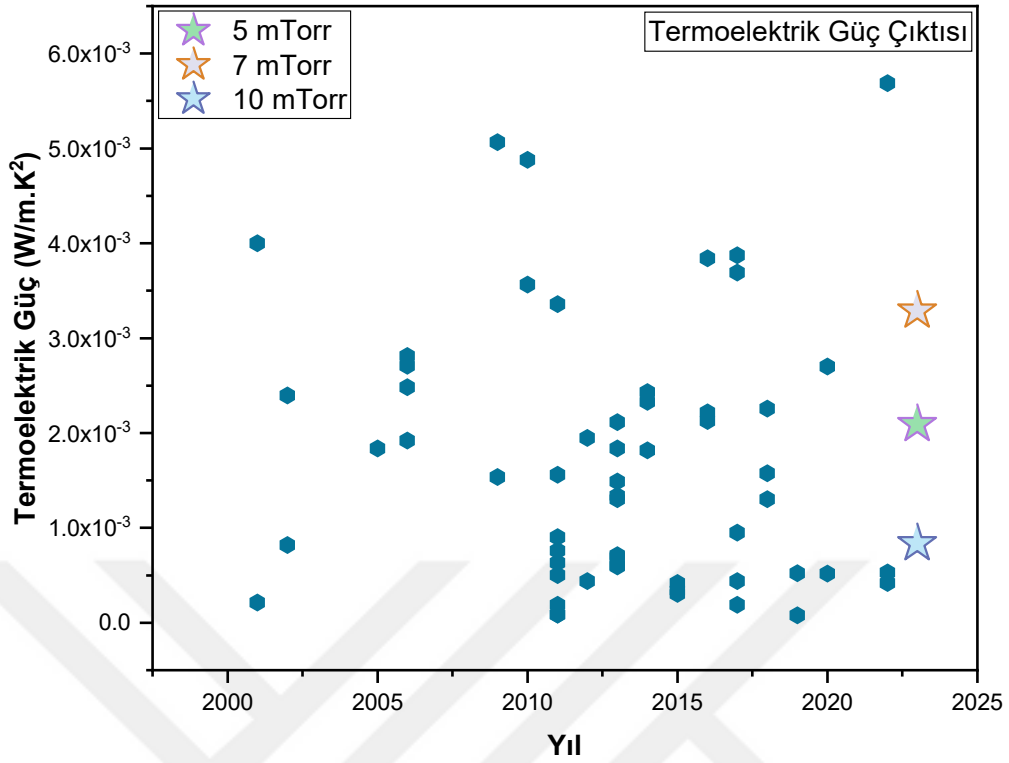
$$PF = S^2 \times \sigma \quad (43)$$

Denklem 43 kullanılarak hesaplanan termoelektrik çıkış gücü, elektriksel iletkenliğin; taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı mobilitesi gibi karmaşık ilişkilere bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla optimum değerlerin elde edilmeye çalışılması ve Seebeck Katsayısının büyüklüğü oranında elektriksel iletkenlik değerinin elde edilememesi beklenen bir durumdur.

Şekil 52, elde edilen termoelektrik çıkış gücünün, literatürden derlenen p-tip taşıyıcı özelliğine sahip diğer ince film çalışmalarında elde edilen termoelektrik çıkış güçleriyle bir kıyaslamasını göstermektedir. Şekil 53'te ise taşıyıcı tipi ayrımı gözetilmeksizin, üretilen ince filmler ile literatürden derlenen diğer çalışmalara ait ince filmlerin termoelektrik çıkış güçleri arasında bir karşılaştırma yer almaktadır. Her iki grafikte de, çalışmamız kapsamında ürettiğimiz termoelektrik ince filmlerin yapılan diğer termoelektrik ince film çalışmalarıyla uyum içerisinde ve kıyaslanabilir bir aralıkta olduğu görülmektedir.



Şekil 52. Literatürden derlenen p-tip BiTeSb termoelektrik ince filmler ile termoelektrik çıkış gücü karşılaştırması



Şekil 53. Literatürden derlenen BiTeSb termoelektrik ince filmler ile termoelektrik çıkış gücü karşılaştırması

Bununla birlikte, önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, atık ısının geri kazanımı temel alınarak yapılan termoelektrik ince film çalışmaları, yaklaşık son 10 yılda yoğunluk göstermektedir. Bunun sebebi daha önce açıklandığı gibi, ince filmlerin termoelektrik uygulamalardaki üstün özelliklerinin farkına varılması, ince film üretim teknolojilerindeki gelişmeler ve ekonomik olarak daha ulaşılabilir duruma gelmiş olmasıdır.

Bu grafiklerden anlaşılabilir olduğu gibi, termoelektrik ince filmlerden elde edilen güç çıktıları, küçük elektronik cihazlara ve enerji ihtiyacının anlık olarak karşılanabileceği sensörlere enerji sağlayabilecek düzeydedir. Fakat gerek malzeme bilimindeki gelişmeler gerekse de nanoteknolojik uygulamalardaki ilerlemeler, termoelektrik etki ve diğer birçok atık enerjiyi hasat etme yeteneğine sahip jeneratör ve nanojeneratörün gelişimine öncülük ederek, üretilen enerjinin çok daha yüksek seviyelere ulaşmasını sağlayacaktır. Çalışmalarına hız kesmeden devam eden araştırmacılar, malzeme verimliliklerindeki problemleri çözecek, elektronik uyarlamalardaki sıkıntıları giderecek ve disiplinlerarası yapılacak geniş çalışmalar sonucunda gezegenimizin enerji krizini rahatlatacak çözümleri sunacaklardır.

KAYNAKÇA

- Alford, T. L., Feldman, L. C., & Mayer, J. W. (2007). *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer Science + Business Media
- Arévalo-López, E. P., Romero-Moreno, P., Rosas-Huerta, J. L., Huerta, L., Minaud, C., Marquina, M. L., Escamilla, R., & Romero, M. (2022). Effect of Fe on Bi₂Te₃: Structure, magnetic properties, and XPS valence band. *Journal of Alloys and Compounds*, 899, 163297. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.163297>
- Arunkumar, P., Kuanr, S. K., & Babu, K. S. (2015). Thin film: Deposition, growth aspects, and characterization. *Thin Film Structures in Energy Applications*, Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14774-1_1
- Babu, S., & Moorthy, K. (2015). *Thin Film Structures in Energy Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14774-1>
- Bai, P., Zhu, G., Liu, Y., Chen, J., Jing, Q., Yang, W., Ma, J., Zhang, G., & Wang, Z. L. (2013). Cylindrical Rotating Triboelectric Nanogenerator. *ACS Nano*, 7(7), 6361-6366. <https://doi.org/10.1021/nn402491y>
- Balkan, N., & Erol, A. (2021). *Semiconductors for Optoelectronics*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-44936-4>
- Beretta, D., Neophytou, N., Hodges, J. M., Kanatzidis, M. G., Narducci, D., Martin-Gonzalez, M., Beekman, M., Balke, B., Cerretti, G., Tremel, W., Zevalkink, A., Hofmann, A. I., Müller, C., Dörfling, B., Campoy-Quiles, M., & Caironi, M. (2019). Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 138, 210-255. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>
- Biswas, K., Sivakumar, S., & Gurao, N. (2022). *Electron Microscopy in Science and Engineering* (K. Biswas, S. Sivakumar, & N. Gurao, Ed.; C. 6). Springer Nature Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-5101-4>
- Bo, X., Tang, A., Dou, M., Li, Z., & Wang, F. (2019). Controllable electrodeposition and mechanism research of nanostructured Bi₂Te₃ thin films with high thermoelectric properties. *Applied Surface Science*, 486, 65-71. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.04.194>
- Budnik, A. V., Rogacheva, E. I., Pinegin, V. I., Sipatov, A. Y., & Fedorov, A. G. (2013). Effect of initial bulk material composition on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ thin films. *Journal of Electronic Materials*, 42(7), 1324-1329. <https://doi.org/10.1007/S11664-012-2439-1>
- Caferov, T. (1998). *Yarıiletken Fiziği*. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi Matbaası.

- Chang, H. C., & Chen, C. H. (2011). Self-assembled bismuth telluride films with well-aligned zero- to three-dimensional nanoblocks for thermoelectric applications. *CrystEngComm*, 13(19), 5956-5962. <https://doi.org/10.1039/C1CE05350G>
- Chaturvedi, K. M. (2014). *Synthesis and Investigation of Thermo-Electric properties of Skutterudites CoSb₃/Graphene particles nanocomposite* [Doktora]. Amity Institute of Nanotechnology.
- Cheran, L. E., McGovern, M. E., & Thompson, M. (2000). Surface immobilized biochemical macromolecules studied by scanning Kelvin microprobe. *Faraday Discussions*, 116(0), 23-34. <https://doi.org/10.1039/B003259J>
- Chung, S. Y., Kim, S., Lee, J., Kim, K., Kim, S., Kang, C., Yoon, S., & Kim, Y. S. (2012). All-Solution-Processed Flexible Thin Film Piezoelectric Nanogenerator. *Advanced Materials*, 24(45), 6022-6027. <https://doi.org/10.1002/adma.201202708>
- Çavaş, M. (2011). *Nano yapılı metal oksit yarıiletkenler kullanılarak foto diyotların üretilmesi* [Doktora]. Fırat Üniversitesi.
- Çınar, H. (2011). *MgO temelli metal oksit nano-filmlerin püskürtme tekniği ile geliştirilmesi ve manyetik spin vanası sistemlerine entegrasyonu* [Doktora]. Anadolu Üniversitesi.
- Da Silva, L. W., Kaviany, M., & Uher, C. (2005). Thermoelectric performance of films in the bismuth-tellurium and antimony-tellurium systems. *Journal of Applied Physics*, 97(11). <https://doi.org/10.1063/1.1914948/893093>
- Deng, Y., Liang, H. M., Wang, Y., Zhang, Z. W., Tan, M., & Cui, J. L. (2011). Growth and transport properties of oriented bismuth telluride films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(18), 5683-5687. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.02.123>
- Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z. F., Fleurial, J. -P., & Gogna, P. (2007). New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, 19(8), 1043-1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
- Duan, X., & Jiang, Y. (2010). Annealing effects on the structural and electrical transport properties of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} thin films deposited by flash evaporation. *Applied Surface Science*, 256(24), 7365-7370. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.05.069>
- Durak, G. (2010). *CoMnGe_{1-x}Ga_x sistemlerinin $0 \leq x \leq 0.1$ bileşikleri için yapısal, ısısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi*. [Yüksek Lisans]. Ankara Üniversitesi.
- Fan, P., Chen, T., Zheng, Z., Zhang, D., Cai, X., Cai, Z., & Huang, Y. (2013). The influence of Bi doping in the thermoelectric properties of co-sputtering

- deposited bismuth antimony telluride thin films. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 333-336. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2012.10.026>
- Feng, R., Tang, F., Zhang, N., & Wang, X. (2019). Flexible, High-Power Density, Wearable Thermoelectric Nanogenerator and Self-Powered Temperature Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(42), 38616-38624. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11435>
- Francioso, L., De Pascali, C., Farella, I., Martucci, C., Creti, P., Siciliano, P., & Perrone, A. (2011). Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *Journal of Power Sources*, 196(6), 3239-3243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.081>
- Frey, H., & Khan, H. R. (2015). *Handbook of Thin-Film Technology* (H. Frey & H. R. Khan, Ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-05430-3>
- Fu, G., Zuo, L., Lian, J., Wang, Y., Chen, J., Longtin, J., & Xiao, Z. (2015). Ion beam irradiation effect on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 358, 229-235. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2015.06.039>
- Funahashi, R. (2021). *Thermoelectric energy conversion: theories and mechanisms, materials, devices, and applications*. Woodhead Publishing.
- Galsin, J. S. (2019). *Solid state physics: An introduction to theory* (K. Birtcher & A. G. Ortiz, Ed.). Academic Press.
- SourceForge.net. (2020, 18 Mart). *GenX* download. <https://sourceforge.net/projects/genx/> Erişim: 11.02.2024
- Goldsmid, H. J. (2010). *Introduction to Thermoelectricity (C. 121)*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00716-3>
- Gómez-Navarro, C., Moreno-Herrero, F., De Pablo, P. J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baró, A. M. (2002). Contactless experiments on individual DNA molecules show no evidence for molecular wire behavior. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(13), 8484-8487. <https://doi.org/10.1073/PNAS.122610899>
- Goncalves, L. M., Couto, C., Alpuim, P., Rolo, A. G., Völklein, F., & Correia, J. H. (2010). Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films*, 518(10), 2816-2821. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2009.08.038>
- Goto, M., Sasaki, M., Xu, Y., Zhan, T., Isoda, Y., & Shinohara, Y. (2017). Control of p-type and n-type thermoelectric properties of bismuth telluride thin films by combinatorial sputter coating technology. *Applied Surface Science*, 407, 405-411. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.02.187>

- Grundmann, M. (2021). *The Physics of Semiconductors*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-51569-0>
- Güngör, T., & Güngör, E. (2022). Yarıiletken Aygıt Karakterizasyonu için Arduino UNO Tabanlı Otomatik Hall/Direnç Ölçüm Sistem Tasarımı ve Uygulaması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 24(70), 205-212. <https://doi.org/10.21205/DEUFMD.2022247019>
- Harman, T. C., Paris, B., Miller, S. E., & Goering, H. L. (1957). Preparation and some physical properties of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, and As₂Te₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(3), 181-190. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90081-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90081-1)
- Hewat, A., David, W. I. F., & van Eijck, L. (2016). Hugo Rietveld (1932–2016). *Journal of Applied Crystallography*, 49(4), 1394-1395. <https://doi.org/10.1107/S1600576716012061>
- Huebener, R. P. (2019). *Conductors, Semiconductors, Superconductors*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-31420-0>
- Ibach, H., & Lüth, H. (2009). *Solid-State Physics*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93804-0>
- Ikoma, K., Munekiyo, M., Furuya, K., Kobayashi, M., Izumi, T., & Shinohara, K. (1998). Thermoelectric module and generator for gasoline engine vehicles. *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 464-467. <https://doi.org/10.1109/ICT.1998.740419>
- Inayat, S. B., Rader, K. R., & Hussain, M. M. (2012). Nano-materials Enabled Thermoelectricity from Window Glasses. *Scientific Reports*, 2(1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/srep00841>
- Jia, X., & Gao, Y. (2014). The effects of interface scattering on thermoelectric properties of film thermoelectric materials. *Chinese Science Bulletin*, 59(25), 3098-3106. <https://doi.org/10.1007/S11434-014-0343-1>
- Jones, D. (2022, 29 Mart). *Global Electricity Review 2022*. <https://ember-climate.org/insights/research/global-electricity-review-2022>. Erişim: 15.08.2023
- Kaja, K. (2010). *Development of nano-probe techniques for work function assessment and application to materials for microelectronics* [Doktora]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Karthikeyan, V., Surjadi, J. U., Wong, J. C. K., Kannan, V., Lam, K.-H., Chen, X., Lu, Y., & Roy, V. A. L. (2020). Wearable and flexible thin film thermoelectric module for multi-scale energy harvesting. *Journal of Power Sources*, 455, 227983. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227983>

- Kashiwagi, M., Hirata, S., Harada, K., Zheng, Y., Miyazaki, K., Yahiro, M., & Adachi, C. (2011). Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride. *Applied Physics Letters*, 98(2). <https://doi.org/10.1063/1.3543852/122427>
- Khoso, N. A., Xu, G., Xie, J., Sun, T., & Wang, J. (2021). The fabrication of a graphene and conductive polymer nanocomposite-coated highly flexible and washable woven thermoelectric nanogenerator. *Materials Advances*, 2(11), 3695-3704. <https://doi.org/10.1039/D0MA01010C>
- Kırmızıgül, F. (2008). *CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması* [Yüksek Lisans]. Çukurova Üniversitesi.
- Kim, D. H., Byon, E., Lee, G. H., & Cho, S. (2006). Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering. *Thin Solid Films*, 510(1-2), 148-153. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.12.306>
- Kulsi, C., Mitra, M., Kargupta, K., Ganguly, S., Banerjee, D., & Goswami, S. (2015). Effect of different surfactants and thicknesses on electrodeposited films of bismuth telluride and its thermoelectric performance. *Materials Research Express*, 2(10), 106403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/10/106403>
- Kumar, R., & Singh, R. (2021). *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*. Woodhead Publishing.
- Kurokawa, T., Mori, R., Norimasa, O., Chiba, T., Eguchi, R., & Takashiri, M. (2020). Influences of substrate types and heat treatment conditions on structural and thermoelectric properties of nanocrystalline Bi₂Te₃ thin films formed by DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 179, 109535. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2020.109535>
- Kushwaha, A. K., Kalita, H., Suman, S., Bhardwaj, A., & Ghosh, R. (2021). Two-dimensional (2D) thermoelectric materials. *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*, 233-260. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819984-8.00006-0>
- Le, P. H., Liao, C. N., Luo, C. W., & Leu, J. (2014). Thermoelectric properties of nanostructured bismuth–telluride thin films grown using pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 546-552. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.07.018>
- Lee, B., Cho, H., Park, K. T., Kim, J.-S., Park, M., Kim, H., Hong, Y., & Chung, S. (2020). High-performance compliant thermoelectric generators with magnetically self-assembled soft heat conductors for self-powered wearable electronics. *Nature Communications*, 11(1), 5948. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19756-z>

- Lee, C. W., Kim, G. H., Choi, J. W., An, K. S., Kim, J. S., Kim, H., & Lee, Y. K. (2017). Improvement of thermoelectric properties of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ films grown on graphene substrate. *physica status solidi. (RRL) – Rapid Research Letters*, 11(6), 1700029. <https://doi.org/10.1002/PSSR.201700029>
- Lee, K. H., Kim, S. il, Kim, H. S., & Kim, S. W. (2020). Band Convergence in Thermoelectric Materials: Theoretical Background and Consideration on Bi-Sb-Te Alloys. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3), 2214-2223. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02131>
- Li Bassi, A., Bailini, A., Casari, C. S., Donati, F., Mantegazza, A., Passoni, M., Russo, V., & Bottani, C. E. (2009). Thermoelectric properties of Bi-Te films with controlled structure and morphology. *Journal of Applied Physics*, 105(12). <https://doi.org/10.1063/1.3147870/938395>
- Liao, C. N., Wang, Y. C., & Chu, H. S. (2008). Thermal transport properties of nanocrystalline Bi-Sb-Te thin films prepared by sputter deposition. *Journal of Applied Physics*, 104(10). <https://doi.org/10.1063/1.3026728/913267>
- Liao, M. H., Huang, K. C., Tsai, F. A., Liu, C. Y., Lien, C., & Lee, M. H. (2018). Thickness dependence of electrical conductivity and thermo-electric power of Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}/Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} thermo-electric devices. *AIP Advances*, 8(1), 15020. <https://doi.org/10.1063/1.5017252/989731>
- Lin, J. M., Chen, Y. C., & Lin, C. P. (2013). Annealing effect on the thermoelectric properties of Bi₂Te₃ thin films prepared by thermal evaporation method. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/201017>
- LINSEIS. (2018, 21 Haziran) *LSR-3 Seebeck-Coefficient/ Resistivity/ Harman-Method / ZT of Modules*. <https://www.linseis.com/en/products/thermoelectric/lsr-3>. Erişim: 25.02.2024
- Liu, Y., Liu, W., Wang, Z., He, W., Tang, Q., Xi, Y., Wang, X., Guo, H., & Hu, C. (2020). Quantifying contact status and the air-breakdown model of charge-excitation triboelectric nanogenerators to maximize charge density. *Nature Communications*, 11(1), 1599. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15368-9>
- Manzano, C. V., Rojas, A. A., Decepeida, M., Abad, B., Feliz, Y., Caballero-Calero, O., Borca-Tasciuc, D. A., & Martin-Gonzalez, M. (2013). Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(7), 2071-2078. <https://doi.org/10.1007/S10008-013-2066-7>
- Michler, G. H. (2023). *Compact Introduction to Electron Microscopy*. Springer Fachmedien Wiesbaden. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-37364-1>
- Mireles, V., & Stultz, J. W. (1994). Radioisotope Thermoelectric Generator Waste Heat System for the Cassini Propulsion Module. *SAE Transactions*, 103, 548-556. <http://www.jstor.org/stable/44614868>

- Murmu, P. P., Kennedy, J., Suman, S., Chong, S. V., Leveneur, J., Storey, J., Rubanov, S., & Ramanath, G. (2019). Multifold improvement of thermoelectric power factor by tuning bismuth and antimony in nanostructured n-type bismuth antimony telluride thin films. *Materials & Design*, 163, 107549. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2018.107549>
- Muñoz-Rojo, M., Caballero-Calero, O., & Martín-González, M. (2013). Electrical contact resistances of thermoelectric thin films measured by Kelvin probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 103(18). <https://doi.org/10.1063/1.4826684>
- Nozariasbmarz, A., Collins, H., Dsouza, K., Polash, M. H., Hosseini, M., Hyland, M., Liu, J., Malhotra, A., Ortiz, F. M., Mohaddes, F., Ramesh, V. P., Sargolzaeiaval, Y., Snouwaert, N., Öztürk, M. C., & Vashae, D. (2020). Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems. *Applied Energy*, 258, 114069. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2019.114069>
- Nuthongkum, P., Sakdanuphab, R., Horprathum, M., & Sakulkalavek, A. (2017). [Bi]:[Te] Control, Structural and Thermoelectric Properties of Flexible Bi₂Telluride Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures. *Journal of Electronic Materials*, 46(11), 6444-6450. <https://doi.org/10.1007/S11664-017-5671-X>
- Olçay, E. (2006). *Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri* [Yüksek Lisans]. Anadolu Üniversitesi.
- Oliver, E., Nielsch, K., Peranio, N., & Völklein, F. (2015). *Thermoelectric Bi₂Te₃ Nanomaterials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Özbey, K. Y. (2019). *Fe Katkılı ve Katkısız TlGaS₂ Tek Kristallerinin Büyütülmesi XRD ve Raman Spektrumlarının İncelenmesi* [Yüksek Lisans]. Gebze Teknik Üniversitesi.
- Özgün, H. (2009). *Termoelektrik Jeneratörlerin Çok Düşük Sıcaklıklarda Teorik ve Deneysel Karakterizasyonu* [Yüksek Lisans]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Özkan, N. (2010). *Kelvin Probe Force Microscopy And Its Applications* [Yüksek Lisans]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Palermo, V., Palma, M., & Samori, P. (2006). Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy. *Advanced Materials*, 18(2), 145-164. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200501394>
- Parashchuk, T., Kostyuk, O., Nykyruy, L., & Dashevsky, Z. (2020). High thermoelectric performance of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ films on flexible substrate. *Materials Chemistry and Physics*, 253, 123427. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123427>

- Park, K., Son, J. H., Hwang, G., Jeong, C. K., Ryu, J., Koo, M., Choi, I., Lee, S. H., Byun, M., Wang, Z. L., & Lee, K. J. (2014). Highly-Efficient, Flexible Piezoelectric PZT Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates. *Advanced Materials*, 26(16), 2514-2520. <https://doi.org/10.1002/adma.201305659>
- Peranio, N., Eibl, O., & Nurnus, J. (2006). Structural and thermoelectric properties of epitaxially grown Bi₂Te₃ thin films and superlattices. *Journal of Applied Physics*, 100(11). <https://doi.org/10.1063/1.2375016/982593>
- Peranio, N., Winkler, M., Dürrschnabel, M., König, J., & Eibl, O. (2013). Assessing Antisite Defect and Impurity Concentrations in Bi₂Te₃ Based Thin Films by High-Accuracy Chemical Analysis. *Advanced Functional Materials*, 23(39), 4969-4976. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201300606>
- Pi, Z., Zhang, J., Wen, C., Zhang, Z., & Wu, D. (2014). Flexible piezoelectric nanogenerator made of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) thin film. *Nano Energy*, 7, 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.016>
- Punathil, P. (2023, 06 Temmuz). Sputtering Masterclass. [Konferans sunumu]. *Renew PV*, Çevrimiçi Konferans.
- Qiu, L., Zhou, J., Cheng, X., & Ahuja, R. (2010). Electrochemical deposition of Bi₂Te₃-based thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(8), 1131-1136. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2010.03.020>
- Rojas, J. P., Singh, D., Inayat, S. B., Sevilla, G. A. T., Fahad, H. M., & Hussain, M. M. (2017). Review—Micro and Nano-Engineering Enabled New Generation of Thermoelectric Generator Devices and Applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6(3), N3036-N3044. <https://doi.org/10.1149/2.0081703jss>
- Sadewasser, S., & Barth, C. (2012). Electrostatic Force Microscopy And Kelvin Probe Force Microscopy. *Characterization of Materials*, 1-12. <https://doi.org/10.1002/0471266965.COM152>
- Seshan, K., & Schepis, D. (2018). *Handbook of Thin Film Deposition* (4. bs). William Andrew.
- Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2), 105-114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- Stordeur, M., & Stark, I. (1997). Low power thermoelectric generator - self-sufficient energy supply for micro systems. *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 575-577. <https://doi.org/10.1109/ICT.1997.667595>
- Sugahara, T., Ekubaru, Y., Nong, N. Van, Kagami, N., Ohata, K., Hung, L. T., Okajima, M., Nambu, S., & Sukanuma, K. (2019). Fabrication with Semiconductor Packaging Technologies and Characterization of a Large-Scale

- Flexible Thermoelectric Module. *Advanced Materials Technologies*, 4(2). <https://doi.org/10.1002/admt.201800556>
- Szciech, J. R., Higgins, J. M., & Jin, S. (2011). Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4037-4055. <https://doi.org/10.1039/C0JM02755C>
- Takashiri, M., & Hamada, J. (2016). Bismuth antimony telluride thin films with unique crystal orientation by two-step method. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 276-281. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.05.058>
- Takashiri, M., Tanaka, S., & Miyazaki, K. (2010). Improved thermoelectric performance of highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony telluride thin films. *Thin Solid Films*, 519(2), 619-624. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.08.013>
- Tan, M., Deng, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Luo, B., & Lin, Z. (2013). Improved performance of thermoelectric micro-device by integrating a layered Bi₂Te₃ film. *Thin Solid Films*, 548, 526-532. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.08.091>
- Teweldebhran, D., Goyal, V., & Balandin, A. A. (2010). Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Letters*, 10(4), 1209-1218. <https://doi.org/10.1021/NL903590B>
- Ul-Hamid, A. (2018). *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>
- Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., & O'Quinn, B. (2001). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* 2001 413:6856, 413(6856), 597-602. <https://doi.org/10.1038/35098012>
- Wang, M., Zhang, N., Tang, Y., Zhang, H., Ning, C., Tian, L., Li, W., Zhang, J., Mao, Y., & Liang, E. (2017). Single-electrode triboelectric nanogenerators based on sponge-like porous PTFE thin films for mechanical energy harvesting and self-powered electronics. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(24), 12252-12257. <https://doi.org/10.1039/C7TA02680C>
- Wang, X., He, H., Wang, N., & Miao, L. (2013). Effects of annealing temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films prepared by co-sputtering. *Applied Surface Science*, 276, 539-542. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.03.130>
- Ware, R. M., & McNeill, D. J. (1964). Iron disilicide as a thermoelectric generator material. *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, 111(1), 178. <https://doi.org/10.1049/PIEE.1964.0029>
- Wu, T., Kim, J., Lim, J. H., Kim, M. S., & Myung, N. V. (2021). Comprehensive Review on Thermoelectric Electrodeposits: Enhancing Thermoelectric

- Performance Through Nanoengineering. *Frontiers in Chemistry*, 9, 762896. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2021.762896>
- Xu, Y., Li, Z., & Duan, W. (2014). Thermal and Thermoelectric Properties of Graphene. *Small*, 10(11), 2182-2199. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201303701>
- Yang, S., Qiu, P., Chen, L., & Shi, X. (2021). Recent Developments in Flexible Thermoelectric Devices. *Small Science*, 1(7). <https://doi.org/10.1002/smsc.202100005>
- Yang, Y., Pradel, K. C., Jing, Q., Wu, J. M., Zhang, F., Zhou, Y., Zhang, Y., & Wang, Z. L. (2012). Thermoelectric Nanogenerators Based on Single Sb-Doped ZnO Micro/Nanobelts. *ACS Nano*, 6(8), 6984-6989. <https://doi.org/10.1021/nn302481p>
- Yelgel, O. C. (2013). *Thermoelectric Properties of V-VI Semiconductor Alloys and Nanocomposites* [Doktora]. University of Exeter.
- You, H., Hyub Baek, S., Kim, K. C., Kwon, O. J., Kim, J. S., & Park, C. (2012). Growth and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films deposited by modified MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 346(1), 17-21. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2012.02.033>
- Yüzüak, G. D. (2016). *Hf-Co tabanlı manyetik ince filmlerin B ve N katkılama ile değişen yapısal, manyetik özelliklerinin incelenmesi* [Doktora]. Ankara Üniversitesi.
- Yüzüak, G. D., Çiçek, M. M., Elerman, Y., & Yüzüak, E. (2021). Enhancing the power factor of p-type BiSbTe films via deposited with/without Cr seed layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 886, 161263. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161263>
- Zebarjadi, M., Esfarjani, K., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F., & Chen, G. (2012). Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5147-5162. <https://doi.org/10.1039/C1EE02497C>
- Zhang, H., Momand, J., Levinsky, J., Guo, Q., Zhu, X., ten Brink, G. H., Blake, G. R., Palasantzas, G., & Kooi, B. J. (2022). Nanostructure and thermal power of highly-textured and single-crystal-like Bi₂Te₃ thin films. *Nano Research*, 15(3), 2382-2390. <https://doi.org/10.1007/S12274-021-3743-Y>
- Zhang, Z., Wang, Y., Deng, Y., & Xu, Y. (2011). The effect of (001) crystal plane orientation on the thermoelectric properties of Bi₂Te₃ thin film. *Solid State Communications*, 151(21), 1520-1523. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2011.07.036>
- Zheng, Z. hao, Yang, D., Zhang, P. cheng, Li, F., Chen, Y. xing, Liang, G. xing, & Fan, P. (2020). Enhancement of the thermoelectric properties of Bi₂Te₃

nanocrystal thin films by rapid annealing. *Materials Letters*, 275, 128143.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.128143>

ZhiLi, D. (2022). *Fundamentals of Crystallography, Powder X-ray Diffraction, and Transmission Electron Microscopy for Materials Scientists*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9780429351662>

Zolotoyabko, E. (2023). *Light and X-Ray Optics, Refraction, Reflection, Diffraction, Optical Devices, Microscopic Imaging*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Zou, H., Rowe, D. M., & Min, G. (2001). Growth of p- and n-type bismuth telluride thin films by co-evaporation. *Journal of Crystal Growth*, 222(1-2), 82-87.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00922-2)

Zou, H., Rowe, D. M., & Williams, S. G. K. (2002). Peltier effect in a co-evaporated Sb₂Te₃(P)-Bi₂Te₃(N) thin film thermocouple. *Thin Solid Films*, 408(1-2), 270-274. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00077-9)