



**NANOKRİSTAL KATKILANMIŞ YÜKSEK
TERMOELEKTRİK VERİMLİ $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$
MALZEMELERİNİN SPS İLE ÜRETİM
SÜREÇLERİNİN TASARLANMASI VE
OPTİMİZASYONU**

Doktora Tezi

Reyhan BAŞAR BOZ

Eskişehir 2024

**NANOKRİSTAL KATKILANMIŞ YÜKSEK TERMÖELEKTRİK VERİMLİ
Bi_xSb_yTe_z MALZEMELERİNİN SPS İLE ÜRETİM SÜREÇLERİNİN
TASARLANMASI VE OPTİMİZASYONU**

Reyhan BAŞAR BOZ

Doktora Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Cem SEVİK)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2024

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 22ADP079 no.lu ve
TÜBİTAK tarafından kabul edilen 219M514 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Reyhan BAŞAR BOZ'un NANOKRİSTAL KATKILANMIŞ YÜKSEK TERMOELEKTRİK VERİMLİ $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ MALZEMELERİNİN SPS İLE ÜRETİM SÜREÇLERİNİN TASARLANMASI VE OPTİMİZASYONU başlıklı çalışması 16/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye	: Prof. Dr. Servet TURAN
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS
Üye	: Doç. Dr. İrfan KAYA
Üye	: Prof. Dr. Hakan GAŞAN
Üye	: Prof. Dr. Güray KAYA

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Reyhan BAşAR BOZ, NANOKRİSTAL KATKILANMIş YÜKSEK TERMOELEKTRİK VERİMLİ $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ MALZEMELERİNİN SPS İLE ÜRETİM SÜREÇLERİNİN TASARLANMASI VE OPTİMİZASYONU başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Servet TURAN

ÖZET

NANOKRİSTAL KATKILANMIŞ YÜKSEK TERMOELEKTRİK VERİMLİ $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ MALZEMELERİNİN SPS İLE ÜRETİM SÜREÇLERİNİN TASARLANMASI VE OPTİMİZASYONU

Reyhan BAŞAR BOZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2024

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Cem SEVİK)

Termoelektrik malzemeler, sıcaklık farklarını elektrığe dönüştürme ve bu süreci tersine çevirme kabiliyetleriyle öne çıkarlar. Bir termoelektrik malzemenin verimliliği, boyutsuz verimlilik değeri (ZT) ile ölçülmekte olup, bu değeri, Seebeck katsayısı, elektrik iletkenliği ve termal iletkenlik gibi faktörlere bağlıdır. ZT değerini maksimize etmek için, Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenliği değerleri yüksek olmalı, ancak termal iletkenlik değeri düşük olmalıdır. ZT'yi en üst düzeye çıkarmak ise zor bir görevdir çünkü bir fiziksel parametreyi optimize etmek genellikle diğerini olumsuz yönde etkileyebilir.

Bu çalışma, oda sıcaklığında görece yüksek bir ZT değerine sahip olan p tipi $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ termoelektrik malzemesi üzerine sistemli bir araştırma sunmaktadır. İlk olarak, klasik ergitme katılaştırma ve spark plazma yöntemi (SPS) kullanılarak üretilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ malzemesi, SPS parametreleri değiştirilerek optimize edilmiştir. Malzemenin karakterizasyonu ve termoelektrik ölçümleri gerçekleştirilmiş, elde edilen en yüksek ZT değerleri belirlenmiştir. Ardından, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ malzemesine TiC, silisyum ve cam eklemeleri yapılarak termoelektrik özelliklerde gelişim sağlanmıştır. Bu çalışma, termoelektrik performansın artırılması için yapılan materyal ve süreç optimizasyonlarına odaklanarak, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ tabanlı termoelektrik malzemelerin potansiyelini incelemektedir.

Anahtar Sözcükler: Termoelektrik malzeme, Spark plazma sinterleme, Termal iletkenlik, Elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı.

ABSTRACT

DESIGN AND OPTIMIZATION OF MANUFACTURING PROCESSES OF NANOCRYSTAL DOPED HIGH THERMOELECTRIC EFFICIENT $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ MATERIALS WITH SPS

Reyhan BAŞAR BOZ

Department of Material Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2024

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

(Co-Supervisor: Prof. Dr. Cem SEVİK)

Thermoelectric materials are characterized by their ability to convert temperature differences into electricity and vice versa. The efficiency of a thermoelectric material is measured by its dimensionless efficiency value (ZT), which depends on factors such as the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and thermal conductivity. To maximize the ZT value, the Seebeck coefficient and electrical conductivity values should be high, but the thermal conductivity value should be low. Maximizing ZT is a difficult task because optimizing one physical parameter can often negatively affect another.

This work presents a systematic investigation of p-type BiSbTe thermoelectric material, which has a relatively high ZT value at room temperature. Firstly, the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ material produced using conventional melt solidification and the spark plasma method (SPS) was optimized by changing the SPS parameters. Characterization of the material and thermoelectric measurements were performed, and the highest ZT values obtained were determined. Then, TiC, silicon, and glass were added to the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ material to improve its thermoelectric properties. This study examines the potential of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials, focusing on material and process optimizations to improve thermoelectric performance.

Keywords: Thermoelectric material, Spark plasma sintering, Thermal conductivity, Electrical conductivity, Seebeck coefficient

TEŞEKKÜR

Saygıdeğer danışmanlarım Prof. Dr. Cem SEVİK ve Prof. Dr. Servet TURAN, doktora tezimi tamamlama sürecinde sizin değerli rehberliğiniz ve destekleriniz, benim için gerçek bir ilham kaynağı oldu. Bilgi birikiminiz, özenli yönlendirmeleriniz ve sabrınız olmadan, bu zorlu akademik yolculukta başarıya ulaşmam mümkün olmazdı. Sizinle birlikte çalışmak, notlarınızı ve önerilerinizi almak, beni daha iyi bir araştırmacı ve akademisyen olma yolunda büyük ölçüde geliştirdi. Her adımda bana verdiğiniz cesaret, ilgilendiğiniz sorular ve tezim üzerindeki rehberliğiniz için size minnettarım. Bu tez çalışması benim için sadece akademik bir başarı değil, aynı zamanda sizin gibi değerli danışmanlarla çalışmanın getirdiği ayrıcalığı yaşamaktan kaynaklanan bir zenginliktir. Her şey için tekrar teşekkür ederim; bu tez çalışmasını sizlerin rehberliğinde başarıya ulaştırmak, benim için büyük bir onur ve mutluluk kaynağı oldu.

Ayrıca, tez çalışmalarımın yönlenmesi ve değerlendirilmesinde bana önemli rehberlik sağlayan değerli tez izleme komitesi üyelerim Doç. Dr. Erhan AYAS ve Doç. Dr. İrfan KAYA'ya, cömert yorumları ve çalışmam üzerindeki değerli geri bildirimleri için içten teşekkürlerimi sunmak isterim. Tez savunma jürisinin değerli üyeleri, Prof. Dr. Hakan GAŞAN ve Prof. Dr. Güray KAYA'ya, zamanlarını cömertçe paylaştıkları ve olumlu görüşlerini ifade ettikleri için içten teşekkür ederim.

Seramik Araştırma Merkezi A.Ş. ailesine ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'ın 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamındaki değerli katkıları için şükranlarımı sunarım.

Son olarak, Başar ve Boz ailesine ve sevgili eşim Salih Anıl Boz'a, bu uzun soluklu doktora yolculuğumda gösterdikleri sevgi, sabır ve destekleri için içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Sizlerin varlığı, beni her zorluğun üstesinden gelmeye teşvik etti ve başarıya ulaşmamda en büyük motivasyon kaynağım oldunuz. Sizin sevginiz ve destekleriniz olmadan, bu süreçte bu noktaya gelmem mümkün olmazdı. Her birinize minnettarım ve bu başarıyı sizinle paylaşmanın mutluluğunu yaşıyorum.

Reyhan BAŞAR BOZ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Reyhan BAŞAR BOZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Sürdürülebilir Kalkınma ve Yenilenebilir Enerji.....	1
1.2. Termoelektrik Malzemeler.....	6
1.3. Termoelektrik Malzeme Üretim Stratejileri	8
1.4. Gelişmiş Termoelektrik Malzemeler	11
1.5. ZT'yi İyileştirme Stratejileri	16
1.6. Problem, Amaç ve Hedefler	35
2. MALZEME VE YÖNTEMLER.....	47
2.1. Kullanılan Malzemeler	47
2.1.1. Bizmut, antimon, tellür	47
2.1.2. Silisyum	47
2.1.3. TiC	47
2.1.4. Cam.....	48
2.2. Termoelektrik Malzeme Üretimi.....	48
2.2.1. Reçete hazırlama	48
2.2.2. Katıhal reaksiyonu	48

2.2.3. Spark plazma sinterleme	49
2.3. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon.....	50
2.3.1. X ışınları difraksiyonu	50
2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve kimyasal analiz	50
2.4. Termoelektrik Ölçümler.....	51
2.4.1. Isıl iletkenlik katsayısı ölçümleri.....	51
2.4.2. Elektrik iletkenliği ölçümleri.....	52
2.4.3. Seebeck katsayısı ölçümleri	52
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
3.1. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ Optimizasyonu	53
3.1.1. Sinterleme sıcaklığının termoelektrik özelliklere etkisi.....	53
3.1.2. Sinterleme basıncının termoelektrik özelliklere etkisi.....	61
3.1.3. Sinterleme bekleme süresinin termoelektrik özelliklere etkisi.....	65
3.2. Madde Miktarının Termoelektrik Özelliklerine Etkisi	68
3.3. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özelliklerinin TiC İlavesi ile Geliştirilmesi.....	73
3.4. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özelliklerinin Cam İlavesi ile Geliştirilmesi.....	79
3.5. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özelliklerinin Silisyum İlavesi ile Geliştirilmesi.....	85
4. GENEL SONUÇLAR.....	90
KAYNAKÇA.....	93
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Termoelektrik malzeme ailelerinin temsili örnekleri için sıcaklığa bağlı verimlilik değerleri [86].	11
Tablo 1.2. Son teknoloji yığın termoelektrik malzemelerin özeti ($ZT_{max} \geq 1,7$) [87].	16
Tablo 1.3. Optimum Seebeck katsayısının ve optimum indirgenmiş fermi seviyesinin farklı r ve D değerleri [116].	20
Tablo 2.1. Bizmut, antimon ve tellürün yoğunluk, erime noktası, buharlaşma noktası, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği ve kristal yapısı.	47
Tablo 2.2. Silisyum'un yoğunluk, erime noktası, buharlaşma noktası, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği ve kristal yapısı.	47
Tablo 2.3. TiC'ün yoğunluk, erime noktası, buharlaşma noktası, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği ve kristal yapısı.	47
Tablo 2.4. Cam'ın yoğunluk, erime noktası, buharlaşma noktası, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği ve kristal yapısı.	48
Tablo 3.1. Sinterlenmiş numunelerin adları ve sinterleme koşulları	53
Tablo 3.2. Optimizasyon işlemi sırasında sentezlenen $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ 'ün kafes parametreleri, bağlı yoğunluğu, hücre hacmi, Bi, Sb ve Te oranları, lotgering faktörü ve bant aralığı.	55
Tablo 3.3. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ 'ün oda sıcaklığında mobilite ve taşınma katsayıları.	61
Tablo 3.4. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ve $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0,4, 0,6$ ve $0,8$) kompozit malzemelerinin kafes parametreleri, bağlı yoğunluğu, hücre hacmi, lotgering faktörü, bant aralığı ve sertlik değerleri.	74
Tablo 3.5. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ve $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0,4, 0,6$ ve $0,8$) kompozit malzemelerinin mobilite ve tane sınırı taşıyıcı katsayısı değerleri.	79
Tablo 3.6. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ve $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + x$ ağırlıkça % GNP ($x = 0, 0, 0,05, 0,06$ ve $0,08$) kompozit malzemelerinin kafes parametreleri, bağlı yoğunluk, hücre hacmi, lotgering faktörü, mobilite ve Lorenz değerleri.	82
Tablo 3.7. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ve $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0,35 - 0,45 - 0,55 - 0,65$) kompozit malzemelerinin kafes parametreleri, bağlı	

yoğunluk, hücre hacmi, lotgering faktörü,mobilité, lorenz sayısı ve bant aralığı değerleri.	86
---	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yeni Politikalar Senaryosu Kapsamında 2015-2040 Yılları Arasında Kaynaklara Göre Enerji Arzı Altyapısı İçin Öngörülen Yatırımlar [5]	2
Şekil 1.2. Sol – seçilmiş AB 28 ülkeleri için büyük ekonomilerle karşılaştırıldığında yıllık CO2 emisyonları; sağ – 2020 yılına kadar 1990 seviyelerine göre %20'lik bir azalma hedefine göre, büyük dünya ekonomileri için 1990'dan bu yana yıllık CO2 emisyonları [83].....	4
Şekil 1.3. Sanayi için atık ısı dağılımı [81].	4
Şekil 1.4. Sektörlere göre Birleşik Krallık enerji tüketimi. [85].	5
Şekil 1.5. (solda) bir Peltier soğutucuda ve (sağda) bir TE jeneratöründe TE etkinin temsili gösterilmektedir. Yük taşıyıcıları termokuplun bir ucundan hareket ederek entropi ve ısıyı diğer uca doğru taşır. Tam bir cihaz için hem n hem de p tipi malzemeler gereklidir [86].	7
Şekil 1.6. Gelişmiş inorganik termoelektrik malzeme tasarımları için akış şeması [87].....	9
Şekil 1.7. zT'yi oluşturan elektronik taşıma parametreleri arasındaki karmaşık karşılıklı bağımlılık ağını gösteren ağaç diyagramı. Kalın oklar nedensel bağımlılığı, gri ok ise belirli koşullar altındaki bağımlılığı gösterir. Kesikli kırmızı kutular, saçılma üssü r'den etkilenen parametreleri gösterir. Çift başlı ok bire bir korelasyonu temsil eder. [108].....	17
Şekil 1.8. Kafes termal iletkenliğini (kL) oluşturan termal taşıma parametreleri arasındaki karmaşık karşılıklı bağımlılık ağını gösteren ağaç diyagramı[108].....	18
Şekil 1.9. (a) İletim bandı için indirgenmiş fermi seviyesi. (b) Değerlik bandı için indirgenmiş fermi seviyesi [116].	20
Şekil 1.10. (a) GeTe'nin elektronik bant yapısı (b) FCC (yüz merkezli kübik) kafesin Brillouin bölgesi. (c) Taşıyıcı durumların konumunu ve bant çokluğunu N_v gösteren FCC kafesindeki farklı bantların (D, L ve S) Fermi yüzeyi. (d) Bant yakınsamasının, durum etkin kütesinin (m^*DOS) artan yoğunluğunun etkisi, (elektriksel iletkenlikten ödün vermeden Seebeck katsayısının artırılmasıyla sonuçlanır) [120,121].	23

Şekil 1.11. (a) artan durum yoğunluğu üzerinde rezonans katkı etkisi. (b) belirli bir taşıyıcı konsantrasyonu için Seebeck katsayısının arttırılması [140].	24
Şekil 1.12. Normal banttaki düşük ve yüksek etkin kütleler ile Dirac bandındaki sıfır etkin kütle [48].	26
Şekil 1.13. Bant enerjisi bölünmesinin atomlar arası mesafesi [48].	27
Şekil 1.14. Yaygın Half-heusler bileşikleri sınıfında gözlemlenen son derece düşük akustik deformasyon potansiyeli [155].	28
Şekil 1.15. NbFe _{0.98} Ir _{0.02} Sb numunesinin elektrik iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı [161].	30
Şekil 1.16. Termoelektriklerdeki elektronik taşıyıcılar için yaygın olarak gözlemlenen çeşitli saçılma mekanizmalarının gösterimi [48].	31
Şekil 1.17. (a) Sıcaklığa ve taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı saçılma faz diyagramı. Sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonu. (b) Tekli ve çok kristalli veriler için 300 K'deki taşıyıcı konsantrasyonu verilerinin bir fonksiyonu olarak hareketlilik. [165].	31
Şekil 1.18. Son teknoloji TE malzemeleri için verimlilik değeri (a) Farklı inorganik TE malzemeleri için bildirilen ZT değerleri. (b) Çeşitli inorganik TE malzemeleri için zaman çizelgesi [55].	34
Şekil 1.19. a) Silisyumun elmas kübik kristal yapısı ve b) Silisyumun kovalent bağlarla kristalleşmesi.	44
Şekil 1.20. a) TiC kristal yapısı, b) TiC'nin belirli bir yöndeki projeksiyonu.	45
Şekil 1.21. Termoelektrik teknolojisinin kullanımı için belirlenen yol haritası [86].	46
Şekil 3.1. a) Spark plazma sinterlenme uygulanmış alaşımların XRD desenleri. b) Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ 'ün kristal yapısı ve bağ diyagramı.	55
Şekil 3.2. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ 'ün ayrıntılı SEM mikrografları: 425 °C (a), 450°C (b), 500°C (c) ve 500 °C (d) (daha yüksek büyütme).	56
Şekil 3.3. Sentezlenen Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ 'ün farklı sinterleme sıcaklıklarında Seebeck katsayısının (a), direncinin (b) ve toplam termal iletkenliğinin (c) sıcaklığa bağımlılığı.	57
Şekil 3.4. P tipi bir yarı iletken tane sınırı (GB) boyunca potansiyel bariyer.	60

Şekil 3.5. 40 MPa (a), 46 MPa (b) ve 50 MPa (c) farklı basınçlarda sentezlenen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün SEM mikrografları.	62
Şekil 3.6. Sentezlenen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün farklı sinterleme basınçlarında Seebeck katsayısının (a), direncinin (b) ve toplam termal iletkenliğinin (c) sıcaklığa bağımlılığı.	63
Şekil 3.7. Sentezlenen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün farklı sinterleme basınçlarında SEM görüntüsü.	66
Şekil 3.8. Sentezlenen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün Seebeck katsayısının (a), direncinin (b) ve toplam termal iletkenliğinin (c) farklı sentez bekleme sürelerinde sıcaklığa bağımlılığı.	67
Şekil 3.9. a) 5 g ve 15 g numunelerin XRD faz diyagramı, 5 g ve 15 g numunelerin pik şiddetlerinin karşılaştırılması.	69
Şekil 3.10. a) 450-12-10-15g'nin kesit SEM görüntüsü; b) 450-12-15g'nin üstten görünüm SEM görüntüleri; c) 450-12-5g'nin üstten görünüm SEM görüntüleri; d) 450-12-10-5g'nin EDX ile Bi, Sb ve Te bileşenlerinin atomik oranları e) 450-12-10-15g'nin EDX ile Bi, Sb ve Te bileşenlerinin atomik oranları.	70
Şekil 3.11. Farklı numune miktarlarında sentezlenen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün termal iletkenliği (a), Seebeck katsayısı (b), direnç (c) ve ZT (d) değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı.	71
Şekil 3.12. 5 gr numune için 425-450-500 °C, 40-46-50 MPa basınç ve 6-8-10 dk bekleme sürelerinde yaklaşık ZT değeri.	73
Şekil 3.13. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) tozunun XRD desenleri	74
Şekil 3.14. a) TiC tozunun SE-SEM görüntüsü; b) Ham $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ malzemesinin SE-SEM kırılma yüzeyi görüntüsü; c) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 +$ ağırlıkça %0,8 TiC kompozitinin yüzey element haritalama görüntüleri; d) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 +$ ağırlıkça %0,4 TiC kompozitinin 8 ağırlıkça TiC kompozitinin yüzey element haritalama görüntüleri; d) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 +$ ağırlıkça %0,4 TiC kompozitinin kırılma yüzeyinin BSE-SEM görüntüsü e) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 +$ ağırlıkça %0,8 TiC kompozitinin kırılma yüzeyinin SE-SEM görüntüsü.	76

Şekil 3.15. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozit malzemesinin toplam termal iletkenliği.....	77
Şekil 3.16. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı (a) Seebeck katsayısı (b) direnç değerleri.	78
Şekil 3.17. (a) Mekanik alaşımlama uygulanmış cam nanopartiküllerinin SE-SEM görüntüsü, b) GNP'lerin büyütülmüş görüntüsü ve EDS sonuçları, c) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \%0.08$ ağırlıkça GNP kırık yüzey BSE-SEM görüntüsü d) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \%0.08$ ağırlıkça GNP parlatılmış yüzey BSE-SEM görüntüsü.....	81
Şekil 3.18. GNP, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % GNP ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) tozunun XRD desenleri.....	82
Şekil 3.19. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % cam ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı (a) direnç değerleri, (b) Seebeck katsayısı.....	83
Şekil 3.20. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % cam ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenliği.	84
Şekil 3.21. Silisyum, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) tozunun XRD desenleri.	86
Şekil 3.22. a)Ham silisyum, b)kırık yüzey ağırlıkça $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \%0,65\text{Si}$ kompozit, c)parlatılmış yüzey ağırlıkça $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \%0,65\text{Si}$ kompozit, d) EDX haritalandırma SEM görüntüleri.....	87
Şekil 3.23. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı (a) direnç değerleri, (b) Seebeck katsayısı.	88
Şekil 3.24. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı toplam termal iletkenliği.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

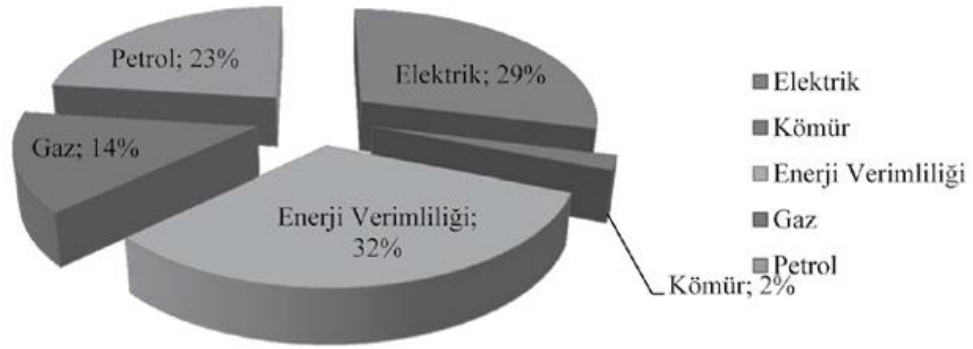
BiSbTe	: $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$
XRD	: X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
EDX	: Energy Dispersive X-ray (Enerji Dağılım X-ışını)
μ	: Mu
λ	: Lambda
ϕ	: Phi
α	: Alfa
θ	: Teta
σ	: Sigma
ε	: Epsilon
τ	: Tau

1. GİRİŞ

1.1. Sürdürülebilir Kalkınma ve Yenilenebilir Enerji

İnsanlık tarihine bakıldığında, nüfus artışı ve son zamanlarda başlayan sanayileşme süreci, enerji tüketiminde önemli bir artışa yol açmıştır. Bu hızlı artış, geleneksel enerji kaynakları olarak bilinen fosil yakıtların hızla azalmasına ve tükenme tehdidi ile karşı karşıya kalmasına neden olmuştur. Değişen yaşam koşulları ve artan refah düzeyi, özellikle ısıtma, soğutma, ulaşım, nakliye ve elektrik üretimi gibi temel alanlarda kaynakların yoğun kullanımına neden olan etkenlerle birlikte, çevre tahribatını beraberinde getirmiştir. Bu kaynakların üretim, ulaştırma, dağıtım ve nihai tüketim aşamalarında ortaya çıkan çevre kirliliği, sera gazı emisyonları, iklim değişikliği, fiyat artışları, endüstriyel atıklar, dışa bağımlılığın artması, döviz kaybı, ekonomik durgunluk ve işsizlik gibi olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır. Bu olumsuz etkilerin farkına varılarak, kalkınmanın tek başına yeterli olamayacağı anlaşılmış ve bu durum, çevreye duyarlı ve yenilikçi çözümlere yönelik bir sürecin başlamasına neden olmuştur. Sürdürülebilir kalkınma ve yenilenebilir enerji gibi yeni kavramlar bu doğrultuda önem kazanmıştır [1]. İnsani gelişme hedeflerini gerçekleştirmek amacıyla çevre, ekonomi ve toplumun denge içinde ele alınması temelinde şekillenen sürdürülebilir kalkınma Brundtland Raporu'na göre "Günümüz ihtiyaçlarını karşılarken, gelecek kuşakların kendi ihtiyaçlarını karşılamak için gereken doğal kaynakları kullanma kapasitesini sürdürebilen kalkınma" olarak tanımlanmaktadır [2].

Dünyada 2010 yılında birincil enerji arzının dağılımında; kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtlar yaklaşık yüzde 81'lik paya sahipken, yenilenebilir enerji kaynaklarının payı yüzde 13 ile sınırlıdır. Enerji üretiminde fosil yakıt ağırlıklı kaynakların kullanılması, bu sektörün iklim değişikliğine neden olan sera gazı emisyonlarında yaklaşık yüzde 29'luk oran ile tüm sektörler arasında en yüksek paya sahip olmasına neden olmaktadır [3, 4].



Şekil 1.1. Yeni Politikalar Senaryosu Kapsamında 2015-2040 Yılları Arasında Kaynaklara Göre Enerji Arzı Altyapısı İçin Öngörülen Yatırımlar [5]

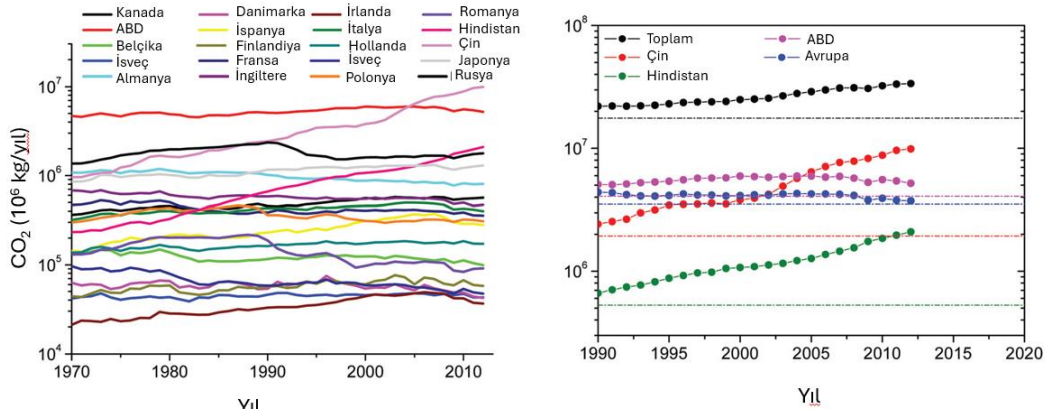
2019'da Türkiye'nin enerji tüketimi toplamda 147 MTEP (milyon ton eşdeğer petrol) seviyesine ulaşmıştır. Bu enerji tüketiminin kaynak dağılımına bakıldığında, %29'u petrol, %25'i doğalgaz, %28'i kömür ve %18'i diğer kaynaklardan sağlanmıştır. Öte yandan, ülkemiz yerli kaynaklarından elde ettiği birincil enerji üretimi yaklaşık 42 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin %34,7'si kömür, petrol ve doğalgaz, %31,3'ü hidroelektrik, %27'si rüzgâr, jeotermal, güneş enerjileri ve yaklaşık %7,2'si biyokütle gibi kaynaklardan elde edilmiştir. [6,7]. 2000-2018 döneminde Türkiye'nin toplam enerji arzındaki değişimlere göz atıldığında, petrolün payı %13'ten %29'a, biyokütlenin payı %6'dan %2,1'e, kömürün payı ise %0,5 azalarak %30'dan %28,5'e düşmüştür. Doğal gazın payı %13,7'den %28,7'ye yükselirken, jeotermal, güneş ve rüzgâr enerjilerinin toplam payı %6,9'dan %8,1'e artmıştır. Son 30 yılı kapsayan genel bir perspektifte ise Türkiye'nin toplam enerji arzındaki değişimler göze çarpmaktadır. Kömürün payı %30'dan %28,5'e, petrolün payı %46'dan %29'a, biyokütlenin payı %14'ten %2,1'e düşerken, doğal gazın payı %5'ten %28,7'e yükselmiş, jeotermal, güneş ve rüzgâr enerjilerinin payı ise %1'den %8,1'e çıkmıştır [8].

Günümüzde belirgin bir şekilde gözlemlenen eğilim, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik artan talebin, enerji sektöründe önemli bir paradigma değişimini yansıttığını göstermektedir. Bu durum, toplumsal ve endüstriyel kesimlerin enerji talebinin karşılanmasında giderek daha fazla yenilenebilir enerji kaynaklarını tercih etmeye yönelmelerinden kaynaklanmaktadır. Gün geçtikçe artan bu talep, sürdürülebilir enerji uygulamalarının yaygınlaşması ve mevcut enerji portföylerindeki yenilenebilir enerji kaynaklarının payının artması ile paralel bir seyir izlemektedir. Bu eğilim, enerji

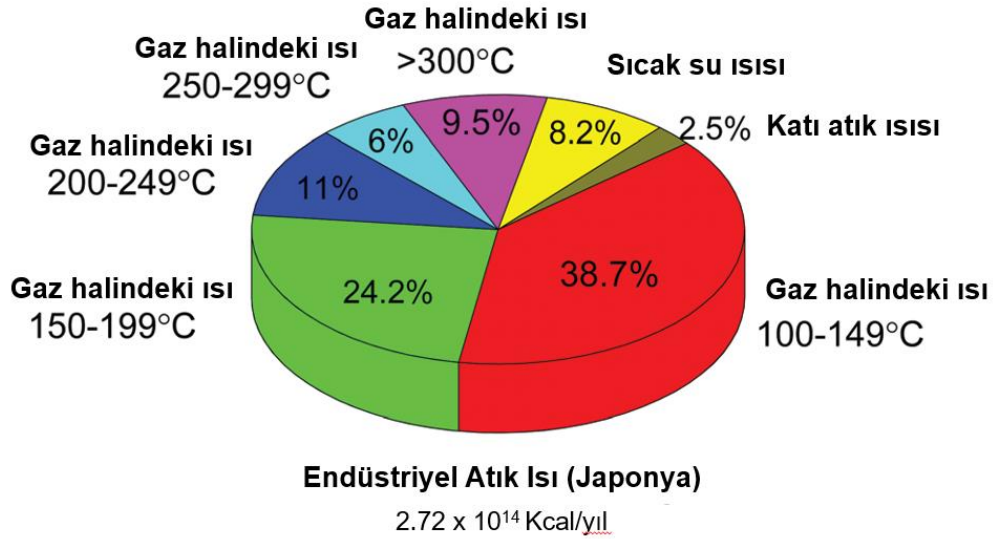
sektörünün geleceğinde sürdürülebilir ve çevresel açıdan uyumlu bir enerji altyapısının inşası için önemli bir itici güç olarak değerlendirilmektedir.

Enerjiye ilişkin 2015 tarihli Paris iklim anlaşması, sera gazı emisyonlarını 1990 seviyelerine kıyasla en az %20 (Şekil 1.2.) veya koşullar uygunsa %30 (diğer gelişmiş ülkelerin benzer taahhütlerde bulunmaları koşuluyla) azaltma hedefini içermektedir [80]. Bu hedefler emisyon azaltımları ve gelişmekte olan ülkelerin sorumluluklarına ve ilgili yeteneklerine göre yeterli katkıda bulunmaları, yenilenebilir enerji kaynaklarının nihai enerji tüketimimizdeki payını %20'ye çıkarmayı ve enerji verimliliğinde %20'lik bir artış elde etmektir. Son tahminlerde sera gazı (GHG) emisyonlarının %37'si enerji üretim sektöründen kaynaklanırken, %17'si (otomotiv dahil) imalat endüstrilerinden gelmektedir; en büyük katkıyı ise çelik üretimi gibi enerjinin yoğun olarak kullanıldığı endüstriler sağlıyor. Atık ısıdan elde edilen enerji ile, dışarıdan sağlanan elektrik talebini azaltmak ve elektrik üretiminden kaynaklanan sera gazı emisyonlarını azaltmak, bu sektörlerde önemli bir verimlilik tasarrufu potansiyeline işaret etmektedir.

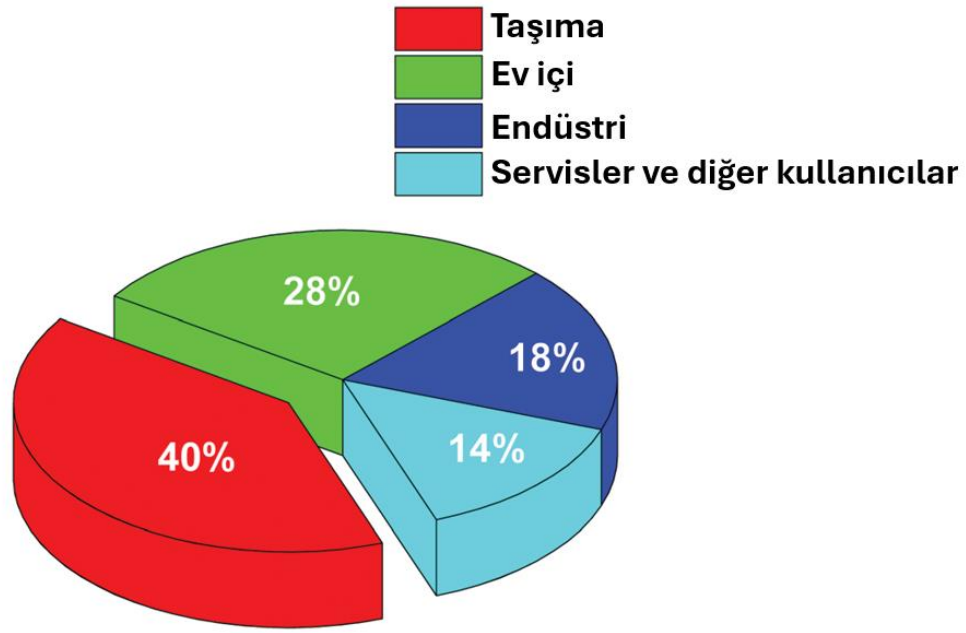
Jet motorlarından mikroişlemcilere kadar tüm makineler ve çelikten gıda üretimine kadar tüm imalat süreçleri ısı üretir. Örneğin, içten yanmalı motorlardaki enerjinin %60'ı kadarı israf edilen ısıdır (yukarıda ulaşımın önemli bir CO₂ emisyonu kaynağı olduğu belirtilmişti) ve Avrupa'da tipik olarak sera gazı (GHG) emisyonlarının %8'i ağır sanayiden kaynaklanmaktadır. Diğer sektörler emisyonları azalttıkça, bu oranın %30'a çıkacağı tahmin edilmektedir [81]. Endüstriyel atık ısının analizi (Şekil 1.3.), ısının büyük bir kısmının, %80'inin 373 ila 573 K arasındaki sıcaklıklarda ısıtılmış gaz olarak salındığını göstermektedir. Bu ısı, elektroniklerin soğutulması, bilgisayar depoları ve iklimlendirme gibi alanlarda sıkça öncelikli olarak kullanılmaktadır. İkinci olarak, tipik bir hipermarketin enerji tüketiminin yaklaşık %29'unun, özellikle gıdaların soğutulması için kullanılan soğutucularda harcandığı tahmin edilmektedir (Avrupa genelinde yaklaşık %10) [82].



Şekil 1.2. Sol – seçilmiş AB 28 ülkeleri için büyük ekonomilerle karşılaştırıldığında yıllık CO₂ emisyonları; sağ – 2020 yılına kadar 1990 seviyelerine göre %20'lik bir azalma hedefine göre, büyük dünya ekonomileri için 1990'dan bu yana yıllık CO₂ emisyonları [83].



Şekil 1.3. Sanayi için atık ısı dağılımı [81].



Şekil 1.4. Sektörlere göre Birleşik Krallık enerji tüketimi. [85].

Elde edilen bu sonuçlar artık geleceğimizi fosil yakıtlarla değil yenilenebilir enerjiyle inşa etmemizi söylemektedir. Yenilenebilir enerji genellikle üç ana kategori altında incelenir: depolama, üretim ve tasarruf.

Üretim; Yenilenebilir enerji üretimi, doğal kaynaklardan elde edilen enerjiyi içerir. Bu kaynaklar arasında güneş, rüzgar, su, biyokütle ve jeotermal enerji bulunur. Bu teknolojiler, fosil yakıtlara dayalı enerji üretimine kıyasla çevre dostu ve sürdürülebilir enerji sağlar. Örneğin, güneş panelleri güneş enerjisini elektriğe dönüştürürken, rüzgar türbinleri rüzgar enerjisini elektrik enerjisine çevirir.

Depolama (Enerji Depolama); Enerji depolama, enerji üretiminin ve talebinin zaman içindeki dalgalanmalarını dengelemek için önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynakları genellikle değişkendir ve hava koşullarına bağlı olarak enerji üretebilir. Bu nedenle, enerji depolama sistemleri, fazla enerjiyi depolayarak veya enerji talebi yüksekken enerji sağlayarak enerji sisteminin dengelenmesine yardımcı olur. Depolama sistemleri arasında batarya depolama, pompalı depolama ve termal depolama bulunmaktadır.

Tasarruf (Enerji Verimliliği); Enerji tasarrufu veya verimliliği, enerji kaynaklarının daha etkili bir şekilde kullanılması anlamına gelir. Bu kategori, enerji tüketen sistemlerin, binaların ve endüstrinin daha az enerji tüketen teknolojiler ve yöntemler kullanarak enerji verimliliğini artırmasını içerir. Bu, enerji israfını azaltarak sürdürülebilirlik hedeflerine

katkıda bulunabilir. Örnekler arasında enerji tasarruflu aydınlatma, yalıtım, enerji verimli cihazlar ve akıllı şebekeler yer alır.

1.2. Termoelektrik Malzemeler

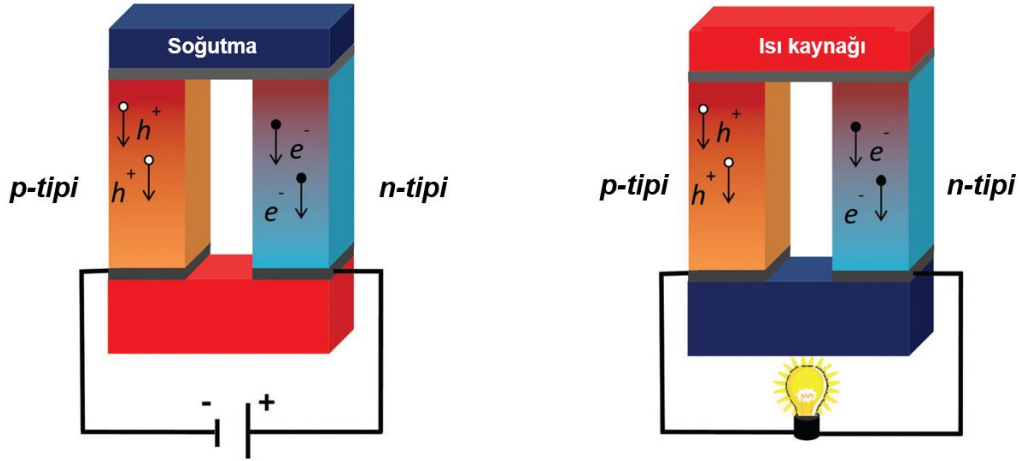
Yenilenebilir enerji, enerji sistemlerinin sürdürülebilirliğini ve çevre dostu yapısını sağlamak için üç temel kategori üzerinden bütünlük oluşturan bir anahtar unsurdur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının etkili bir şekilde üretilmesi, depolanması ve kullanılması, enerji sektörünün gelecekteki ihtiyaçlarını karşılamak ve iklim değişikliği ile mücadele etmek için kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, termoelektrik malzemeler, yenilenebilir enerji üretimi alanında ön plana çıkan inovatif çözümler arasında bulunmaktadır.

Termoelektrik jeneratörler (TEG'ler), ısı akışını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren katı hal cihazlarıdır, bu da onlara basit ve kompakt bir çözüm sunma potansiyeli kazandırır. Ayrıca, TEG'ler ters yönde çalışarak bir elektrik akımının geçmesi üzerine soğutma etkisi yaratabilir (Peltier etkisi olarak bilinir). Genellikle yarı iletken inorganik bileşiklerden üretilen TEG'ler, hareketli parçalara ihtiyaç duymaz ve mevcut atık ısı kaynaklarına uyarlanabilir veya sistem içinde entegre edilebilir. TEG'ler, elektronik çip boyutundan onlarca veya yüzlerce kilowattlık birimlere kadar kolayca ölçeklenebilirler. Uygulamanın çalışma koşulları, kullanılan malzemelerin türü ve cihaz tasarımı gibi faktörlere bağlı olarak değişirler. Bu cihazlar, yüksek güvenilirlikleri nedeniyle petrol boru hatlarından uzak pompa istasyonlarına ve uzay uydularına kadar zorlu ortamlarda tercih edilen güç dönüştürme kaynağı olabilirler. Ayrıca, şebekeden bağımsız elektrik üretimi için de önemli bir potansiyele sahiptirler.

TEG'lerde gerçekleşen termoelektrik olay, katı hal malzemeleri kullanılarak ısı enerjisinin elektrik enerjisine (veya tam tersi) dönüştürülmesidir. Temas halindeki iki farklı malzeme (a ve b) arasında bir sıcaklık gradyanı (dT) mevcutsa, devrenin serbest uçları arasında bir potansiyel fark (dV) oluşturulur. Bu olay, Seebeck etkisi ile açıklanmaktadır. Seebeck katsayısı (α) ise şu şekilde tanımlanır:

$$\alpha_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (1.1)$$

Üretilen dV, harici bir elektrik direncine uygulandığında bir akım oluşturur; bu süreç, Seebeck etkisi aracılığıyla güç üretim modunun temelini oluşturur. Ayrıca, bir termoelektrik malzeme içinden bir akımın geçirilmesinin ters işlemi, ısıyı çıkarmak için bir temele sahiptir ve soğutma modunu oluşturur (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. (solda) bir Peltier soğutucuda ve (sağda) bir TE jeneratöründe TE etkinin temsili gösterilmektedir. Yük taşıyıcıları termokuplun bir ucundan hareket ederek entropi ve ısıyı diğer uca doğru taşır. Tam bir cihaz için hem n hem de p tipi malzemeler gereklidir [86].

Bir termoelektrik cihazın verimliliği, onu oluşturan yarı iletken malzemelerin performansı ile doğrudan ilişkilidir. Malzemelerin performansı, Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenlik (σ) ve termal iletkenlik (κ) içeren boyutsuz bir verimlilik değeri olan ZT ile somutlaştırılır ve aşağıdaki gibi formüle edilebilir:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.2)$$

Isıl iletkenliğe (κ) hem yük taşıyıcılardan (κ_e) hem de kafes titreşimlerinden (κ_l) katkı vardır. Yüksek performans için, metalik olmayan sistemlerin tipik büyük Seebeck katsayısı ve düşük ısı iletkenliği, daha çok metalik fazlarda bulunan yüksek elektrik iletkenliği ile birleştirilmelidir. Sonuç olarak S , σ ve κ bağımsız olarak optimize edilemez, bu da yüksek performanslı malzemelerin tasarımında zorluk teşkil eder. En iyi uzlaşma genellikle 10^{19} - 10^{20} cm³ aralığında yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip yarı iletken malzemelerde bulunur. Geleneksel olarak, cihaz verimliliği yaklaşık olarak şu şekilde hesaplanır:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left[\frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \right] \quad (1.3)$$

burada T_h/T_c , sıcak/soğuk bağlantının oranıdır ve ZT , T_c ile T_h sıcaklık aralığında cihazın ortalamasıdır. Cihazın çalışma sıcaklık aralığı boyunca ortalama ZT 'deki bir artış, yalnızca bileşen yarı iletkenlerinin maksimum değer rakamını arttırmaktan ziyade verimlilik üzerinde daha belirgin bir etkiye sahiptir. Ancak malzeme için ZT ile cihaz için

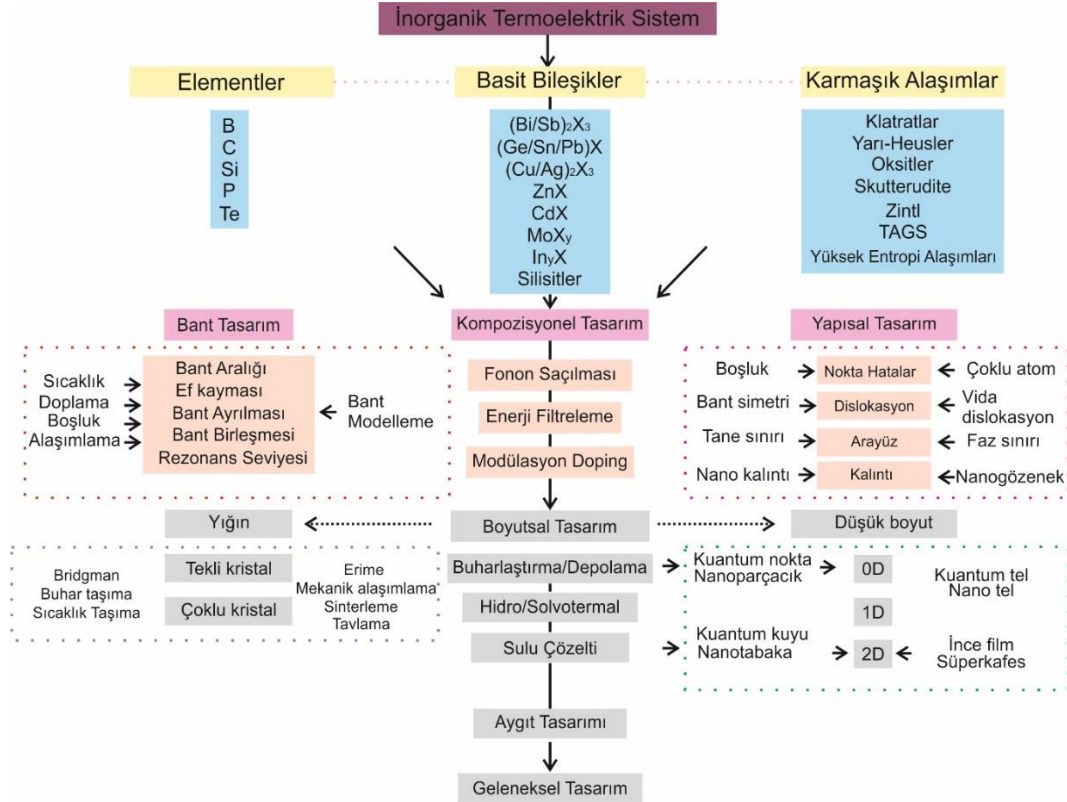
ZT arasında ayırım yapmak gerekir. Sonlu bir sıcaklık farkı (T_h, T_c) için herhangi bir malzeme tipine dayalı ZT termoelektrik cihazının şu şekilde verildiğini göstermiştir:

$$ZT = \left(\frac{T_h - T_c(1-\eta)}{T_h(1-\eta) - T_c} \right)^2 - 1 \quad (1.4)$$

Maksimum verimlilik (ZT), sıcaklık farkına bağlı olarak $S(T)$, $\sigma(T)$ ve $\kappa(T)$ özelliklerinden hesaplanır. Bu özellikler sıcak taraf ve soğuk taraf sıcaklıkları arasındaki ilişkiyi belirler [86,9,10].

1.3. Termoelektrik Malzeme Üretim Stratejileri

Termoelektrik modülün performansı, onu oluşturan n ve p tipi malzemelerin termoelektrik özelliklerine göre belirlenir. Yüksek performans hem n hem de p tipi bacakları içeren ve karşılaştırılabilir değer rakamları sergileyen modüller gerektirir [134-138]. Ancak tamamlayıcı n veya p tipi malzemelerin sınırlı bulunması, yeni nesil modüllerin yapımını oldukça kısıtlamaktadır. Uyumlu fiziksel özelliklere ek olarak, cihazın çalışma koşulları altında gerilim oluşumunu önlemek için n ve p tipi malzemelerin termal genleşme katsayılarının da karşılaştırılabilir olması önemlidir. Bu soruna çözüm olarak, esnek temaslar kullanılabilir ve bu yöntem, sorunu hafifletmede bir yol sağlayabilir.



Şekil 1.6. Gelişmiş inorganik termoelektrik malzeme tasarımları için akış şeması [87].

Şekil 1.6.'da, gelişmiş inorganik termoelektrik malzeme tasarımları için bir akış şeması sunulmaktadır. Bu şekil, termoelektrik malzeme üretimi konusunda bir yol haritası çıkartmakta ve istenen özelliklere göre değişiklik yapılmasına olanak tanımaktadır. Kimyasal bileşim, yapı ve termoelektrik özellikler arasındaki ilişkinin anlaşılmasındaki ilerlemeler, yeni yüksek performanslı malzeme arayışına rehberlik edecek bir dizi malzeme tasarım stratejisinin ortaya çıkmasına yol açmıştır [196-201]. Bu stratejiler şunları içerir:

Fonon-cam elektron kristali (PGEC); Yarı iletken bir çerçeve içindeki boş bölgelere yerleştirilen zayıf bağlı atomların lokalize titreşim modları, ısı taşıyan fononların saçılmasına hizmet eder. Bu, çerçevenin elektriksel iletim özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden termal iletkenliğin (κ_l) kafes bileşenini azaltmanın bir yolunu sağlar [88].

Nano kalıntılar ve nano kompozitler; Yarı iletken bir matris içindeki bileşimsel homojensizlikler, içsel olarak gömülü nano kalıntılar oluşturabilir. Bu kalıntılar, akustik fononları dağıtır ancak yük taşıyıcıları üzerinde önemli bir etki yaratmayabilir. Bu yöntemin bir türü, konsolidasyondan önce performansı kanıtlanmış bir termoelektrik malzeme ile fiziksel bir karışım oluşturmak için ikinci bir fazdaki nanopartiküllerin

eklenmesini içerir. Bu yöntem termal iletkenlikte önemli azalmalara neden olabilir [89,90].

Tane sınırı mühendisliği; mikroyapının termoelektrik özellikler üzerindeki öneminin giderek daha fazla anlaşılması, tane sınırlarında ikinci bir fazın seçici olarak çökeltilmesi de dahil olmak üzere, ısı taşıyan fononların tane sınırlarında saçılımını manipüle etmek için önemli çabalara yol açmıştır. Yüksek enerjili tane sınırlarında oluşan yoğun dislokasyon dizileri, orta frekanslı fononları elektron taşınması üzerinde maksimum etkiyle dağıtır [91].

Bant yapısı modifikasyonu; vadi dejenerasyonunu arttırmak amacıyla termoelektrik güç faktöründe iyileştirmeler elde etmek için bant mühendisliği yolunu hedeflemiştir. Bu yaklaşım taşıyıcı hareketliliğindeki artışın termoelektrik özellikleri geliştirmesini sağlar. Yüksek N_v , güçlü simetri ve farklı karakterdeki bantlar arasındaki küçük enerji farkı nedeniyle tercih edilir; kimyasal ikame ise bu enerji farkını ayarlama imkanı sunar [92].

Fonon-sıvı-elektron-kristal (PLEC); yüksek sıcaklıklarda, oldukça hareketli olan iyonlar, normal şartlarda katı olan kristalin bir matris içinde sıvı benzeri bir hal alabilir. Ortaya çıkan bu bozukluk, elektriksel özellikler üzerinde olumsuz bir etki yaratmadan, kafes termal iletkenliği üzerinde (κ_l) azalmaya neden olur. Ancak, yüksek iyonik hareketliliğin elektrotlara doğru hareket eden aktif türlerin göçüne ve dolayısıyla malzemenin bozulmasına neden olabilecek endişelerin, PLEC'ler uygulanırken dikkate alınması gerekmektedir [93].

Enerji filtreleme; ortalama enerjisi Fermi seviyesinin önemli ölçüde altında olan taşıyıcıların Enerji filtreleme, ortalama enerjisi Fermi seviyesinin önemli ölçüde altında olan taşıyıcıların potansiyel bariyerler tarafından "filtrelenmesi" ve dolayısıyla taşınmaya katkıda bulunmaması sayesinde, elektriksel iletkenlikte azalmaya ve Seebeck katsayısında iyileşmeye olanak sağlar. Potansiyel engeller arasındaki mesafenin, taşıyıcının ortalama serbest yoluna benzer ölçüde olması durumunda, bu durumun etkili olduğuna inanılmaktadır. Ancak, son yıllarda bu mekanizmaya daha az destek verilmiş ve bazı durumlarda alternatif açıklamalar öne sürülmüştür [94,95].

Düşük boyutluluk durumu; azaltılmış boyutlu yapılar, geleneksel yığın "3D" malzemelere kıyasla daha yüksek bir düzeyde yapılandırılmış yoğunluk durumu (DOS) sergiler. Teorik çalışmalar, Fermi seviyesinin DOS'taki keskin süreksizliklere göre ayarlanmasıyla Seebeck katsayısında önemli iyileştirmelerin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Düşük boyutlulukla ilişkili daha fazla sayıda arayüzden kaynaklanan

fononların artan saçılımı, termoelektrik performans üzerinde faydalı etkiye sahiptir [96,18,186,188,203].

1.4. Gelişmiş Termoelektrik Malzemeler

Termoelektrik malzeme tasarım stratejileri, çeşitli çalışma sıcaklıklarına uygun özelliklere sahip geniş bir malzeme yelpazesine uygulanabilir [11-25]. Gelişmiş termoelektrik malzemelerin kapsamı, Tablo 1.1.'de gösterildiği gibi şunları içerir:

Tablo 1.1. Termoelektrik malzeme ailelerinin temsili örnekleri için sıcaklığa bağlı verimlilik değerleri [86].

TE ailesi	Örnekler	n/p	Maksimum ZT	Sıcaklık (K)
Kalkojenler	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$	n	1.15	370
	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	n	2.2	800
	$\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Te}+\text{Na}$	p	2.2	915
	CuFeS_4	p	0.55	543
Oksitler	LaCrO_3	p	0.14	1600
	$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$	n	0.3	1272
	$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_9$	p	0.39	1000
PLEC fazları	Cu_{2-x}Se	p	1.5	1000
	Cu_{2-x}S	p	1.7	1000
	Cu_7PSe_6	p	0.35	575
Oksi-kalkojenler	$\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$	p	1.4	923
	$\text{BiOCu}_{0.975}\text{Se}$	p	0.81	923
	$\text{Bi}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{SeO}$	p	0.84	750
Skutterudites	$\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	n	1.7	850
	$\text{Yb}_{0.25}\text{La}_{0.60}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$	p	0.99	700
İntermetalikler	$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	p	1.04	1228
	$\text{YbZn}_{0.4}\text{Cd}_{1.6}\text{Sb}_2$	p	1.2	700
	Zn_4Sb_3	p	1.3	673
Klatratlar	$\text{Ba}_8\text{Ge}_{16}$	n	1.35	900
	$\text{Ba}_8\text{Ge}_{16}\text{Al}_3$	p	0.61	760
	$\text{Yb}_{0.5}\text{Ba}_{7.5}\text{Ge}_{16}$	n	1.1	950
Yarı-Heusler	TiNiSn	n	0.4	775
	$\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.65}\text{Ta}_{0.05}\text{NiSn}$	n	0.85	870
	$\text{Hf}_{0.44}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.12}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	n	1.0	1073
Silisyum-germanyum alaşımları	$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2} + \text{P}$	n	1.3	1173
	$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2} + \text{B}$	p	0.95	1223

Metal silisitler	$Mg_2Sn_{0.7}Si_{0.3}+Sb$	n	1.3	700
	$Mg_{1.86}Li_{0.14}Si_{0.3}Sn_{0.7}$	p	0.5	750

Kalkojenitler, bunlar en çok çalışılan TE malzemeleri arasındadır. Bi_2Te_3 , ticari modüllerin çoğunda kullanılan bir malzeme olup, ayrıca yüksek sıcaklıkta çalışmaya uygun olduğuna inanılan $PbTe$ 'de dikkate alınmaktadır. Son çalışmalar, yüksek sıcaklıklarda 1.5'i aşan verimlilik değerine yol açan, LAST-m aşamaları ile örneklendirilen, $PbTe$ 'deki endotaksiyel olarak gömülü nano kalıntılara odaklanmıştır. Toprakta yaygın olarak bulunan elementleri içeren alternatiflerdeki ihtiyaç, selenitler ve sülfürler üzerine yapılan çalışmalarda, ZT değerini 1'e yaklaştıran sonuçlar elde etmeyi mümkün kılmıştır. Kurşunla ilgili çevresel kaygılar kalay türdeşlerine doğru genişlemeyi motive etmektedir. Sonuçların tekrarlanabilirliği konusundaki endişelere rağmen, $SnSe$ olağanüstü bir performans sergilemektedir [190]. Orta sıcaklık aralıklarında çalışmaya uygun olan kalkojenitler, çeşitli katmanlı ve yarı katmanlı malzemeleri içermektedir, bu malzemelerde ZT değerinin 0,5'e kadar elde edilebildiği bilinmektedir. Mineral dünyasından ilham alınarak, tetrahedrit sentetik türevlerinin 700 K sıcaklıkta ZT değerini 1.0 sergilediği gösterilmiştir. Mineral kimyası, gelecekte termoelektrik malzemeler alanında zengin bir potansiyel kaynak olarak hizmet edebilme gücüne sahiptir [207,182,183,191].

PLEC'ler; Süperiyonik iletken Cu_2xSe , özellikle bakır içeren kalkojenitler üzerine yapılan çalışmaları teşvik etmiştir. Bu malzeme, 1000 K'de ZT değerinin 1.5 olarak ölçüldüğü bir potansiyele sahiptir. Özellikle, bakır iyonlarının hareketliliğinden kaynaklanan termal iletkenlikte belirgin azalmalar elde edilebilen malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğun çaba harcanmaktadır. Bu çalışmalar, iyonik iletkenlikten kaynaklanan cihaz performansı üzerinde olumsuz etkileri minimize etmeyi hedeflemektedir [205,206].

Oksitler; Metal oksitler, yüksek sıcaklıklarda hava koşullarında kararlılığı ve bol bulunurlukları nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında avantajlar sunarlar. Ancak, genellikle iyonik yapıları düşük elektrik iletkenliği ile ilişkilendirilir. Bu nedenle, elektriksel özelliklerin geliştirilmesi, termal iletkenliği olumsuz etkilemeden gerçekleştirilmesi zorlu bir hedef haline gelir. Perovskitler üzerine yapılan kapsamlı araştırmalar, bileşim-yapı-özellik ilişkileri hakkında önemli bilgiler sağlar ve termoelektrik uygulamalar için yeni fazların keşfi için önemli fırsatlar sunar. Diğer oksit

termoelektrik fazları, çoğunlukla yapıları katmanlı ve termal taşıma özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olan çeşitli kobaltitleri içerir.

Oksi-kalkojenitler; Karışık anyon bileşikler potansiyel termoelektrik maddeler olarak sınırlı ilgi görmüştür. Oksit ve kalkojenit iyonlarının farklı bağlanma tercihleri, iyon ayrışmasına ve iki boyutlu yapı bloklarının oluşmasına yol açar. İyonik oksit birimleri, genellikle katı bir madde içinde hareket etme eğiliminde olmayan yüksek kütleli iyonları temsil eder. Bu durum, termal iletkenliği düşük olan bir matrisin oluşmasına katkıda bulunabilir. Öte yandan, kovalent bağlar, atomlar arasında elektronların paylaşıldığı veya çok sıkı bir şekilde bağlandığı durumları temsil eder. Bu durum, daha yüksek hareketli yarı iletkenliği destekleyen bir matrisin oluşmasına neden olabilir. Sonuç olarak, genellikle iyonik oksit birimleriyle karakterize edilen bir matris, düşük termal iletkenlik sergilerken, yüksek kovalensiteye sahip bir matris genellikle yüksek hareketli yarı iletkenlik gösterir. Bu durumda, ısı iletkenliği düşük olmasına rağmen, elektriksel özelliklerin kimyasal ikame yoluyla iyileştirilmesi için çaba sarf edilmelidir. ZT değerindeki herhangi bir artış, zaten anlamlı bir ilerlemeyi temsil etmektedir. Bugüne kadar yapılan araştırmaların çoğu, florit/antiflorit alternatif oksit/kalkojenit yapı bloklarını içeren yeni yapı türlerini keşfetmeye odaklanmıştır ve bu, temel bir kapsama sahiptir.

Skutterudites; CoSb₃'ten türetilen bu malzeme ailesi, PGEC konseptinin hayata geçirilmesini temsil eder. Skutterudit'lerin temel özelliği, zayıf bağlı konuk türlerin yerleştirilebileceği geniş bir boşluğun varlığıdır. Konuk türler, lokalize titreşim modları aracılığıyla termal iletkenlikte azalma sağlamanın yanı sıra, elektronları çerçeveye aktarır. Farklı kütle ve boyuttaki dolgu atomları farklı rezonans frekansları sergiler. Çoklu dolgu, ısı taşıyan fononları daha geniş bir enerji aralığına dağıtarak termal iletkenlikte daha da büyük azalmalara neden olur. Tek başına doldurulan malzemelerin maksimum ZT değerleri 1'i aşarken çoklu doldurma $ZT = 1.7$ sonucunu verir. Maksimum ZT değerleri 700-900 K aralığındaki sıcaklıklarda ortaya çıkma eğilimindedir, bu da malzemeleri orta ila yüksek sıcaklık aralığında enerji üretimi için aday haline getirir. Buna otomotiv sektöründeki uygulamalar da dahildir. Ancak yüksek sıcaklıklarda, antimonun oksidasyonu ve/veya süblimleşmesi meydana gelebilir ve bu da cihazın çalışma koşulları altında performansında önemli bir düşüşe yol açabilir.

Intermetalikler; Zintl fazları, nadir toprak veya alkali toprak atomu gibi elektropozitif bir tür ile elektronegatif ana grup elemanlarının karmaşık bir anyonu

arasındaki elektron transferinin tuz benzeri özellikler kazandırdığı karmaşık kristal yapılara sahiptir. Zintl fazlarının termoelektrik özelliklerinin araştırılması nispeten erken bir aşamadır. İlk sonuçlar, olağanüstü derecede düşük kafes termal iletkenliğinin, aksi takdirde düşük elektronik hareketlilikten kaynaklanacak performans sınırlamalarının üstesinden gelmek için yeterli olması nedeniyle, yüksek sıcaklıktaki malzemeler için umut verici adaylar olduklarını göstermektedir. Genellikle maksimum değerleri yüksek sıcaklıklarda (>1000 K) gözlenir. Yüksek sıcaklıklar ve uzun reaksiyon süreleri gerektiğinden sentez genellikle zordur; indüksiyonla ısıtma, ~ 2400 K'de erimiş elementlerden gerçekleştirilecek sentezi mümkün kılar. Dar faz sınırları, erişilebilir taşıyıcı konsantrasyon aralığını sınırlarken, kimyasal olarak uyumlu n ve p tipi bileşenlerin oluşturulması sorunlu olabilir [204].

Klatratlar; Bu intermetalik fazlar, kafes içine dahil edilmiş elektropozitif türler ile ana grup metal atomlarından oluşan kafes benzeri bir yapıya sahiptir. Bu açıdan, skutteruditlerle benzerlik gösterirler. Ancak, yukarıda özetlenen intermetaliklere benzeyen Zintl kavramıyla tanımlanırlar. Termoelektrik açıdan bakıldığında önemli fazlar, A_8E_{46} genel formülüne sahip 'tip I' olarak adlandırılan fazlardır; bunlar arasında toprakta daha fazla bulunan elementler olan silikon ve alüminyum içerenler yer alır. Malzemeler dar bant aralıklı yarı iletkenlerdir. A katyonları tipik olarak 2 W/mK 'in altındaki termal iletkenliklerle PGEC davranışının başka bir örneğini sunar. Hem n hem de p tipi klatratlar hazırlanabilir. Çok kristalli malzemeler için değer rakamları tipik olarak 0.7-0.9 aralığındadır; tek kristaller için daha yüksek değerlere ulaşılır. Maksimum ZT değerlerine 800-900 K'de ulaşılır, bu da onları orta ila yüksek sıcaklık aralığında enerji geri kazanımı için uygun kılar.

Yarı Heusler'lar; X, Y ve Z'nin sırasıyla bir elektropozitif element, bir geçiş serisi elementi ve bir ana grup elementi olduğu yapıdır, intermetalik yarı Heusler bileşikleri $X(YZ)$ 'deki bağlanma da Zintl bileşikleri çerçevesinde düşünülebilir. Alışılmışın dışında bir termoelektrik perspektiften bakıldığında, yarı-Heusler'ler göreceli olarak yüksek termal iletkenlikler ($3-4 \text{ W/mK}$) sergilerler ve bunlar büyük güç faktörleriyle (6 mW/mK^2 'ye kadar) telafi edilir ve bu da 700K sıcaklık aralığında yüksek ZT değerlerine yol açar. Yüksek performanslı malzemelerin çoğunluğu n tipidir, ancak p tipi davranış da gözlemlenmiştir. Termal iletkenliği azaltarak termoelektrik performansı iyileştirmenin önemli bir kapsamı bulunmaktadır. Bu, çoklu uzunluk ölçeklerinde fonon saçılımına yönelik hiyerarşik bir yaklaşımın benimsenmesini gerektirir. Yüksek sıcaklıktaki

eriyiklerin sentez sırasında faz ayrımını başlatmak için uygun bir ısıtma/soğutma profili kullanılabilir, böylece termal iletkenlik üzerinde faydalı bir etkiye sahip olan bileşimsel homojensizlikler ortaya çıkar. Rekabet eden ikili ve Heusler fazlarının varlığı, numune işlemeye hassas bir şekilde bağlı olan kompozisyon, numune homojenliği ve tekrarlanabilirliği ile termoelektrik özelliklerinde belirsizliklere neden olabilir.

Si-Ge alaşımları; Silikonun yerkabuğunda en çok bulunan ikinci element olması, silikon bazlı termoelektrik malzemelerini teknolojinin büyük ölçekli uygulaması için uygun adaylar haline getiriyor. Ancak, elementel silikonun ısı iletkenliği son derece yüksektir (148 W/m K). Silikon-germanyum alaşımları, derin uzay sondaları için radyoizotop termoelektrik jeneratörlerde kullanılır. Hem n-tipi hem de p-tipi varyantlar üretilir ve ilgili ZT değerleri sırasıyla 1,0 ve 0,7'ye ulaşabilir. Silikonun termoelektrik performansını artırmaya yönelik çabalar, termal iletkenliği azaltmak için tane boyutunu küçültme veya ikinci bir faz eklemek gibi yöntemlere odaklanmıştır. Nanoyapılandırma, ZT değerlerinde artışlara neden olabilir; örneğin, çok yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1200 K) n- ve p-tipi türevlerde ZT değerleri sırasıyla 1.3 ve 0.95'e ulaşmıştır. Ancak, yüksek sıcaklıklara ek olarak, maliyet açısından pahalı olan germanyumun kullanılması, malzeme maliyetini önemli ölçüde artırabilir ve bu da muhtemelen herhangi bir uygulamada kullanımını engelleyebilir. Bu nedenle, germanyum içeriğini azaltarak benzer performans seviyelerini koruma çabalarına odaklanmak önemlidir.

Metal silisitler; Alkali toprak silisitler, umut verici n-tipi davranış sergiler. Mg_2Si katkılıandığında ZT değerini 0.5-0.7 aralığına çıkarırken, ilgili stanit ile alaşımlama yoluyla bant mühendisliği uygulamak, 700 K'de ZT değerini 1.3'e yükseltmiştir. Alkali toprak silisitler üzerindeki temel sınırlamalardan biri, aynı sıcaklık aralığında benzer performans gösteren uyumlu bir p-tipi analogunun bulunmamasıdır, bu da malzemelerin kırılabilirliğine ek olarak üretimle ilgili sorunlara neden olabilir. Mangan silisitlerin uygun bir şekilde ana grup veya geçiş serisi elementlerle katkılanması, ZT değerini 0.4 ila 0.6 arasında zirveye çıkarmaktadır. Diğer geçiş metal silisitleri arasında incelenen renyum silisit, iyi n-tipi davranış sergilemektedir ancak maliyeti muhtemelen engelleyici olacaktır. Metal silisitler, özellikle bant mühendisliği ve nanoyapılandırma yoluyla daha fazla araştırma ve optimizasyon için olgunlaşmıştır. Tablo 1.2.'de günümüze kadar üretilmiş TE malzemeler ile ilgili geniş bir bilgi verilmektedir.

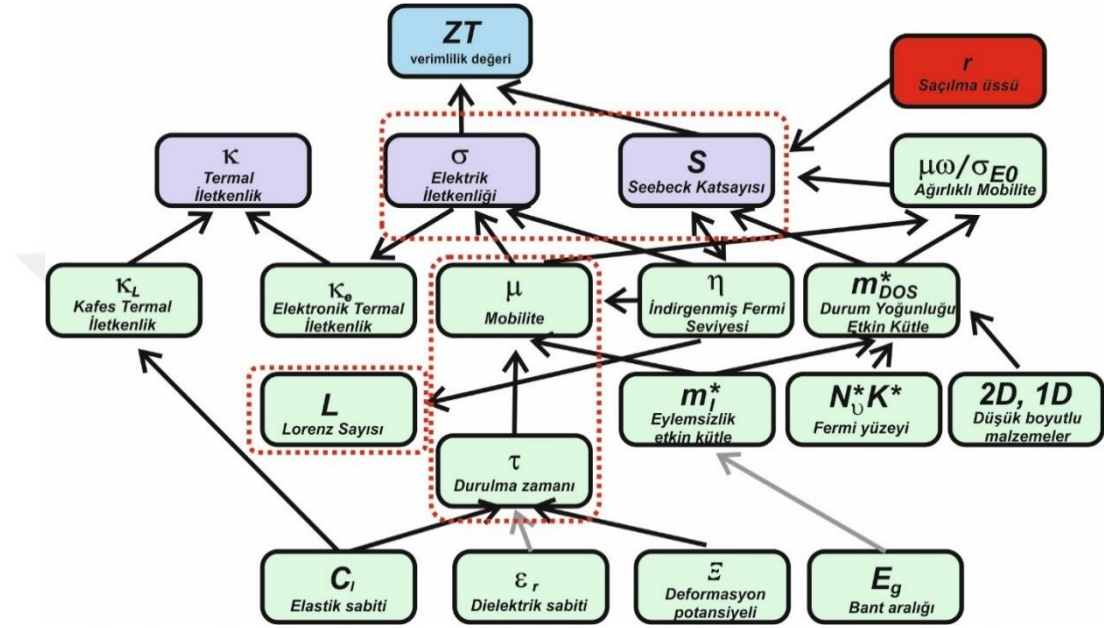
Tablo 1.2. Son teknoloji yığın termoelektrik malzemelerin özeti ($ZT_{max} \geq 1,7$) [87].

Malzeme	Tip	Sentez	ZT	Sıcaklık (K)
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	p	M+MA+SPS	1.86	320
$Cu_{1.94}Al_{0.02}Se$	p	MA+HP	2.62	1029
$CuSe+0.15\%wt$ grafen	p	MA+A	2.44	870
$AgSbTe_{1.85}Se_{0.15}$	p	M+SPS	2.1	573
$Ge_{0.95}Bi_{0.05}Te_{1.025}$	p	SSR+HP	2.4	773
$SnSe_{0.97}Br_{0.03}$	n	B	2.8	773
$Pb_{0.92}Na_{0.03}Eu_{0.03}Sn_{0.02}Te$	p	M+HP	2.51	823
$Ba_{0.3}In_{0.3}Co_4Sb_{12}+0.2\%Co$	n	M+A+SPS	1.8	850
$SnTe+CdTe$	p	M+MA+AS+HP	1.9	929
$Mg_{3.15}Mn_{0.05}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}$	n	M+SPS	1.85	723

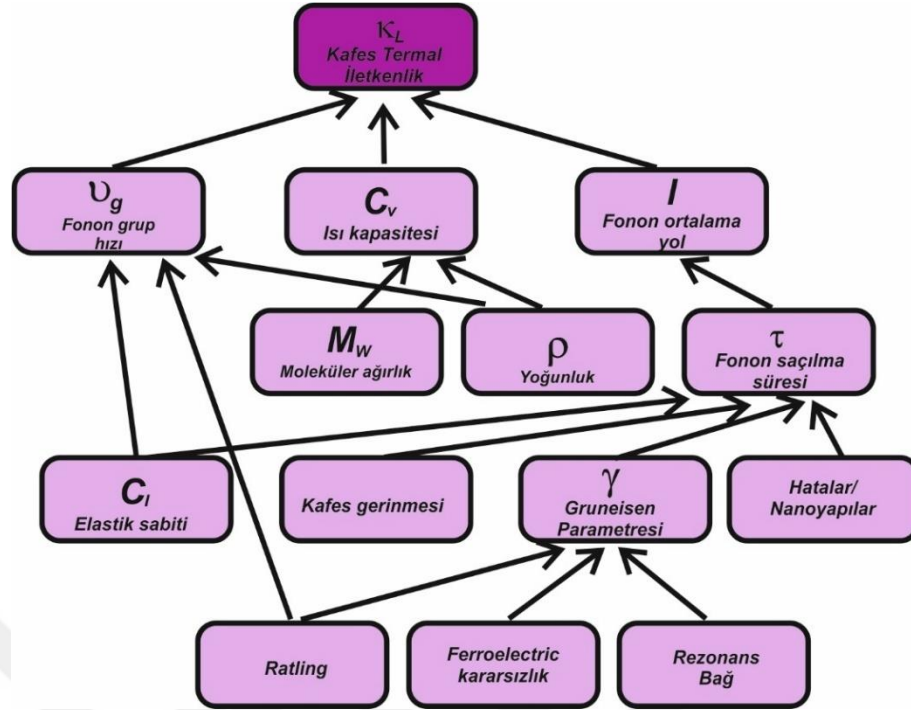
1.5. ZT'yi İyileştirme Stratejileri

TE malzemelerinin ZT değerinin optimizasyonu, denklem 1.2'de gösterildiği kadar basit değildir. ZT değerindeki değişiklikler hem elektronik hem de kafes/fonon taşıma işlemlerine bağlıdır. Bu nedenle, ZT değerini artırmak için dengeli bir yaklaşım gerekmektedir. En yüksek ZT değerine ulaşmak için Seebeck katsayısının ve elektriksel iletkenliğin maksimuma çıkarılması, aynı zamanda termal iletkenliğin minimuma indirilmesi esastır. Taşıma özellikleri (σ , S ve k), malzeme özellikleri arasında doğal bir bağlantıya sahiptir ve bu bağlantı, ZT değerini optimize etmek için dengelenmelidir. Bu bağlantılar şekil 1.7.'de ve daha açık bir şekilde şekil 1.8.'de gösterilmektedir [108,97,98,26]. σ ve κ_e pozitif korelasyona sahipken, σ ve S negatif korelasyon göstermektedir. κ_l ise göreceli olarak, yapısal simetri yoluyla bağımsızlık sergiler [99,27,139]. Bu ilişkiler ZT'yi optimize etmeyi oldukça zorlaştırmaktadır. Örneğin, yük konsantrasyonundaki (n) artış σ 'yu arttırırken S'yi azaltır [100,11,112]. n'nin (10^{19} cm^{-3} seviyesi civarında) kusur mühendisliği veya katkılama yoluyla optimizasyonu ZT değerini artırır [101,102,39]. Ancak katkı maddelerinin eklenmesiyle yük taşıyıcı hareketliliği azalır ve dolayısıyla güç faktörünün optimizasyonu bozulur [103,104,40]. Bu parametreler arasındaki bağlantı son derece zordur ve dolayısıyla daha yüksek bir ZT değeri elde etmek için malzeme özellikleri arasında bir denge olmalıdır. [105,106,41]. S'yi arttırmak için kuantum sınırlaması, elektron enerji filtrelemesi, bant yakınsaması yoluyla matris içi bant mühendisliği, bant hizalaması ve rezonans seviyesi oluşumu gibi çeşitli yöntemler kullanılır. σ 'yu iyileştirmek için, küçük miktarlarda metalik nanopartiküllerin eklenmesiyle nanokompozitler, katkı konsantrasyonlarının

optimizasyonu, modülasyon katkılanması ve kristal hizalama teknikleri kullanılabilir. Ayrıca κ 'yi bastırmak için nanoyapılanma, alaşım saçılması, anharmonik bağlar, düzensizlik, karmaşık Zintl yapılarına sahip malzemelerin seçimi veya yumuşak anharmonik fononlar gibi yöntemler kullanılabilir [107,28,181].



Şekil 1.7. zT 'yi oluşturan elektronik taşıma parametreleri arasındaki karmaşık karşılıklı bağımlılık ağını gösteren ağaç diyagramı. Kalın oklar nedensel bağımlılığı, gri ok ise belirli koşullar altındaki bağımlılığı gösterir. Kesikli kırmızı kutular, saçılma üssü r 'den etkilenen parametreleri gösterir. Çift başlı ok bire bir korelasyonu temsil eder. [108]



Şekil 1.8. Kafes termal iletkenliğini (κ_L) oluşturan termal taşıma parametreleri arasındaki karmaşık karşılıklı bağımlılık ağını gösteren ağaç diyagramı[108]

Zt değerindeki maksimumu elde etmek için, σ , S ve κ için belirtilen stratejiler aşağıda açıklanmaktadır;

Seebeck katsayısını artırma stratejileri; Makroskobik düzeyde Seebeck katsayısı basitçe birim sıcaklık farkı başına üretilen voltaj olarak tanımlanır. Mikroskobik olarak Seebeck'in fiziksel tanımı, birim yük taşıyıcı başına taşınan entropidir. Deneysel olarak, termal gradyanın varlığında, malzemenin daha yüksek sıcaklığa sahip tarafı, yük taşıyıcılarının daha yüksek ortalama termal hızına sahip olacaktır. Bu yüksek hızlı taşıyıcılar, yükü (entropi) kendileriyle birlikte taşıyarak daha düşük sıcaklığa sahip tarafa yayılacaktır. Ayrıca Seebeck katsayısının işaretinin, Hall etkisi ölçümlerine kıyasla n-tipi ve p-tipi malzemeyi belirlemek için daha güvenilir bir ölçüm olduğuda bilinmektedir [109]. Matematiksel olarak Seebeck katsayısı Bethe-Sommerfeld açılımı ile tanımlanabilir [110,114-146]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3 e} (k_B T) \left[\frac{1}{n(E)} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right] \quad (1.5)$$

Başka bir deyişle Seebeck katsayısı hem Fermi düzeyindeki durum yoğunluğunun hem de enerjiye bağlı hareketliliğin simetri kırılmasına bağlıdır. Bu etkilere ek olarak fonon sürüklemesinin de düşük sıcaklıklarda Seebeck katsayısına katkıda bulunduğu

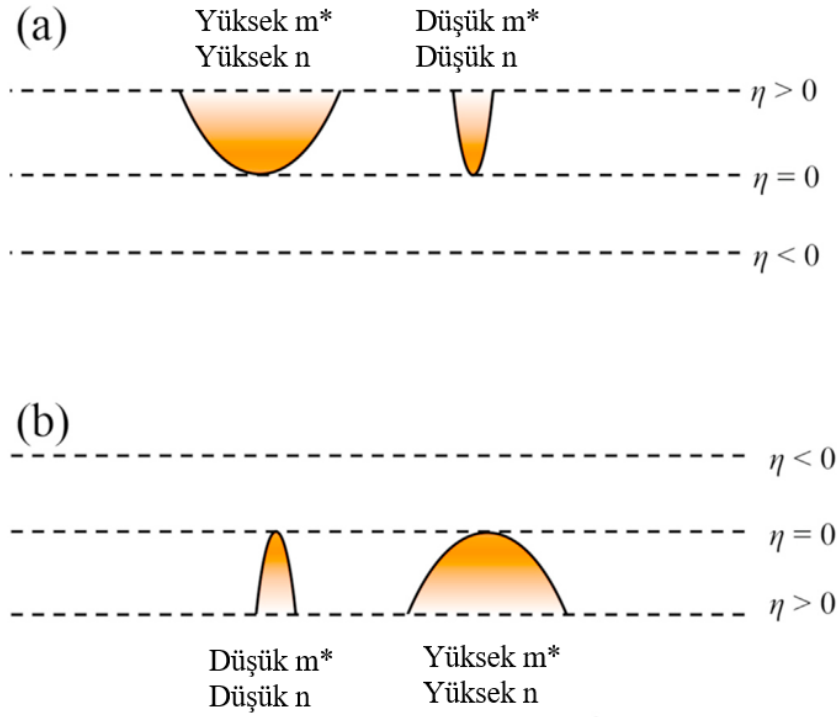
yaygın olarak rapor edilmiştir [111,112,42]. Bugüne kadar Seebeck katsayılarını oda sıcaklığı ve üzerinde artırmaya yönelik stratejiler esas olarak denklemin ilk terimi olan $dn(E)/dE$ (yani durumların yoğunluğunun eğimi ve enerji) yoluyla olmuştur. Bu, bant yakınsaması veya rezonans katkılama yoluyla elde edilebilir. Ek olarak, denklemin ikinci terimi olan $d\mu(E)/dE$, saçılma üssü r 'de kendini gösteren enerji filtrelemeyle yakından ilişkilidir. Son olarak, düşük boyutlu malzemelerdeki boyut etkilerinin, durumların yoğunluğunda bu tür bir simetri kırılmasına yol açtığı bilinmektedir. Bu konu, Jun Mao ve diğerlerinin hazırladığı kapsamlı bir inceleme makalesinde detaylı olarak açıklanmıştır [113,43].

İndirgenmiş Fermi seviyesi η , Seebeck katsayısı ile birebir korelasyona sahip boyutsuz bir niceliktir. Bu parametre, Fermi seviyesinin elektronik bantlara göre konumunu ölçmek için kullanılabilir. Şekil 1.9.'da gösterildiği gibi, >0 , 0 ve <0 η , sırasıyla bant içindeki, bant kenarında ve bant aralığındaki Fermi seviyesini temsil eder. S ve η arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[\eta - \frac{(r+\frac{D}{2}+1)F_{r+(D/2)}(\eta)}{(r+\frac{D}{2})F_{r+(D/2)-1}(\eta)} \right] \quad (1.6)$$

burada r saçılma üssünü, D ise boyutluluğu temsil eder. Yığın malzemeler için $D=3$, iki boyutlu malzemeler için $D=2$ ve nanoteller için $D=1$ olarak kabul edilir [114,31,32,192] .

Tablo 1.3.'te gösterildiği gibi, belirli bir taşıyıcı saçılma üssü r ve boyutsallık D , S ve η 'nin birbirinin yerine geçebileceği ve diğer faktörlerden etkilenmediği, optimum değerleri sabit olduğu açıktır. İndirgenmiş Fermi seviyesi η , Seebeck geliştirmelerine (yani bant yakınsaması, rezonans katkılama veya enerji filtreleme) sahip bileşiklerin taşıyıcı konsantrasyonu optimizasyonundadır. Bu malzemelerdeki optimum güç faktörü, taşıyıcı konsantrasyonunun η 'nin optimum değere yakın olacağı şekilde ayarlanmasıyla elde edilebilir. [115,37,44]. Bu tür bir bulgu, ek katkı maddeleri eklemekten elektronik taşıma davranışlarını ayarlamanın geleneksel olmayan bir yolunu temsil etmektedir.



Şekil 1.9. (a) İletim bandı için indirgenmiş fermi seviyesi. (b) Değerlik bandı için indirgenmiş fermi seviyesi [116].

Tablo 1.3. Optimum Seebeck katsayısının ve optimum indirgenmiş fermi seviyesinin farklı r ve D değerleri [116].

D	$r=-0.5$	$r=0$	$r=0.5$	$r=1.5$
3	$\eta = 0.67$; $S=167$	$\eta = 2.47$; $S=130$	Limit yok	Limit yok
2	$\eta = -0.37$; $S=187$	$\eta = 0.67$; $S=167$	$\eta = 2.47$; $S=130$	Limit yok
1	$\eta = -1.14$; $S=197$	$\eta = -0.37$; $S=187$	$\eta = 0.67$; $S=167$	Limit yok

Diğer bir Seebeck katsayısı geliştirme yöntemi ise bant yakınsamasıdır. Termoelektrik özelliklerin geliştirilmesi için bant yakınsamasına dair ilk kapsamlı raporlardan biri, 2011 yılında Snyder grubu tarafından yayımlanmıştır [117,120,121]. Bant yakınsamasını anlamak için elektronik bant yapısını anlamak önemlidir. Elektronik bant yapısı, enerjiye karşı momentumu (karşılıklı uzay) veya yük taşıyıcılarını tanımlar; bu, bant diyagramı (enerjiye karşı gerçek uzay) ile karıştırılmamalıdır. Bant aralıkları (doğrudan ve dolaylı), etkin kütleler ve bant yakınsaması gibi yararlı elektronik aktarım bilgilerini içerir. Şekil 1.10. yüksek performanslı p-tipi termoelektrik bileşiklerden biri olan GeTe'nin elektronik bant yapısını açıklamaktadır. GeTe'nin değerlik bandı, enerji açısından birbirine çok yakın olan S ve L bantlarından oluşur ve bu, S ve L bant yakınsaması olarak tanımlanabilir. Bant yakınsamasının kesin bir tanımı olmasa da

değerlik bandı maksimumları ile ikinci değerlik bandı maksimumları arasındaki $<0,10$ eV'lik bir enerji kayması, bant yakınsaması olarak kabul edilir. Karşılaştırma için, oda sıcaklığındaki termal enerji yaklaşık 0,03 eV'dir ve bu, 0,10 eV civarında 3 kBT'lik anlamlı istatistiksel enerji dağılımı sağlar. Şekil 1.10a'nın x eksen, Şekil 1.10b'de gösterilen FCC için Brillouin bölgesindeki farklı simetri noktalarına (k-noktaları) haritalanabilecek momentum uzayını temsil eder. Brillouin bölgesinin merkezi G noktası olarak tanımlanır. FCC örgüsünde en çok öne çıkan üç bandın D, L ve S bantları olduğu dikkat çekmektedir. D bandı G ve X arasında yer alırken S bandı G ve K yüksek simetri noktaları arasında yer alır. Bu iki bandın bant maksimumlarının yüksek simetri noktalarında bulunmadığı, dolayısıyla Fermi yüzeylerinin Şekil 1.10c'de gösterildiği gibi tam oval olduğu açıktır [187]. Öte yandan, L bandının maksimumu, G ve U arasındaki L noktasında yer alır, bu nedenle Fermi yüzeyi, Şekil 1.10c'de gösterildiği gibi yarı ovaldır. Sonuç olarak, L bandı 8 simetri noktasına sahip olmasına rağmen bant çokluğu (N_v) yalnızca 4'tür. Bu, sırasıyla N_v 'si 6 ve 12 olan D ve S bantlarıyla karşılaştırıldığında en düşük değerdir. Her bir bandın taşıma özelliklerini ölçmek için ve aynı zamanda bütünsel olarak, eylemsizlik etkin kütlesi (m^*_l), bant etkin kütlesi (m^*_b) ve durum etkin kütlelerinin yoğunluğu (m^*_{DOS}) gibi birkaç ölçüm vardır, aşağıdaki denklem seti aracılığıyla gösterilebilir:

$$m^*_l = 3 \left(\frac{1}{m^*_x} + \frac{1}{m^*_y} + \frac{1}{m^*_z} \right)^{-1} \quad (1.7)$$

$$m^*_b = (m^*_x + m^*_y + m^*_z)^{1/3} \quad (1.8)$$

$$m^*_b = K^{2/3} m^*_l \quad (1.9)$$

$$m^*_{DOS} = N_v^{2/3} m^*_b \quad (1.10)$$

$$m^*_{DOS} = N_v^{2/3} K^{2/3} m^*_l \quad (1.11)$$

K^* etkili anizotropi faktörünü temsil ederken, m^*_x , m^*_y ve m^*_z farklı yönlerdeki etkin kütleyi temsil eder. N_v ve K^* birlikte, Gibbs ve diğerleri tarafından türetilen bir terim olan Fermi yüzey karmaşıklık faktörünü temsil eder [118,122,123,211]. Bant yakınsamasının durumların taşıyıcı yoğunluğu üzerindeki etkisi Şekil 1.10d'de gösterilmektedir. İki bant enerji seviyesi birbirine yakın yerleştirildiğinde, bant çokluğu artar ve dolayısıyla durum yoğunluğu artar. Durumların etkin kütlelerinin yoğunluğu (m^*_{DOS}), belirli bir Fermi seviyesindeki durumların yoğunluğunu ölçmek için

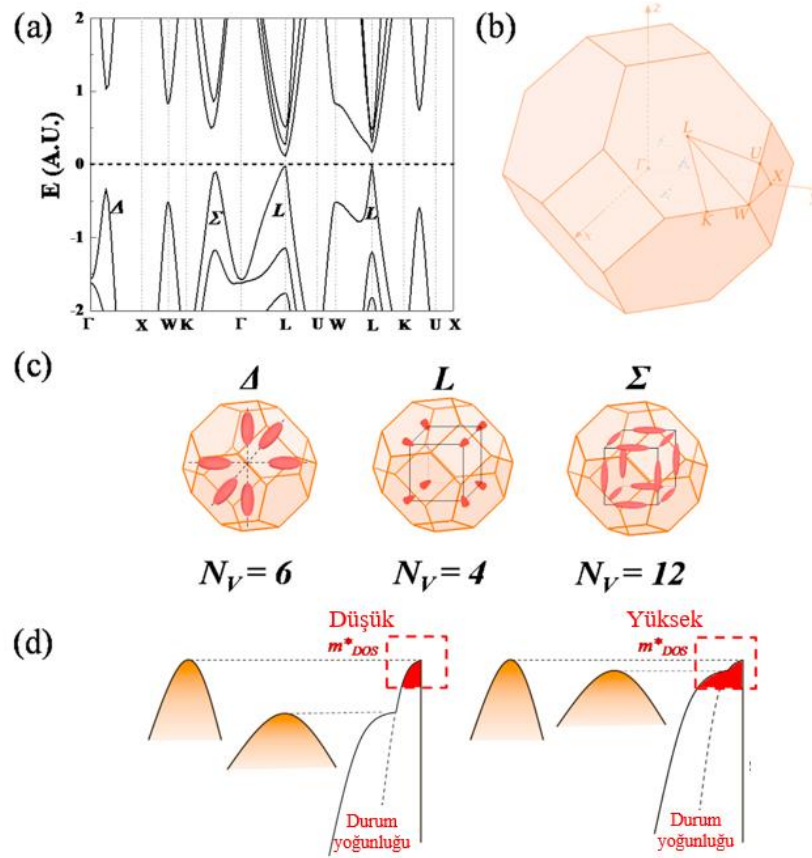
kullanılabilir. Daha yüksek m_{DOS}^* , enerji seviyesi başına daha fazla durum ve dolayısıyla daha yüksek Seebeck katsayısı anlamına gelir. m_{DOS}^* ve S arasındaki basit bir ilişki Mott formülüyle ifade edilebilir:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_{DOS}^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.12)$$

$$\mu_w = \mu_0 m_{DOS}^{*3/2} \quad (1.13)$$

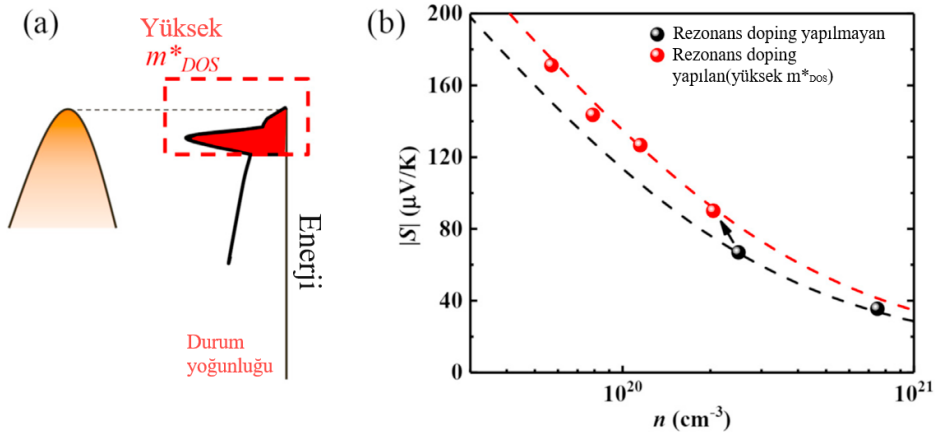
$$\sigma_{E_0} = \frac{8\pi e (2m_e k_B T)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} \mu_w \quad (1.14)$$

Temel olarak hem μ_w hem de σ_{E_0} , hem S 'yi hem de σ 'yi kapsayan içsel bir elektronik aktarım kalitesini temsil eder. Taşıyıcı konsantrasyonundan (n) bağımsızdır ve bu nedenle belirli bir sıcaklıkta maksimum güç faktörü için güvenilir bir temsili olarak kullanılabilir. [119,124-126]. Ağırlıklı hareketlilik ile Hall hareketliliği arasında bazı benzetmeler yapılabilir. Hall hareketliliği, direnç ve Hall ölçümlerinin birleşiminden elde edilirken, ağırlıklı hareketlilik, direnç ve Seebeck ölçümlerinden elde edilir. Aslında, Hall etkisi ölçümlerinin nispeten daha az önemsiz doğası nedeniyle, ağırlıklı hareketlilik, termoelektriklerin elektronik taşıma özelliklerini ölçmek için daha güvenilir bir ölçümdür. Ek olarak, ağırlıklı hareketlilik, organikler veya hibritler gibi düşük iletkenliğe/Hall hareketliliğine sahip numunelerde nispeten kolaylıkla ölçülebilir. Son olarak, Hall hareketliliği, numunedeki manyetik yabancı maddelerin varlığındaki hatalardan da daha hassastır.



Şekil 1.10. (a) GeTe'nin elektronik bant yapısı (b) FCC (yüz merkezli kübik) kafesin Brillouin bölgesi. (c) Taşıyıcı durumların konumunu ve bant çokluğunu N_v gösteren FCC kafesindeki farklı bantların (D, L ve S) Fermi yüzeyi. (d) Bant yakınsamasının, durum etkin kütlelerinin (m^*_{DOS}) artan yoğunluğunun etkisi, (elektriksel iletkenlikten ödün vermeden Seebeck katsayısının artırılmasıyla sonuçlanır) [120,121].

Diğer Seebeck katsayısı gelişimi rezonans dopingdir. Rezonans doping ile ilgili çığır açan makalelerden biri 2008 yılında Heremans ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [136]. O zamandan bu yana, n-tipi PbSe'de Al, p-tipi Bi₂Te₃'te Sn ve p-tipi SnTe ve GeTe'de In gibi çeşitli sistemlerde birçok rezonans katkı maddesi rapor edilmiştir [137,138,139,127,128]. Rezonans seviyesi, rezonans katkı maddesinin enerji durumlarının bant aralığı yerine bant içinde yer alması nedeniyle olağan katkılama durumlarından farklıdır. Bu yeni enerji durumları, malzeme içindeki mevcut durum yoğunluğunun bozulmasına neden olur. Katkı durumları, Fermi seviyesinin olduğu bant kenarına yakın olduğunda, rezonans seviyesi, Şekil 1.11a'da ve Pisarenko grafiğinde Şekil 1.11b'de gösterildiği gibi Seebeck'in güçlendirilmesinde yararlı olur. Rezonans durumlarının sonucu bant etkin kütlelerinin (m^*_b) artmasıdır, bu da daha yüksek durum etkin kütlesi (m^*_{DOS}) yoğunluğuyla sonuçlanır.



Şekil 1.11. (a) artan durum yoğunluğu üzerinde rezonans katkı etkisi. (b) belirli bir taşıyıcı konsantrasyonu için Seebeck katsayısının artırılması [140].

Son olarak Sebeck katsayısı geliştirmenin diğer yolu enerji filtrelemesidir. Enerji filtrelemenin termoelektrik performansı arttırmadaki rolü ilk olarak 1970'li yılların başlarında PbTe'de gözlemlenmiştir [141,129-132]. Deneysel olarak, enerji filtrelemenin ardındaki fikir, taşıyıcı enerjinin simetrisinin kırılmasında yatmaktadır. Fermi seviyesinden daha düşük ve daha yüksek enerjiye sahip taşıyıcıların toplam Seebeck katsayısına ters yönde katkıda bulunmasının doğası nedeniyle, daha düşük enerji taşıyıcılarını seçici olarak bloke edecek potansiyel engellerin varlığı, elektriksel iletkenlikten sadece biraz ödün verirken Seebeck katsayısı için faydalı olabilir. Matematiksel olarak enerji filtreleme, denklem 1.5'in ikinci terimi olan $d\mu(E)/dE$ 'de açıklanmaktadır. Enerji filtrelemenin daha titiz bir matematiksel uygulaması ve türetilmesi, Dario Narducci ve arkadaşlarının makalesinde bulunabilir. [142,38,45]. Deneysel olarak, büyük bir enerjiye bağımlı hareketlilik ile ilişkilendirilen gelişmiş Seebeck katsayısı, Hongyao Xie ve ekibinin çalışmasında rapor edilmiştir [143,46].

Elektrik iletkenliğini artırma stratejileri; Seebeck katsayısını arttırmak gibi, taşıyıcı hareketliliğini bağımsız olarak geliştirmek için taşıyıcı konsantrasyonunu değiştirmeden veya Fermi seviyesini düşürmeden birkaç güvenilir strateji bulunmaktadır. Bu stratejiler genel olarak eylemsiz etkin kütlenin ayarlanması, deformasyon potansiyelinin ayarlanması, taşıyıcı saçılımının ayarlanması ve hatta bazı durumlarda dielektrik sabitinin, elastik sabitin veya bant aralıklarının ayarlanması şeklinde kategorize edilebilir [51,53].

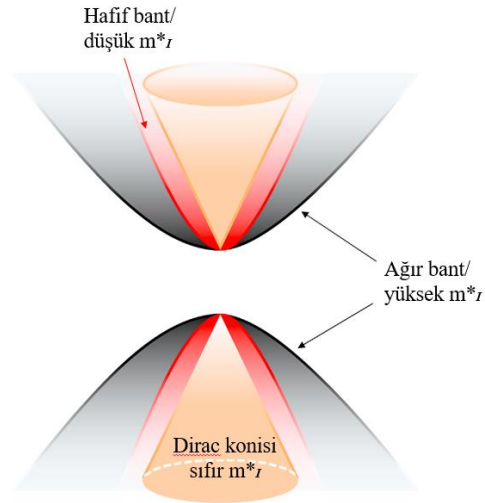
Düşük boyutlu malzemelerde alaşımlama veya gerinim mühendisliği kullanılarak, eylemsiz etkin kütle, aşağıdaki ilişki nedeniyle taşıyıcı hareketliliğini ayarlamak için kullanılabilir:

$$\mu = \frac{e\tau}{m_l^*} \quad (1.15)$$

Yukarıdaki denklemden, düşük eylemsiz etkili kütlelerin daha yüksek mobiliteleri desteklediği ve bunun da daha yüksek güç faktörüne yol açtığı açıktır. Bu aynı zamanda sıfır eylemsiz etkin kütleyle sahip Dirac bandına sahip olan grafende neden ultra yüksek hareketliliğin gözlemlenebildiğini de açıklamaktadır [144,145,146]. Matematiksel olarak eylemsiz etkin kütle, elektronik taşınmayı sağlayan bant yapısının ters eğriliği alınarak hesaplanabilir. Şekil 1.12'de gösterildiği gibi, keskin bir eğrilik küçük m^*_l 'ye yol açar ve bunun tersi de geçerlidir. Düşük bant aralığına sahip malzemelerin özel durumunda, valans ve iletim bandı arasındaki etkileşim, genellikle Kane bandı olarak tanımlanan parabolik olmayan bir yapıya sahiptir. Kane bant modelinde m^*_l aslında Kane dispersiyonu $E(k)$ aracılığıyla bant aralığının (E_g) bir fonksiyonudur [147,65,66] :

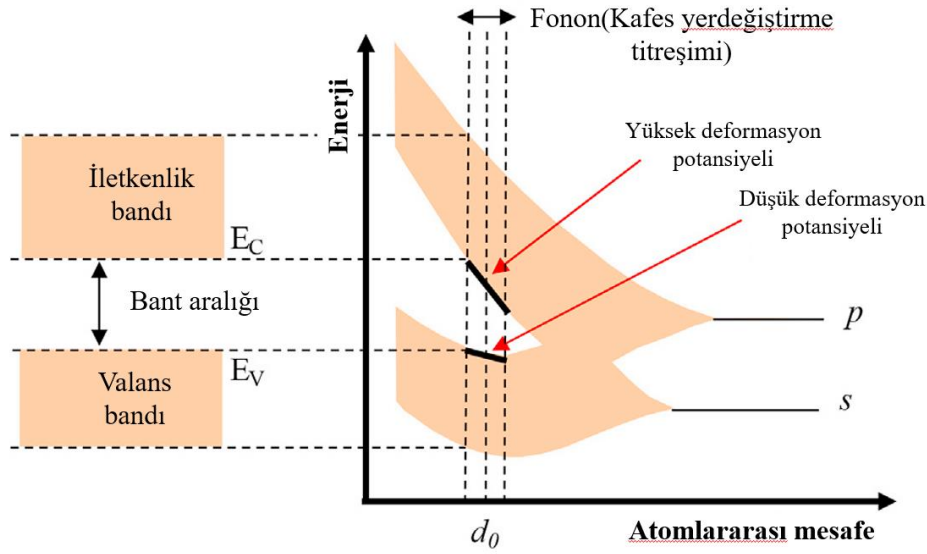
$$\frac{\hbar k^2}{2m_l^*} = E \left(1 + \frac{E}{E_g} \right) \quad (1.16)$$

Yukarıdaki denklemden, bant aralığı küçüldükçe eylemsizlik etkin kütlelerinin de buna bağlı olarak azaldığı açıktır. Sonuç olarak bu, birçok yüksek performanslı termoelektrik malzemenin neden düşük bant aralığına sahip olduğunu kısmen açıklayabilir (her ne kadar tek sebep bu olmasa da) [148,151,152]. Son olarak, düşük m^*_l 'nin her zaman yüksek performansla sonuçlanmadığını veya bunun tersinin de geçerli olduğunu belirtmekte fayda var. Aslında bazı Half-Heusler'de ağır bandın güç faktörü açısından faydalı olduğu rapor edilmiştir [149,73,74]. Öte yandan, Boris Kozinsky grubunun Half-heusler bileşikleri üzerine yaptığı çalışma, yüksek performanslı termoelektrikler için bir tarama aracı olarak düşük eylemsiz etkili kütlelerin faydasına işaret etmektedir [150,76,78].



Şekil 1.12. Normal banttaki düşük ve yüksek etkin kütleler ile Dirac bandındaki sıfır etkin kütle [48].

Deformasyon potansiyeli (elektron-fonon etkileşimi) ve elastik sabiti; Deneysel olarak deformasyon potansiyeli, fonon titreşiminin neden olduğu kafes yer değiştirmesi üzerine bant enerjisindeki değişiklik olarak tanımlanabilir. Şekil 1.13. deformasyon potansiyelinin basit bir açıklamasını göstermektedir. Geleneksel olarak, bir malzemedeki farklı yörüngeler arasındaki hibridizasyon atomlar arası mesafenin bir fonksiyonudur. Sonlu bir sıcaklıkta, fonon titreşimi, bu atomlar arası aralığın ortalama bir değer etrafında dalgalandığı anlamına gelecektir. Sonuç olarak, bu fonon titreşimleri nedeniyle karşılık gelen elektronik enerji durumları da belirli bir değer etrafında dalgalanır. Bu özel örnekte, değerlik bandı kenarının enerjisi, iletim bandıyla karşılaştırıldığında nispeten yumuşak eğimden de anlaşılacağı üzere, bu tür fonon titreşimlerine karşı daha az hassastır. Bu durumda değerlik bandının daha düşük bir deformasyon potansiyeline sahip olduğu çıkarılabilir. Bu nedenle, deformasyon potansiyeli terimi sıklıkla elektron-fonon eşleşmesi olarak birbirinin yerine kullanılır. Düşük deformasyon potansiyeli, zayıf elektron-fonon bağlantısı anlamına gelir (termoelektrik için iyidir) ve bunun tersi de geçerlidir [193-195,77,79].



Şekil 1.13. Bant enerjisi bölünmesinin atomlar arası mesafesi [48].

Şekil 1.13. için basit bir şekilde konuşursak, deformasyon potansiyelinin eylemsiz etkin kütle ile ters orantılı olabileceği de görülmektedir. Deneysel olarak, deformasyon potansiyeli değerlerinin çoğu, diğer elektronik taşıma parametreleri ve belirli varsayımlar kullanılarak bağlantı parçalarına dayalı olarak çıkarılır [151,152,84]. Matematiksel olarak deformasyon potansiyeli (Ξ), denklemdeki taşıyıcı hareketliliğiyle şu şekilde ilişkilidir:

$$\mu_w \approx \frac{c_l}{m_l^* \Xi^2} \quad (1.17)$$

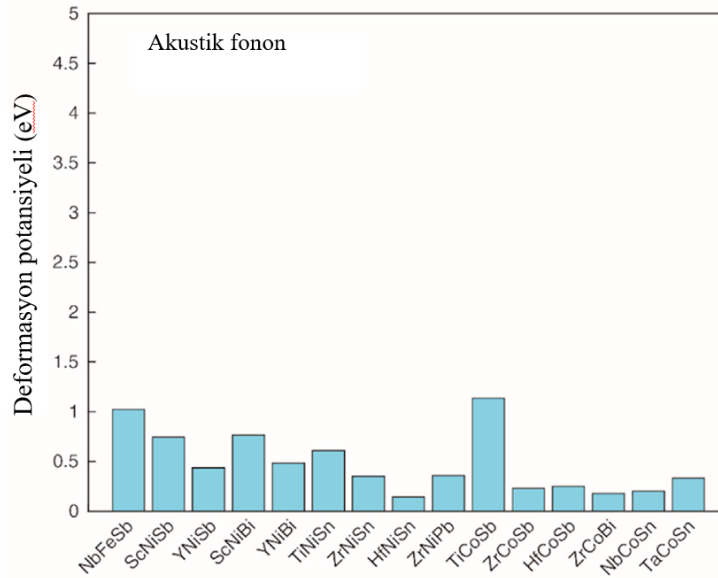
$$\mu = \mu_0 \eta^r \quad (1.18)$$

Burada C_l boyuna elastik sabitidir. Yukarıdaki denklemlerden, düşük deformasyon potansiyelinin, η ve r 'nin tüm değerleri için μ 'yi artıran içsel hareketliliğin (μ_0) artırılmasına büyük ölçüde katkıda bulunduğu açıktır. Bu durumda elastik sabitin artırılmasının hareketliliği artırdığı, ancak bunu yapmanın aynı zamanda ses hızını (grup hızı) da artıracığı ve bunun da termal iletkenliğin artmasına yol açacağı da dikkate değerdir. Bu nedenle, termoelektriklerde elastik sabiti ayarlamamanın, mekanik sağlamlığı arttırmak dışında pek bir faydasının olmadığı genel olarak kabul edilir. μ ve μ_0 'a ek olarak τ ve τ_0 da benzer ilişkiye sahiptir:

$$\tau_0 \approx \frac{c_l}{\Xi^2} \quad (1.19)$$

$$\tau = \tau_0 \eta^r \quad (1.20)$$

Düşük deformasyon potansiyelinin faydasına ilişkin en titiz açıklamalardan birinin Jiawei Zhou ve arkadaşlarının çalışmasında sunulduğunu belirtebiliriz [153,89,90]. Bu çalışmada yazarlar, Half-heusler yapısındaki bağlanmamış yörüngelerin akustik deformasyon potansiyelini azaltmadaki rolünü açıklamak için EPI (elektron-fonon etkileşimi) analizinden yararlanmışlardır. Bu analiz, ultra yüksek hareketliliğe yol açtığı ve ayrıca Half-heusler yapısındaki genel olarak yüksek güç faktörünü açıklamıştır. Şekil 1.14, birçok Half-heusler bileşiğindeki son derece düşük akustik deformasyon potansiyelini göstermektedir; bu değer, diğer birçok bileşiğe kıyasla en az bir büyüklük daha düşüktür. Son olarak, deformasyon potansiyelinin doğrudan deneysel ölçümü, tek kristalde femtosaniye lazer kullanılarak gerçekleştirilebilir; bunun bir örneği $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kristalidir [154].



Şekil 1.14. Yaygın Half-heusler bileşikler sınıfında gözlemlenen son derece düşük akustik deformasyon potansiyeli [155].

Taşıyıcı saçılmasının ayarlanması; Daha önce tartışıldığı gibi, enerji filtrelemenin varlığı Boltzmann taşıma denklemindeki saçılma üssü r 'yi etkiler. Benzer şekilde, farklı saçılma mekanizmalarının farklı r değerlerine yol açtığı kabul edilmektedir. Örneğin, bulk malzemelerde, akustik fononun hâkim olduğu saçılma genellikle $r = 0,5$ ile ilişkilendirilirken, iyonize safsızlık saçılması $r = 1,5$ ile ilişkilendirilebilir. Düşük boyutlu malzemeler dışında diğer saçılma mekanizmaları genellikle bu değerler arasında r 'ye sahiptir [156,94,97]. Çeşitli saçılma mekanizmalarının ayrıntılı teorik incelemesi Lundstrom'un kitabında bulunabilir [157,95,98,101]. Deneysel olarak, saçılma

mekanizmaları katkı maddelerinin dikkatli seçimiyle ayarlanabilir. Jun Mao ve diğerleri karışık saçılma mekanizmaları elde etmek için n-tipi Mg_3Sb_2 bazlı bileşikteki Mg bölgesinde Fe, Co, Hf ve Ta kullanan bir dizi katkı maddesi kullanarak bir çalışma gerçekleştirdi. Mg alanındaki Co katkısının, düşük sıcaklıkta iyonize safsızlık saçılımını söndürmede en etkili yöntem olduğu, bu sistemde çok daha yüksek bir hareketliliğe ve buna karşılık gelen 1.7'lik yüksek ZT'ye yol açtığı bulunmuştur [158,159].

Akustik ve iyonize yabancı maddelerin saçılımına ek olarak, piezoelektrik saçılma, optik fonon saçılımı, polar optik fonon saçılımı, Coulomb saçılımı ve aralıklı saçılma gibi diğer mekanizmalar da bulunmaktadır. Bu içsel saçılma mekanizmalarına ek olarak, tane sınırları saçılması ve alaşım saçılması da özellikle çok kristalli malzemelerde yaygındır. Fiziksel olarak, farklı saçılma mekanizmaları esas olarak taşıyıcı hareketliliğinin sıcaklık ve enerjiye (taşıyıcı konsantrasyonu) bağımlılığında ortaya çıkar. Akustik fonon (AP), iyonize safsızlık (II), Alaşım (AL) ve tane sınırları (GB) gibi bazı yaygın saçılma mekanizmalarının sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki gibidir:

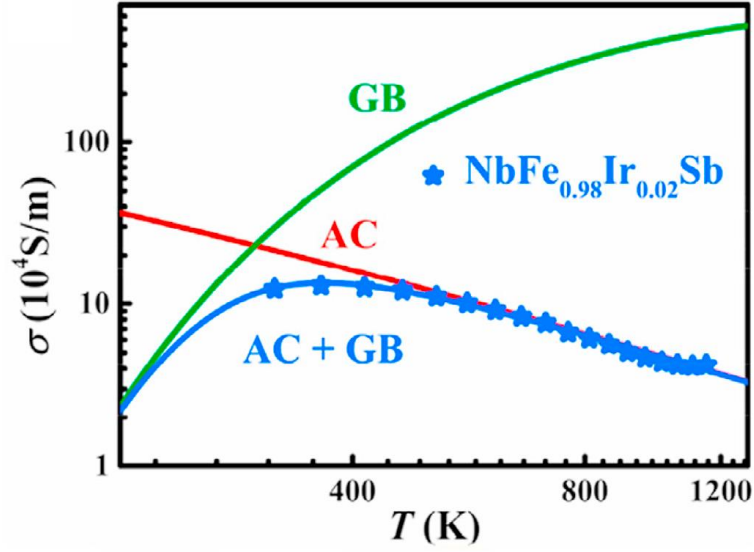
$$\mu_{AP} \approx T^{-3/2} \eta^{-1/2} \quad (1.21)$$

$$\mu_{II} \approx T^{3/2} \eta^{3/2} \quad (1.22)$$

$$\mu_{AL} \approx T^{-1/2} \eta^{-1/2} \quad (1.23)$$

$$\mu_{GB} \approx T^{-\frac{1}{2}} \exp(-CT^{-\frac{1}{2}}) \quad (1.24)$$

Aslında, J. J. Kuo ve arkadaşlarının titiz çalışmaları sayesinde tane sınırları saçılımı son zamanlarda termoelektrik topluluklar arasında popülerlik kazanmıştır. Karışık akustik fonon ve iyonize safsızlık saçılımının olduğu bir sistemde, Mattheissen kuralının bu iki saçılma mekanizması arasındaki sıcaklığa bağlı keskin geçişle yeterince bağdaşmadığını öne sürerler [160,102,103].

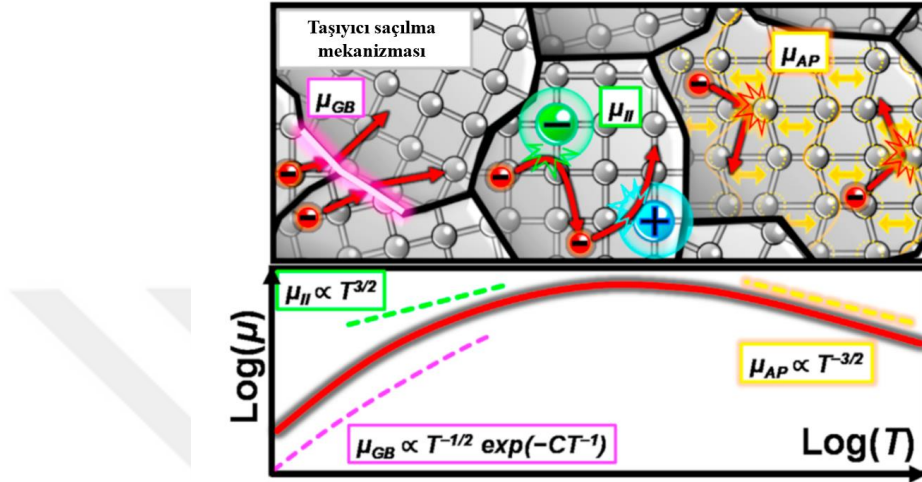


Şekil 1.15. $NbFe_{0.98}Ir_{0.02}Sb$ numunesinin elektrik iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı [161].

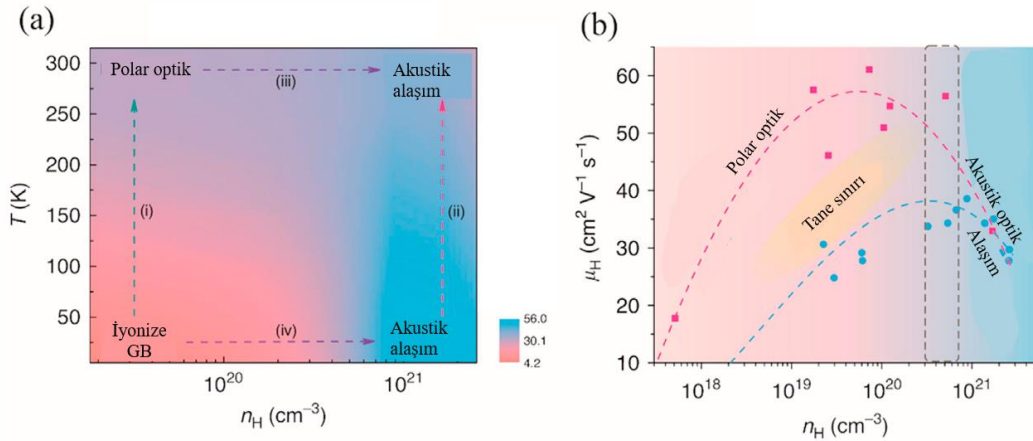
Son dönemde, Qingyong ve ekibinin kapsamlı bir çalışması neticesinde, $ZrNiSn$ temelli Half-heusler malzemelerinin taşıyıcı saçılma faz diyagramının oluşturulması konusunda detaylı bir rapor sunuldu. Kafes termal iletkenliği üzerinde ihmal edilebilir etkiye sahipken, iyonize safsızlıklara, tane sınırına ve polar optik fonon saçılımına yönelik tarama etkilerini seçici olarak arttırmak için kimyasal katkılamanın dikkatlice seçilebileceği bulunmuştur [162]. Şekil 1.15'te gösterildiği gibi, önemli bir gözlem, hafif katkılı bir bileşikte (örneğin, $NbFe_{0.95}Ti_{0.05}Sb$), tane sınırlarının eklenmesinin hareketliliği büyük ölçüde azalttığıdır. Bu nedenle, kafes termal iletkenliğini azaltmada tane sınırlarının faydası, azalan hareketliliğin maliyetinden daha ağır basmakta ve bu da performansın düşmesine neden olmaktadır. Öte yandan, yoğun katkılı $NbFe_{0.8}Ti_{0.2}Sb$ bileşiğinde tane sınırları saçılımı etkili bir şekilde kontrol edilir; bu durum mobilitede ihmal edilebilir bir azalmaya neden olurken aynı zamanda azaltılmış kafes termal iletkenliği avantajına sahiptir. Bu da genel performans artışlarına yol açar [161].

Tane sınırı saçılımına ek olarak, manyetik katkıların termoelektrik özellikleri geliştirme çalışmalarında sıkça dikkate alındığı belirtilmiştir. Bu tür manyetik katkıların eklenmesinin, referansta bildirilen saçılma parametresi r 'yi değiştirdiğini gözlemlemek de oldukça ilginçtir [163,170-175]. Son fakat bir o kadar da önemli olarak, tane sınırı saçılımını dikkate almanın kapsayıcı etkisi, diğer taşıma parametrelerinin fazla/eksik tahmin edilmesi üzerinde derin bir sonuç doğurabilir. Örneğin, bazı çok kristalli malzemelerde, tane sınırı saçılımı hesaba katılmadan, kafes termal iletkenliği κ_l fazla tahmin edilebilir. Bu etkiyi araştırmanın ustaca bir yolu, κ_l 'yi ağırlıklı hareketlilik μ_w 'a

karşı grafiğini çizmektir [164,169]. Son olarak, termoelektriklerde yaygın olarak görülen saçılma mekanizmaları arasında, Şekil 1.16'da temsil edilen akustik fonon saçılması (diğer saçılma mekanizmalarının olmadığı durumda hareketliliğin üst sınırını temsil eder), iyonize yabancı maddelerin etkisi ve tane sınırları saçılması bulunmaktadır.



Şekil 1.16. Termoelektriklerdeki elektronik taşıyıcılar için yaygın olarak gözlemlenen çeşitli saçılma mekanizmalarının gösterimi [48].



Şekil 1.17. (a) Sıcaklığa ve taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı saçılma faz diyagramı. Sıcaklık ve taşıyıcı konsantrasyonu. (b) Tekli ve çok kristalli veriler için 300 K'deki taşıyıcı konsantrasyonu verilerinin bir fonksiyonu olarak hareketlilik. [165].

Isıl iletkenlik katsayısını düşürme stratejileri; Termoelektrik araştırmalarında, σ değerinde ciddi bir düşüş olmadan ısıl iletkenliği azaltan teknikler, hala zorlu bir konu olmaya devam etmektedir. Bahsedilen tüm yaklaşımlardaki sınırlamalara rağmen, yüksek sıcaklıklarda harmonik olmayan fonon saçılımının baskın olduğu fonon bazlı teknikler, özellikle κ' 'yi önemli ölçüde azaltabilir [156,158,159]. Bununla birlikte, düzensizliğe

dayalı yaklaşımlar genellikle κ 'yi bastırır ancak aynı zamanda σ 'yu da önemli ölçüde düşürür [177-180]. Zhou ve ekibi, hole katkılı kalay selenit (SnSe) polikristalin termoelektrik numunelerini başarıyla sentezledi. Ayrıca, tek kristalli SnSe örnekleri için 913 K'de 2.2 ila 2.6 arasında değişen oldukça yüksek bir ZT değeri elde ettiler ve 783 K'de bu değeri ~ 3.1 olarak raporladılar [166]. Tek kristal ve polikristal durumlarında hem σ hem de S değerleri düşük olsa da daha sonraki aşamalarda, özenle saflaştırılmış reaktanların kullanımı ve kalay oksitlerin giderilmesi sayesinde κ_1 değeri büyük ölçüde ultra düşük seviyelere indirilmiş, bu da yüksek bir ZT değerine ulaşılmasını mümkün kılmıştır. Her durumda, termal iletkenliği (κ) azaltmak amacıyla, nokta kusur saçılımı, çekirdekler ve gerilmeler için dislokasyon saçılımı, sınır saçılımı ve fonon-fonon Umklapp saçılımı gibi saçılma merkezlerini dikkatlice yoğunlaştırmamız gereklidir [184,189]. Elektronik kısım (κ_e) çoğunlukla σ 'dan ve dolayısıyla n'den dolayı etkilenir ve kafes kısmı (κ_l), çeşitli fonon saçılma mekanizmaları yoluyla ortaya çıkan safsızlıklar tarafından kontrol edilir. κ_1 'yi düşürmeye yönelik yukarıdaki stratejiler, fonon saçılma oranını yoğunlaştırarak fononun ortalama serbest yolunu (MFP) kısaltmanın etkilerini ortaya koymaktadır. Doğası gereği düşük ısı iletkenliğe sahip malzemeleri aramak, azaltılmış κ_1 değeri elde etmenin alternatif bir yoludur. Genel olarak, bu tür malzemelerin mühendisliğinde düşük boyutlar, düşük fonon hızı, düşük özgül ısı ve büyük uyumsuzluk rasyonel olarak kullanılmaktadır [167,133,104].

S ve σ 'nun eşzamanlı optimizasyonunun indirgenmiş κ 'ye, özellikle kafes kısmına atfedilebileceği çok açıktır. κ mümkün olan minimum değere indirildiğinde ZT değeri önemli ölçüde artırılabilir. Wiedemann-Franz yasasına göre yük taşıyıcısının termal iletkenliği şu şekilde verilir:

$$\kappa_e = L\sigma T = Lne\mu T \quad (1.25)$$

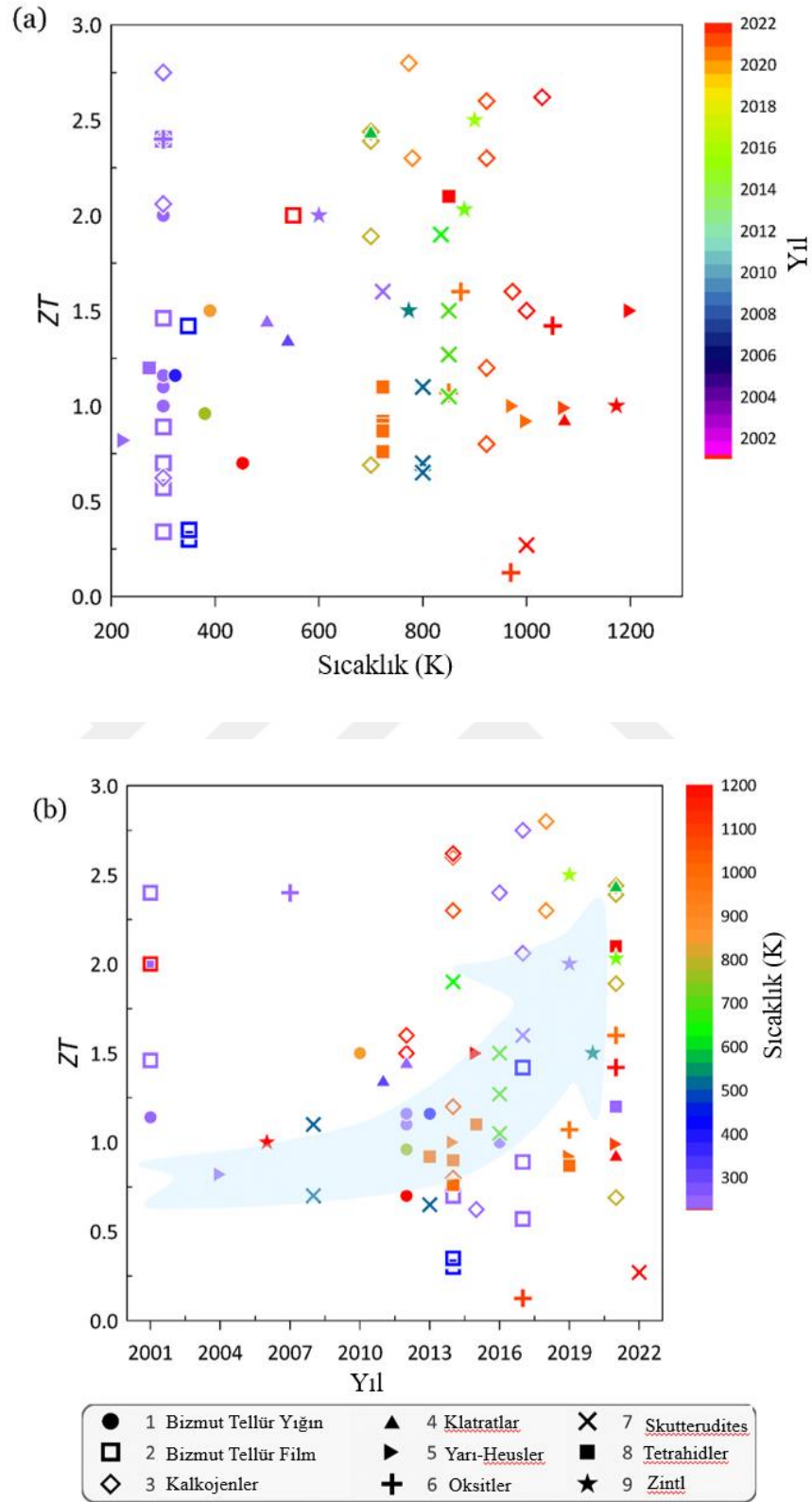
burada L, n bağımlı, Lorenz sayısıdır. ZT'nin σ ve κ_e 'yi artırarak optimize edilmesi, görüldüğü kadar kolay değildir. Daha etkili bir çözüm, κ_1 'yi en aza indirmek veya n'yi hassas bir şekilde ayarlayarak maksimum veya optimal seviyeye getirmek için uygun bir yöntem kullanmaktır. Bir malzemedeki ısının çoğu, dalga boyu ve MFP spektrumuna sahip akustik fononlar tarafından aktarılır. Nokta kusurları ve nanoyapılar gibi bazı saçılma merkezleri yalnızca kısa ve orta dalga boylarındaki fononları sağlar, ancak uzun dalga boyundaki fononlar yine de ısıyı taşıyabilir. Uzun dalga boylu fononların saçılması için ek mekanizmalara ihtiyaç vardır. Klasik kinetik teoriye göre κ_1 aşağıda verilen

parametrelerle ilişkilidir; birim hacim başına özgül ısı (C_v), ses hızı (v) ve bir fononun MFP'si (l) aşağıdaki gibidir:

$$k_l = \frac{1}{3} c_v v_g^2 \tau = \frac{1}{3} c_v v l \quad (1.26)$$

burada v_g grup hızıdır ve τ fonon gevşeme süresidir. TE malzemesindeki atomların yapısının bileşimi ve bağlanma kuvveti de aynı şekilde katkıda bulunur. Bu nedenle çalışmalar, fonon saçılımını artırarak fononların MFP'sini azaltmaya odaklanmakta ve tüm fononların saçılması için saçılma merkezlerinin ve MFP'nin boyutlarının karşılaştırılabilir olması gerekmektedir [168,105,106].





Şekil 1.18. Son teknoloji TE malzemeleri için verimlilik değeri (a) Farklı inorganik TE malzemeleri için bildirilen ZT değerleri. (b) Çeşitli inorganik TE malzemeleri için zaman çizelgesi [55].

1.6. Problem, Amaç ve Hedefler

Şekil 1.18.'de çeşitli inorganik termoelektrik (TE) malzemelerin bildirilen ZT değerleri ve zaman çizelgeleri gösterilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda birçok alternatif malzeme geliştirilmiş olmasına rağmen, düşük sıcaklıklarda (özellikle giyilebilir elektronik ve elektronik soğutma uygulamalarında kullanılabilecek) TE malzeme çeşitliliği oldukça sınırlıdır. Bu bağlamda, BiSbTe malzemesi, üretim yöntemi ve oranlarına bağlı olarak elde edilen ZT değerleri arasında 0.6 ile 1.86 arasında değişen bir performans sergileyerek en iyi alternatiflerden biri olarak öne çıkmaktadır [16-18,223-228].

BiSbTe'nin termoelektrik performansını artırmak için çeşitli stratejiler incelenmiştir, her birinin ayrıntılı bir şekilde ele alındığına dikkat çekilmiştir. Bu yöntemler arasında, farklı sentez koşullarının belirli bileşimlerin özelliklerine olan etkilerini anlamak için çeşitli kimyasal ve fiziksel karakterizasyon tekniklerinin kullanıldığı vurgulanmıştır. Bu bağlamda, Bi₂-xSb_xTe₃ termoelektrik malzemelerinin hazırlanmasında sıklıkla başvurulan yöntemler arasında şunlar bulunmaktadır. [208-210,212,213]:

- Kıvılcım plazma sinterleme
- Bölge eritme süreçleri
- Sıcak presleme işlemi
- Mikrodalga destekli sentez
- Kimyasal çözelti yolları
- Sol-gel yöntemi
- Mekanik alaşımlama
- Hidrotermal/Solvotermal sentez

Aşağıda, bu yöntemlerle hazırlanan BiSbTe malzemelerinin detaylı bir incelemesi sunulmuştur:

Hu ve ekibinin çalışmaları, 380 K gibi düşük sıcaklıklarda enerji üretimi için ideal olan p-tipi Bi₂Te₃ malzemelerini başarıyla oluşturmak için Sb alaşımını kullanarak önemli bir başarı elde etmiştir. Ayrıca, yüksek performanslı p-tipi termoelektrik malzemelerde ısı deformasyonunun neden olduğu çok ölçekli mikroyapıların etkili bir şekilde ele alınması sağlanmıştır. Elektriksel iletkenlik özellikleri, daha iyi dokular ve donör benzeri etkilerle iyileştirilmiştir. Kafes termal iletkenliği, yüksek yoğunluklu kafes

hataları ve dinamik yeniden kristalleşmenin neden olduğu yerel nanoyapılar da dahil olmak üzere fononlara yönelik bir dizi saçılma mekanizması nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır. Düzlem içi yönde yapılan tüm termoelektrik (TE) ölçümler, bu birleşik etkilerin bir sonucu olarak ZT değerlerinde belirgin bir iyileşme göstermiştir, tüm sıcaklık aralığında. Sıcak şekillendirilmiş $\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{1,7}\text{Te}_3$ alaşımının en yüksek ZT değeri 380 K'de 1.30 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, ortalama ZT değeri 300 ila 480 K arasında keşfedilmiştir ve bu durum, düşük sıcaklıklarda TE güç üretimi için umut vaat eden bir potansiyel sunmaktadır. Oda sıcaklığında, şu anda en iyi TE malzemeleri Bi-Te bazlı alaşım bileşikleridir. Ancak, içsel uyarılma nedeniyle, sıcaklık arttıkça dönüşüm verimlilikleri keskin bir şekilde düşmekte ve enerji üretiminde kullanımları sınırlı hale gelmektedir [213].

Jang ve ekibi, düşük sıcaklıkta termoelektrik güç üreten p-tipi Bi-Sb-Te alaşımlarının performansını artıran yeni alaşımlar geliştirmiştir, 473 K'de. Sb miktarını artırarak içsel uyarımı etkili bir şekilde bastırarak, ZT zirvesini daha yüksek sıcaklıklara doğru taşımışlardır. Ayrıca, yazar ve ekibi, malzeme tane sınırlarını ve dislokasyonlarını oluşturan ve dolayısıyla termal iletkenliği düşüren mikro yapı örneklerini kullanmışlardır. Bu sayede, $\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{1,7}\text{Te}_3$ basınca paralel yönde 473 K'de 1,32'lik maksimum ZT'ye ulaşmıştır, bu da düşük sıcaklıkta termoelektrik enerji üretimi için önemli bir uygulama potansiyeline işaret etmektedir [214].

Nanoyapılandırma tekniklerinin malzeme performansını iyileştirmesi beklenmektedir. Serrano-Sánchez ve ekibi, $\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{1,65}\text{Te}_3$ 'ün nominal bileşimi için olağanüstü yüksek Seebeck katsayısı ve gözle görülür düşük ısı iletkenliği sayesinde geliştirilmiş ZT'ye sahip nanoyapılı peletler oluşturmak için basit ve hızlı bir yaklaşım sergilemiştir. Yazarlar, sıcaklığa ve bileşime bağlı olarak $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ serisinin ($0 \leq x \leq 2$) atomik titreşimlerin önemli rol oynadığını vurgulayan kapsamlı bir yapısal karakterizasyon gerçekleştirmiştir. Katmanlı yapılar, ark erimesinin bir sonucu olarak 50 nm'den daha ince tabakalara sahiptir. Nano tabakaların tane sınırlarındaki fonon saçılmasının düşük ısı iletkenliğine neden olduğu düşünülmektedir. Bu, hızlı ve ekonomik bir yöntemle son derece verimli termoelektrik malzemeler üretmenin bir yoludur. Yazarlar, nihayetinde 395 K'de $350 \mu\text{V/K}$ 'lik iyi bir Seebeck katsayısı ve ZT'nin 1.1'lik termoelektrik değeri ile geliştirilmiş bir nominal kompozisyon olan $\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{1,65}\text{Te}_3$ 'ü başarıyla elde etmişlerdir. [215].

Fonon saçılımının yoğunlaştırılması için küçük tane boyutu elde etme yöntemine duyulan ihtiyaç, yüksek performanslı termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi açısından önemlidir. Shin ve ekibi, p-tipi $\text{Bi}_{0.36}\text{Sb}_{1.64}\text{Te}_3$ termoelektrik malzemeleri oluşturmak için eriyik-döndürme-kıvılcım plazma sinterleme adı verilen bir prosedür kullanmış ve süreç parametreleri ile termoelektrik performans arasındaki korelasyonu değerlendirmiştir. Eriyik eğirme prosesi ilerledikçe, yazarlar Cu'nun dönüş hızını 1000 ila 4000 rpm arasında değiştirerek soğutma hızını ayarlamışlardır. Dönüş daha hızlı oldukça nanoyapının boyutunun küçüldüğü, ancak aynı sinterleme ayarından sonra sinterlenmiş pelet tane boyutları nanoyapının kristal boyutuyla ters ilişkili olduğu gözlenmiştir. Enstrümantal hata aralığı (%12) dahilinde, ortalama ZT değerleri dönüş hızına göre çok fazla değişmemiş; maksimum ZT ölçümleri BST1000 için 370 K'de 1,08; BST2000 için 400 K'de 1,07; BST3000 için 400 K'de 1,09; ve BST4000 için 400 K'de 1,02 olarak bulunmuştur [216].

Symeou ve diğerleri, yüksek performanslı Bi_2Te_3 bazlı alaşımlar oluşturmak için sıcak presleme (HP) ve HD işlemini kullanmıştır. Bu süreçleri değerlendirmek amacıyla nanoyapılı olmayan p-tipi $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x = 1,5-1,8$) başlangıç tozları kullanılmıştır. Bulgular, bu çalışmanın sonuçlarını, daha önce yapılan çalışmalardaki benzer sorunları inceleyen ve karşılaştırılabilir sıkıştırma yöntemleri kullanan çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırmaktadır. HD örnekleri, genellikle aynı taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmalarına rağmen daha uzun dokulara ve daha az düzlem içi hareketliliğe sahiptirler. Ayrıca, Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü için daha anlamlı değerlere sahip olsalar da, biraz daha düşük kafes termal iletkenliğine sahiptirler. HP örneklerinden farklı olarak, hem HP hem de HD numuneler için Sb alaşımı genellikle dokulu görünümü azaltmış ve termoelektrik özellikleri (taşıyıcı konsantrasyonu, iç hareket, güç faktörü, kafeslerin toplam ve termal iletkenlikler ve sıcaklık gibi) iyileştirmiştir. Bu çalışma genel olarak, doğru Sb konsantrasyonu ve sıkıştırma proses aşamalarını kullanarak, başlangıç malzemelerinin nanoyapılı hale gelmesine gerek kalmadan p-tipi $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ yüksek ZT değerli alaşımlar üretmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Yazarlar, HP $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ için 375 K'de 1,12 ZT değerine ve HD $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ için 375 K'de 1,24 ZT değerine ulaşmışlardır. Bu, modül üretiminin karşılaştırılabilir performansa sahip, daha az karmaşık hazırlama yöntemleri kullanılarak yapılabileceğini göstermektedir [217].

Jung ve ekibi, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x=1,4-1,7$) erime yöntemini kullanarak katı çözeltiler sentezlemiş ve bunları sinterlemek için yüksek basınç (HP) kullanmıştır. Kafes sabitleri, Sb konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. HP numunelerinin tamamının %97,9'u aşan bağlı yoğunluğa sahip olduğu gözlenmiştir. Tüm HP örneklerinin elektron geri saçılımı kırınım spektrumları ve X-ışını kırınım (XRD) desenleri rastgele yönelimli dokuları göstermiştir. 673 K ve 723 K'de $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ HP numuneleri, yön faktörü açısından oldukça düşük değerler sergilemiştir. Sırasıyla $F_{\min} = 0,008$ ve $F_{\max} = 0,115$ olan bu değerler, mikro yapıların büyük ölçüde izotropik olduğunu göstermektedir. $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ HP numuneleri, 648 K'de Vickers sertliğinde 94 Hv'ye ve bükülme mukavemetinde 46 MPa'ya ulaşmıştır. Tane gelişimi nedeniyle, HP sıcaklığı arttıkça mekanik özellikler bozulmuştur; ancak elektriksel özellikler yüksek HP sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmemiştir. $x=1.4$ olan numunelerin dejenere yarı iletken davranışı olmadığı, ancak $x=1.5$ olan numunelerin dejenere yarı iletken davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Sb seviyesi arttıkça taşıyıcı konsantrasyonu da artmıştır. Seebeck katsayısı ve Hall katsayısı, pozitif değerlere sahiptir, bu da tüm örneklerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır. Sb içeriğinin artması, daha yüksek Seebeck katsayısı maksimum değerlerine ve güç faktöründe bir iyileşmeye neden olmuştur. $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ için en düşük termal iletkenlik değeri olan 0,83 W/mK, 373 K'de elde edilmiştir. $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ için en yüksek ZT değeri olan $ZT_{\max}=1.1$ 323 K'de ulaşılmıştır. [218].

Jimenez ve ark. başlangıç malzemesi olarak Bi, Sb ve Te element tozlarını mekanik olarak alaşımlayarak p tipi $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ TE bileşiğini üretmiştir. Mekanik olarak alaşımlanmış bileşimleri sinterlemek için kıvılcım plazma sinterlemesi (SPS) kullanılmıştır. Öğütme süresinin etkisine yönelik araştırmalar yapılmış, enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) analizi ve XRD kullanılarak mekanik alaşım tozları karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre 2 saatlik öğütme sonrasında p tipi $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ bileşiği üretilmiştir. Ek olarak öğütme süresindeki değişiklik, sentezlenen fazın stabilitesini göstermiş, her tozun morfolojisi birkaç küçük değişiklik dışında aynı kalmıştır. 5 saatlik bir öğütme periyoduyla elde edilen p-tipi dökme malzeme için termoelektrik (TE) değeri, 360 K'de 1.2'lik zirveye ulaştığı gözlenmiştir [219].

Chen ve ekibi, hidrotermal sentez tekniğini kullanarak başarıyla P tipi $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ nanoyapısını sentezledi. Sırasıyla XRD, FE-SEM ve EDS kullanılarak parçacıkların boyutu ve kristal yapısı, morfolojisi ve kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Üretilen nanoyapı örneğinin TE özellikleri ölçülürken 398 K'de maksimum ZT değeri 1,26 olarak

kaydedilmiştir. Nanoyapı malzemelerindeki fononların saçılmasını teşvik eden nanoyapılar, ısı iletkenliğini etkili bir şekilde azaltarak ulaşılan daha yüksek ZT değerini sağlar. Çalışmaya göre $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ nanoyapısının TE enerji dönüşümü uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğu belirtilmektedir [220].

Cai ve ekibi, endüstriyel atıklardan termoelektrik (TE) malzemelerin geri dönüştürülmesini hedefleyerek SPS (Kıvılcım Plazma Sinterleme) prosesini kullanarak bir yöntem önerdiler. Yapılan çalışmalarda, TE performansının, SPS işlemi sırasında fazladan Te eklenmesinin neden olduğu geçici bir sıvı faz ile artırıldığı ve bu iyileştirmenin gerçekleştirilmesi için SPS'nin yeterince uzun bir ısılatma süresine ihtiyaç duyduğu bulunmuştur. Kafesin termal iletkenliğindeki azalmanın aksine, daha uzun sinterleme süresi elektriksel aktarım özelliklerini artırmıştır. Numune, 15 dakika boyunca sinterlendikten sonra %4.2'lik en yüksek dönüşüm verimliliğini ve sonunda 1.33'lük maksimum ZT değerini elde etmiştir. Bu araştırma, Bi_2Te_3 bazlı termoelektrik (TE) malzemelerinin endüstriyel atıklarının etkili bir şekilde yeniden kullanımı için bir yöntem önermekte ve kıvılcım plazma sinterleme sırasında ısılatma süresinin iyileştirilmesinin TE malzemelerinin endüstriyel atıklarının yeniden işlenmesindeki önemini vurgulamaktadır [221].

Zhao ve ekibi, bilyalı öğütme, kıvılcım plazma sinterleme ve yüksek basınçlı sentezin bir kombinasyonunu kullanarak gözenekli BiSbTe alaşımlarını başarıyla oluşturmuştur. Genellikle gözeneklilik, bir malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Ancak, gözenekli kütlelerin termoelektrik (TE) ve mekanik özellikleri, sıkı bir şekilde bağlı granüllerden ve eşit aralıklı gözeneklerden oluşan ayırt edici mikro yapıları sayesinde önemli ölçüde iyileştirilmiştir. İncelenen 298-463 K sıcaklık aralığında, optimum $\text{Bi}_{0,42}\text{Sb}_{1,58}\text{Te}_3$ örneği maksimum 1.27 ZT ve ortalama 1.15 ZT değerleri gösterir. Bu gözenekli numuneler aynı zamanda sertlik, bükülme ve basınç dayanımları dahil olmak üzere yoğun numunelerle aynı seviyede hatta onlardan daha üstün mekanik niteliklere sahiptir. Gözenekli termoelektrik malzemelerinin geliştirilmesine, özellikle karşılaştırılabilir anizotropik kristal yapıları olan malzemeler için mevcut yapısal mimari tekniğin yardımcı olabileceği vurgulanmaktadır [222].

Jiang ve ekibi, tercihli yönlendirmeye sahip hiyerarşik nanoyapılı p-tipi $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımları oluşturmak için nanoyapılı toz yoğunlaştırmayı iki aşamalı sıcak dövme işlemiyle birleştirdi. Yüksek anizotropiye sahip presleme kuvveti nedeniyle, ilk adımda sinterlenen malzeme o yönde önemli ölçüde azaltılmış bir Seebeck katsayısına

sahiptir. Fononlar, elektronlardan daha etkili ve tercihli bir şekilde dağıldığı için, sıcak dövme sırasında oluşan nanoyapılar ve kristal kusurları, daha yüksek bir Seebeck katsayısı ve daha düşük termal iletkenlikle sonuçlanır. Bu nedenle, yönlendirilmiş, hiyerarşik, nano yapıları alaşımlar, ZT değerinde %50 artış sağlayarak 1'den 1.5'in üzerine çıkmıştır [229].

P-tipi Bi-Sb-Te termoelektrik (TE) malzemeleri üretmek için, geleneksel eritme-katılaştırma işlemi sırasında değişken yoğunluğa sahip yüksek bir statik manyetik alan uygulanan yeni bir teknik geliştirilmiştir. Luo ve ekibi, bu bilgileri temel alarak çeşitli manyetik alan kuvvetleri altında konsolide edilen alaşım malzemelerinin çekirdeklenme, kristal yönelimi, mikro yapı, elektriksel ve termal geçiş özelliklerini sistematik bir şekilde analiz etmiştir. Sonuç olarak, 2 T manyetik alanda birleştirilen polikristal $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ örneği 323 K'de $ZT_{\text{max}} = 1.71$ değerine ulaşabilmiştir [230].

Kim ve ekibi, atık ısıyı enerjiye dönüştürme potansiyelini inceledikleri termoelektrik malzemelerinde önemli bir adım atmışlardır. Bu alandaki temel zorluk, maliyeti düşük ve yüksek verimli malzemelerin geliştirilmesidir. Kim ve ekibi, uygun fiyatlı termoelektrikler oluşturmak için bir strateji önerdi. Özellikle, sıkıştırma sırasında fazlardan sıvıyı hızlıca bastırarak, bizmut tellür örneklerinde olduğu gibi verimlilikte önemli bir artış elde ettiklerini gösterdiler. Bu teknik, elektrik iletkenliğini bozmadan tane sınırı dislokasyonları getirerek TE malzemesini geliştirmektedir. Bu bulgu, ölçeklendirme potansiyeli ve daha ucuz malzemelere uyarlanabilirliği nedeniyle termoelektriklere cazip bir gelecek sunmaktadır. Yığın alaşımların boyutsuz ZT değerlerinde ölçülen nispeten düşük dönüşüm verimliliği, termoelektrik (TE) teknolojisinin daha geniş kapsamlı uygulamalarını sınırlamaktadır. Tane sınırı ve nokta kusurlu saçılma yöntemleri kullanılarak, termal iletkenlik azaltılabilir ve yığın alaşımların ZT değerleri artırılabilir. Bu yöntemler, düşük ve yüksek frekanslı fononları hedef alacak şekilde tasarlanmıştır. Orta frekanslı fononlar ise, kafesin termal iletkenliğini büyük ölçüde düşüren düşük enerjili tane sınırlarında yoğun dislokasyon dizileri üreten sıvı faz sıkıştırması ile başarılı bir şekilde dağıtılır. ZT değeri, ihmal edilebilir yük taşıyıcı saçılımı ile tam spektrumlu fonon saçılımı yoluyla 320 K'de 1,86'ya önemli ölçüde artırılmıştır. Ayrıca, mevcut ticari Peltier soğutma cihazlarına kıyasla maksimum 81 K sıcaklık farkına sahip bir termoelektrik (TE) soğutucusu performansı doğrulanmıştır. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ bileşimi, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda iyi bir TE performansına sahip üçlü bir bileşiktir [231].

Mansouri ve ekibi, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ tozlarını 100 ila 230 °C arasında farklı sıcaklıklarda hidrotermal olarak sentezlemiştir. Faz ve mikroyapı analizi için XRD ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Ayrıca, tozların boyut dağılımını kontrol etmek için bir parçacık boyutu analizörü de kullanılmıştır. Çeşitli sentezlenmiş tozların faz ve mikroyapı sonuçlarına göre, 150 °C'de 24 saat boyunca sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ bileşimi, nano boyutlu taneleri nedeniyle yüksek saflıkta partiküller üretmek için en iyi seçenek olarak ortaya çıkmıştır. Bulgular, 150 °C'de sentezlenen tozlar tarafından üretilen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ bileşiminde sadece rombohedral fazın bulunduğunu ve iyi bir yarı iletken performansı sergilendiğini göstermektedir. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ince filmi, termal buharlaştırma biriktirme ve hidrotermal biriktirme yöntemleri kullanılarak oluşturulmuştur. Termoelektrik incelemenin bulguları, ince filmin 298 K'de düşük bir termal iletkenlik ve yüksek bir Seebeck katsayısı sergilediğini göstermiştir [202].

Xie ve diğerleri, eriyik döndürme teknolojisi ile kıvılcım plazma sinterleme prosedürünü birleştiren yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Bu ayırt edici yapı, 5 ila 15 nm arasında ince nanokristal alanlar ile amorf bir yapı arasındaki uyumlu arayüzlerden oluşmaktadır. Isıl güç, elektrik iletkenliği ve ısıl iletkenlik, 300 ila 400 K aralığında ölçülmüştür. Sıcaklık aralığında iyi bir ısıl kararlılığa sahip olan nano yapı, bu yaklaşım sayesinde yazarlar tarafından büyük ölçüde kontrol edilebilmektedir. Ayrıca, öncelikle kafes termal iletkenliğini düşürerek, bu özel yapının malzemenin genel TE performansını artıracak şekilde fonon ve elektron taşınımını başarılı bir şekilde değiştirebileceğini keşfetmişlerdir. Yığın p-tipi $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ için en yüksek ZT değeri 300 K'de 1.56'dır. Bu değer, en gelişmiş ticari Bi_2Te_3 malzemelerinin değerini %50'den fazla aşmaktadır. Bu malzemenin 300 ila 400 K arasında 100'den fazla döngü boyunca termal döngüsüne ilişkin bulgular da yazarlar tarafından yayınlanmıştır. Bu, endüstriyel kullanım için çok daha fazla potansiyele sahip yüksek performanslı Bi_2Te_3 bazlı alaşımlar ve makineler oluşturmak için yaratıcı bir yol sağlamaktadır [232].

Poudel ve ekibi, p-tipi nanokristal BiSbTe 'nin yığın alaşımının 100 °C'de 1.4 pik ZT değerine sahip olduğunu ortaya koydu. Bu nanokristal yapıya sahip malzemeler, bilyeli öğütülmüş tozlardan elde edilen nanotozların sıcak preslenmesiyle üretildi. Mikroyapı çalışmaları, modelleme ve elektriksel iletkenlik deneyleri, ZT'deki artışın, tane sınırlarında ve kusurlarda gelişmiş fonon saçılımından kaynaklandığını gösterdi. Bu sonuçlar, bu malzemelerin ortam sıcaklığında yaklaşık 1.2 ve 250 °C'de 0.8 olan ZT

değerleri ile soğutma ve enerji üretimi için uygun olduğunu göstermektedir. Bu malzemelerden oluşan soğutma cihazları, sıcak taraf sıcaklıkları sırasıyla 50°C, 100°C ve 150°C olarak ayarlandığında, 86°C, 106°C ve 119°C'lik yüksek sıcaklık farkları elde etmek için kullanılmıştır. Bu bulgu, yeni bir nanokompozit stratejisinin uygulanmasının yolunu açarak, yüksek performanslı ve düşük maliyetli toplu termoelektrik numunelerinin üretimini mümkün kılmaktadır [176].

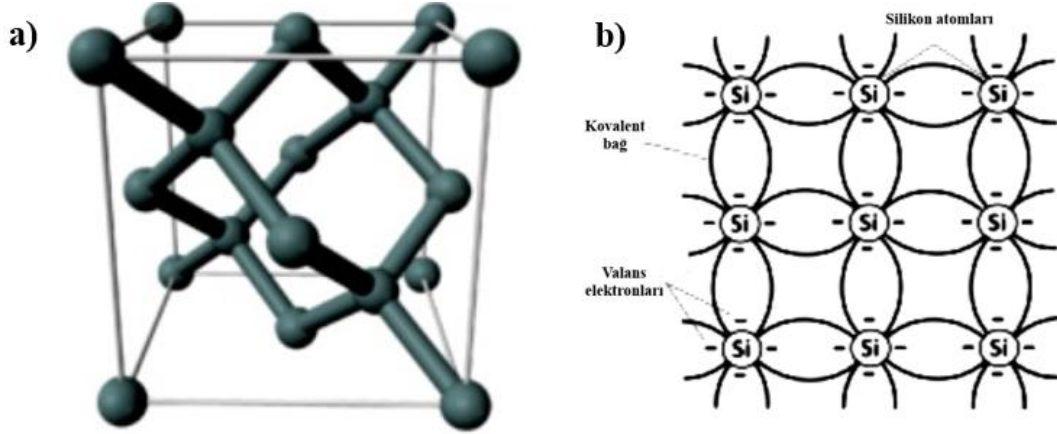
Bu değerlendirmeler, birçok termoelektrik malzemesi üzerinde yürütülen araştırmaların gösterdiği gibi, termoelektrik özelliklerin geliştirilebileceğini ve daha yüksek değerlere ulaşılabilirliğini açıkça ortaya koymaktadır. Mevcut literatürde, oda sıcaklığında göreceli olarak yüksek ZT değerleri elde edilmiş olmasına rağmen, bu değerlerin 2'nin üzerine çıkartılamaması dikkat çekicidir. Özellikle, Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda, farklı sinterleme sıcaklıkları, basınç, sinterleme süresi ve malzeme miktarının mikroyapı ve termoelektrik özellikler üzerindeki etkileri yeterince ele alınmamıştır. Bu eksiklikler, malzemenin matris fazında optimum şartların geliştirilmesi konusunda potansiyel bir alanı işaret etmektedir. Tez çalışmam, bu boşluğu doldurarak, SPS yöntemiyle üretilen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ tabanlı malzemelerin mikroyapısal ve termoelektrik özelliklerini inceleyerek, oda sıcaklığında daha yüksek ZT değerlerinin elde edilebilmesi için optimize edilmiş şartları ve çeşitli katkılamaların sonuçlarını keşfetmeyi amaçlamaktadır. Bu amaç çerçevesinde tez süresince ulaşılması planlanan hedefler aşağıda listelendiği gibidir.

- Tellür, karada yaygın olarak bulunan ancak göreceli olarak sınırlı miktarda bulunan bir elementtir (yaklaşık 1 ppb). Chemistry Innovation KTN tarafından gerçekleştirilen yakın tarihli bir analiz (Tehlike Altındaki Elementlerin Periyodik Tablosu), tellürün "risk altındaki elementler" arasında ilk 9'dan biri olduğunu belirtirken, aynı zamanda ABD Hükümeti tarafından da kritik mineral olarak tanımlanmıştır. Karasal rezervlerin yaklaşık olarak 30,000 ton olduğu tahmin edilmektedir: Bu miktar, tellür bazlı termoelektrik teknolojinin büyük ölçekli benimsenmesini zorlaştırabilir. Tellür, genellikle bakır cevherlerinin bir yan ürünü olarak elde edilir (ancak her zaman ayrılamaz). Bu nedenle, tellürün kullanılabilirliği sınırlıdır. Fotovoltaik dahil diğer teknolojilerden artan tellür talebi ile birleştiğinde, bu faktörler, toprakta bol miktarda bulunan elementlerden oluşan yeni TE malzemelerinin geliştirilmesi için güçlü bir itici güç sağlamaktadır [233]. Deneylerimizde mekanik alaşımlama uygulanmadan ve ekstra Tellür

ilavesi olmadan üretilecek BiSbTe, sınırlı miktarda bulunan Tellür kullanımını azaltacaktır.

- Dünya’da araştırma gruplarının yoğun olarak odaklanmış oldukları farklı işlevselliklere sahip güç üretimi ve soğutma uygulamaları adına yüksek potansiyel taşıyan $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ malzemesinin SPS ile üretimi, optimizasyonu ve TE özelliklerinin karakterizasyonu sağlanacaktır. Daha öncesinde de pek çok kere tekrar edilen optimum ZT koşullarını elde etme açısından SPS yöntemi bu malzeme için çok önemlidir. SPS sırasında uygulanan hızlı ısıtma ve soğutma, aynı zamanda tanelerin büyümesini engelleyerek diğer yöntemlere kıyasla çok daha düşük bir termal iletkenlik elde etmeyi sağlar. Literatürde ilk defa SPS için 4 parametre (basınç, sıcaklık, bekleme süresi ve malzeme miktarı) aynı anda çalışılacaktır.
- SPS yöntemiyle, tek tek TiC, Si ve cam katkılarıyla zenginleştirilmiş BiSbTe malzemelerinin üretim parametreleri (katkı türü, katkı oranı, tane boyutu ve tane yönelimi) TE verimini artırmak amacıyla optimize edilecektir. Bu katkıların seçilme nedeni ve nasıl bir iyileşme sağlayabileceği aşağıda net bir şekilde açıklanmıştır.

Silisyum, periyodik çizelgenin 14. grubunda bulunan ve simgesi Si, atom numarası ise 14 olan kimyasal bir elementtir. Mavi-gri metalik bir parlaklığa sahip olan silisyum, dört değerlikli bir metaloid ve yarı iletken olma özelliğine sahip sert ve kırılğan bir kristal katıdır. Silikon, kütlesi bakımından evrendeki en yaygın sekizinci element olmakla birlikte Dünya'nın kabuğunda saf bir element olarak çok nadir bulunur. Yer kabuğunun %90'ından fazlasını oluşturan silikat mineralleri nedeniyle, silisyum oksijenden sonra yer kabuğundaki en yaygın ikinci elementtir ve kütlece yaklaşık %28'i oluşturur [29,30,31]. Bir silikon atomunun on dört elektronu vardır. Temel durumda, $[\text{Ne}]3s^23p^2$ elektron konfigürasyonunda düzenlenirler. Bunlardan dördü (dört değerlik elektronu) sırasıyla 3s ve 2p orbitallerinde yer alır. Sekizlisini tamamlayabilir ve sp^3 hibrit orbitalleri oluşturarak, merkezi silikon atomunun bağlı olduğu dört atomun her biri ile bir elektron çiftini paylaştığı tetrahedral şekil 1.19.'da gösterildiği gibi SiX_4 türevleri oluşturarak argonun kararlı soy gaz konfigürasyonunu elde edebilir. Silisyumun ilk dört iyonlaşma enerjisi sırasıyla 786.3, 1576.5, 3228.3 ve 4354.4 kJ/mol'dür; Periyodik eğilimleri takiben, 117.6 pm'lik tek bağ kovalent yarıçapı, karbon (77.2 pm) ve germanyumun (122.3 pm) arasında orta düzeydedir.

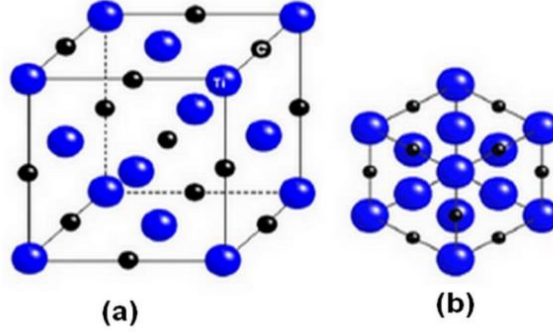


Şekil 1.19. a) Silisyumun elmas kübik kristal yapısı ve b) Silisyumun kovalent bağlarla kristalleşmesi.

Standart sıcaklık ve basınçta silikon parlak bir yarı iletkenidir. mavimsi gri metalik bir parlaklık; yarı iletkenler için tipik olarak, sıcaklık yükseldikçe öz direnci düşer. Bunun nedeni, silisyumun dolu en yüksek enerji seviyeleri (değerlik bandı) ile dolu olmayan en düşük seviyeler (iletkenlik bandı) arasında küçük bir enerji boşluğuna sahip olmasıdır. Fermi seviyesi, valans ve iletim bantlarının yaklaşık ortasıdır ve bir durumun bir elektron tarafından işgal edilme olasılığının en yüksek olduğu enerjidir. Bu nedenle saf silikon, oda sıcaklığında bir yalıtkandır. Bunların yanısıra silisyum yüksek Seebeck katsayısına sahiptir ($\sim 450 \mu\text{V/K}$)(32). Bu sebeple Seebeck katsayısını arttırma amaçlı optimize edilmiş BiSbTe malzemesine Silisyum ilavesi yapılacaktır.

Son yıllarda, titanyum karbür (TiC) özellikle yüzey, şekil, boyut ve arayüz gibi benzersiz özellikleri nedeniyle geniş ilgi görmüştür. TiC, seramik malzemeler arasında yüksek erime noktası, elastik modül, yüksek Vickers sertliği, düşük yoğunluk, yüksek eğilme mukavemeti, korozyon gibi özelliklere sahip bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle, metal kompozitlerde etkili takviye malzemesi olarak kullanılmakla beraber aynı zamanda yüksek ısıl şok direncine sahiptir. Titanyum karbür, havacılık, kesici aletler, elektronik ve kimyasal endüstriler gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kompozitlerde güçlendirilmiş parçacıklar ve süper alaşımların sertleştirme aşamasında da etkili bir şekilde kullanılır. Kimyasal formülü TiC olan titanyum karbür, kübik kristal sistemde kristalleşir ve $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) boşluk grubuna sahip NaCl tipi bir yapıya sahiptir. Kristal kafes sabiti $a = 0,4327 \text{ nm}$ 'dir. Ti atomları (0,0,0) orijin konumlarını, C atomları ise $(1/2, 1/2, 1/2)$ konumlarını işgal eder. Ti ve C atomları birbirleriyle oktahedral olarak koordine edilir; bu da Ti_6C oktahedralarının

kenarlarını paylaştığı anlamına gelir. Şekil 1.20a, TiC'nin tipik kristal yapısını göstermektedir [33]. C atomları oktahedral pozisyonları işgal eder. Dolayısıyla, düzlemlere dik yön boyunca bakıldığında, Ti ve C atomları, Şekil 1.20b'de gösterildiği gibi altıgen bir şekil oluşturur [34].



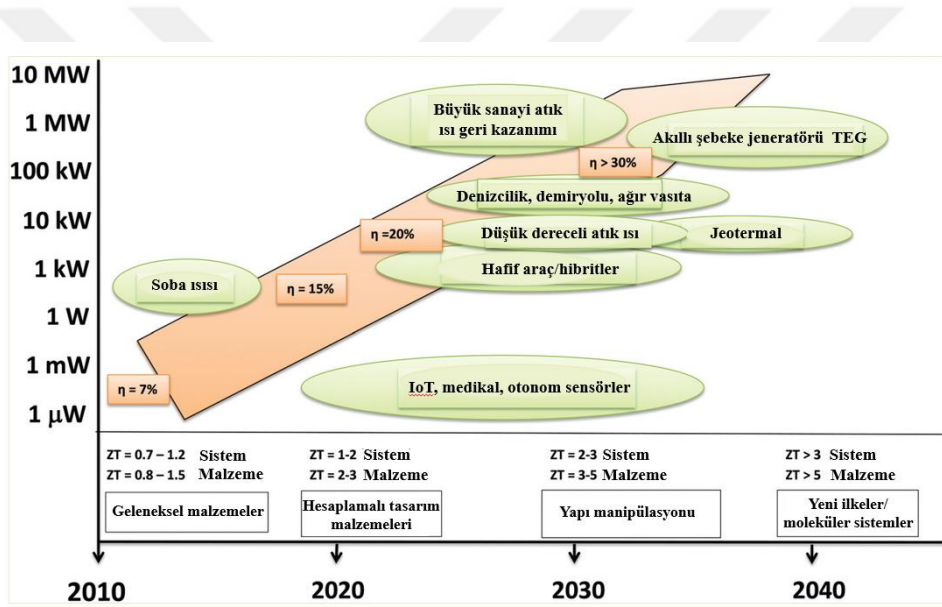
Şekil 1.20. a) TiC kristal yapısı, b) TiC'nin belirli bir yöndeki projeksiyonu.

Titanyum karbür parçacıkları, olağanüstü mekanik özellikleri, ayırt edici elektriksel özellikleri ve yüksek ısı mukavemeti nedeniyle kompozit malzemelerde etkili bir takviye fazı olarak görev yapar. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip TiC malzemesi optimize edilmiş BiSbTe malzemesine elektrik iletkenliğinde iyileştirme yapma amacıyla ilave edilecektir.

Cam küreler, yüksek sıcaklıkta işleme sonucu oluşan şeffaf, renksiz ve düzgün yüzeyli çok küçük ebatla küresel cam parçacıklarıdır. Püskürtme yoluyla yüzey işleme, sentetik reçinelerin kuvvetlendirilmesi, yol çizgileri, taşbina yüzeylerinin temizlenmesi ve yangın söndürme gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Cam küreciği tanelerinin çapı ve uygulanan kaplamanın türü, kullanım alanına bağlı olarak değişiklik gösterir [35]. Genel olarak içi boş veya dolu olarak bulunabilen cam küreler, özellikle reçine sistemlerinde kullanılır. Bu küresel dolgu maddelerinin yoğunlukları 0.1 ile 2.3 g/cm³ arasında değişirken, parçacık büyüklüğü dağılımı 3 ile 75 µm arasında çeşitlilik gösterir. Ayrıca, içi boş kürelerin ortalama çapları, dolu olanlardan daha büyük olma eğilimindedir. Küresel dolgu maddeleri, genellikle reçine ve parçacık bağlarını güçlendirmek için yüzey işlemeli olarak kullanılır. Aynı zamanda, metal bağlı tiplerde iletken dolgu maddesi olarak da kullanılabilirler. Cam küreler, termoplastik ve termoset karışımlar içinde dolgu maddesi olarak kullanılabilirler. Düşük parçacık boyut dağılımı sayesinde, cam küreler yüksek paketleme oranlarına imkan tanır. Ayrıca, düşük özgül ağırlıkları nedeniyle, yüksek dolgu maddesi miktarları eklenirken viskozitede kabul

edilemez derecede büyük artışlar olmadan kullanılabilirler [36]. Cam küreler, genellikle çekme, sıkıştırma kuvvetleri ve eğme modülünde artışa neden olurlar. Küresel şekillerinden dolayı, diğer inorganik dolgu maddelerine kıyasla bitmiş parçalarda daha az stres kırılması meydana gelir [37,38]. Düşük termal iletkenliğe sahip cam optimize edilmiş BiSbTe malzemesine termal iletkenliğini düşürme amacıyla ilave edilecektir.

Sonuç olarak, termoelektrik malzeme üretimi ve karakterizasyonu alanındaki bilgi ve tecrübemizin mühendislik seviyesinde artırılması ve teknolojik uygulamalara yönelik projeler için altyapı oluşturulması, ayrıca şekil 1.21’de gösterilen termoelektrik teknolojisinin kullanımına yönelik yol haritasına önemli katkılarda bulunarak, bu alandaki gelişmeye aktif bir şekilde katılım hedeflenmektedir.



Şekil 1.21. Termoelektrik teknolojisinin kullanımı için belirlenen yol haritası [86].

2. MALZEME VE YÖNTEMLER

2.1. Kullanılan Malzemeler

2.1.1. Bizmut, antimon, tellür

$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ sentezlenmesi için %99.999 saflıkta Bizmut (Alfa Aeser), %99.5 saflıkta Antimon (Across) ve %99.999 saflıkta Tellür (Across) kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Bizmut,antimon ve tellürün yoğunluk, erime noktası, buharlaşma noktası, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği ve kristal yapısı

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Buharlaşma noktası (°C)	Termal iletkenlik (W/mK)	Elektrik iletkenliği (MS/m)	Kristal yapı
Bizmut	9.747	271.3	1564	8	0.77	Rombohedral
Antimon	6.691	630.63	1587	24	2.5	Trigonal
Tellür	6.24	449.51	987.9	3	0.01	Trigonal

2.1.2. Silisyum

Optimizasyonu yapılan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'e ilave edilmesi için %99,99 saflıkta Silisyum (Acros) kullanılmıştır.

Tablo 2.2. Silisyum'un yoğunluk,erime noktası,buharlaşma noktası,termal iletkenliği,elektrik iletkenliği ve kristal yapısı

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Buharlaşma noktası (°C)	Termal iletkenlik (W/mK)	Elektrik iletkenliği (MS/m)	Kristal yapı
Silisyum	2.32	1414	2900	150	0.001	Kübik

2.1.3. TiC

Optimizasyonu yapılan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'e ilave edilmesi için H.c starck marka TiC kullanılmıştır.

Tablo 2.3. TiC'ün yoğunluk,erime noktası,buharlaşma noktası,termal iletkenliği,elektrik iletkenliği ve kristal yapısı

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Buharlaşma noktası (°C)	Termal iletkenlik (W/mK)	Elektrik iletkenliği (MS/m)	Kristal yapı
TiC	4.93	3160	-	17-30	334	Kübik

2.1.4. Cam

Optimizasyonu yapılan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'e ilave edilmesi için 3M marka cam küreler kullanılmıştır.

Tablo 2.4. Cam'ın yoğunluk, erime noktası, buharlaşma noktası, termal iletkenliği, elektrik iletkenliği ve kristal yapısı

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm^3)	Yumuşama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Termal iletkenlik (W/mK)	Elektrik iletkenliği (MS/m)	Kristal yapı
Cam	0.12	600	1400-1600	0.05	-	Amorf

2.2. Termoelektrik Malzeme Üretimi

2.2.1. Reçete hazırlama

$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ sentezlenmesi için %99.999 saflıkta Bizmut (Alfa Aesar), %99.5 saflıkta Antimon (Across) ve %99.999 saflıkta Tellür (Across) kullanılmıştır. Sitokiyometrik olarak $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ bileşiği elde edilecek şekilde element miktarları öncelikle hesaplanmış ve bir beher içerisinde tozlar elle karıştırılmış ısıtılma hazır hale getirilmiştir.

$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \text{TiC}$ için ısıtılma işlem görmüş $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ agat havanda toz haline getirilmiştir. TiC tozu Si_3N_4 öğütme ortamı ile gezegensel bilyalı değirmende (Pulverisette 7, Fritsch GmbH, Almanya) 300 rpm'de 1 saat boyunca öğütülmüş ve ağırlıkça % 0.4, 0.6 ve 0.8 oranlarında $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ tozuna eklenerek SPS için hazır hale getirilmiştir.

$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \text{Si}$ için ısıtılma işlem görmüş $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ agat havanda toz haline getirilmiştir. Si tozu ağırlıkça %0.35, 0.45, 0.55 ve 0.65 oranlarında $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ tozuna eklenerek SPS için hazır hale getirilmiştir.

$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \text{Cam}$ için ısıtılma işlem görmüş $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ agat havanda toz haline getirilmiştir. Cam küresi Si_3N_4 öğütme ortamı ile gezegensel bilyalı değirmende (Pulverisette 7, Fritsch GmbH, Almanya) 300 rpm'de 1 saat boyunca öğütülmüş ve ağırlıkça %0.05, 0.06 ve 0.08 oranlarında $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ tozuna eklenerek ısıtılma hazır hale getirilmiştir.

2.2.2. Katıhal reaksiyonu

Bi, Sb ve Te elementleri $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ bileşiğinin oluşturulması için argon ortamında ısıtılma işlem uygulanmak üzere fırına konulmuştur. Isıtılma sırasında fırın içerisinde

homojen ısı dağılımının sağlanması ve malzemenin reaksiyonunun sorunsuz tamamlaması için 5°C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. Malzemenin oksitlenmesinin önlenmesi için ise ısıtma işleminin argon ortamında yapılması gerekmektedir. Isıtma işlemi son sıcaklığı Diferansiyel Isıl Analiz eğrisine göre reaksiyonun tamamlandığı sıcaklık olan 690°C olarak belirlenmiştir [39].

2.2.3. Spark plazma sinterleme

Katı hal sentezi sonrasında, numuneler henüz tüm ölçümler için uygun değildir; çünkü bu aşamada gözenekli, kırılgan ve homojen olmayan topraklar halindedirler. Bu sebeple argon fırınından çıkan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ bulk malzemesi agat havanda öğütülerek toz haline getirilir ve ardından Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi ile sinterlenerek uygun bulk numuneler elde edilir. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ optimizasyonunda 5 gr numune için 425-450-500 °C sıcaklık, 40-46-50 MPa basınç ve 6-8-10 dk bekleme süreleri kullanılmış 15 gr numune için 450°C 40MPa basınç ve 10dk bekleme süresi kullanılmıştır.

Si,TiC ve Cam kompozitler için ise belirlenen oranlarda karıştırılan tozlar 5 gr ağırlık, 500°C sıcaklık, 46MPa basınç ve 8 dk bekleme süresi kullanılarak SPS yapılmıştır. Hızlı bir sinterleme tekniği olan Spark Plazma Sinterleme (SPS) tekniği, konvansiyonel sinterleme yöntemlerine kıyasla daha düşük işlem sıcaklıklarında oldukça yoğun numuneler elde edilmesini sağlar. SPS ile sinterlenecek malzeme, üstünde ve altında iki piston bulunan grafit bir kalıbın içine yerleştirilir. Sinterleme işlemi, numune üzerinden akım geçirilerek eş zamanlı olarak sıcaklık ve basınç uygulayarak gerçekleştirilir. Eğer numune yeterince iletken ise, akım numunenin içinden geçebilir ve Joule ısıtma yoluyla numune ısınır. İletken olmayan malzemelerde ise, pistonlarda ve kalıpta oluşan direnç sayesinde üretilen ısı ile ısınır. SPS, genellikle ms mertebesinde bir süre boyunca doğru darbeli akım kullanır. Kalıbın içine yerleştirilen bir ısı çifti ile sıcaklık ölçülür. Tüm deneyler vakum ortamında gerçekleştirilmiş ve bu süreçte FCT firması tarafından üretilen SPS cihazını kullanarak yüksek mukavemetli grafit kalıpları tercih edilmiştir. Bu kalıplar, tüm durumlar için 60 MPa'ya kadar basınçlara (5 g için) izin vermektedir. Kalıbın iç çapı, tüm nihai numuneler için 20 mm'dir. Kalıbın içini ve pistonların toza bakan taraflarını kaplamak amacıyla 0,1 mm kalınlığında grafit kağıt kullanıldı. Tozlar kalıba konulduktan sonra, cihaza yerleştirilmeden önce yaklaşık 1 ton basınçta hidrolik pres ile soğuk presleme uygulandı. Presleme sonrasında, numuneler için farklı proseslerde sinterleme işlemi gerçekleştirildi.

2.3. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon

2.3.1. X ışınları difraksiyonu

X-ışınları kırınımı (XRD), kristal yapı, yönelim ve faz analizi için yaygın olarak kullanılan güçlü bir deneysel tekniktir. X-ışını radyasyonu, atomlar arası mesafelere karşılaştırılabilir dalga boylarına sahip olduğunda, belirli yönlerde düzenli aralıklarla yerleştirilmiş atomik düzlemler tarafından kırılır. Bu durum denklem 2.1. 'de gösterildiği gibi ünlü Bragg denklemi ile açıklanabilir:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad n=1,2,3,\dots \quad (2.1.)$$

Burada λ gelen radyasyonun dalga boyu, θ radyasyon ile kristal yüzey arasındaki açı ve d_{hkl} düzlemler arası boşluğu temsil etmektedir.

X-ışınları difraksiyon (XRD) deneyleri, 1,5418 Å dalga boyuna sahip Cu kaynağıyla çalışan Rigaku MiniFlex marka X-ışını difraksiyon (XRD) ekipmanı kullanılarak 10 ila 80 2 θ arasında, 2 °/dk tarama hızı ve 40 kV ivme potansiyelinde hem toz hem de parlatılmış yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Faz analizi ve tane yönelimini belirlemek için PDXL2 yazılımı kullanılmış, kafes parametrelerini hesaplamak için Rietveld tekniği Fullprof programı ile kullanılmıştır.

2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve kimyasal analiz

Bir diğer güçlü ve yaygın olarak kullanılan deneysel teknik, Taramalı Elektron Mikroskobu'dur (SEM). Odaklanmış yüksek enerjili elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşimine dayalı görüntüler sağlar. Odaklanmış ve hızlandırılmış elektronların numunenin açıkta kalan alanı ile etkileşimi, çeşitli elektron sinyallerine yol açar. Bu sinyaller numune morfolojisini, kristal yapısını, mikro yapısını, kimyasal bileşimini vb. incelemek için kullanılabilir. İkincil elektronlar (SE) numune yüzeyinin şekli ve morfolojisi hakkında bilgi verir. Geri saçılan elektron (BSE), pozitif yüklü çekirdekler tarafından elastik olarak geri saçılan elektronlar olarak anlaşılabilir. Daha ağır çekirdekler, daha hafif olanlardan daha fazla elektronu geri saçarak, numunenin daha ağır atomlara sahip alanlarının elde edilen görüntüde daha parlak görünmesini sağlar. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) spektrumları, numunelerin kimyasal bileşiminin kalitatif analizi (yani hangi elementlerin mevcut olduğunu) ve ayrıca yarı kantitatif (yani, bireysel elementlerin yaklaşık konsantrasyonları) analizini yapar. Sem analizi için her bir numune için kırık ve parlak yüzeyler kullanılmıştır. Kırık yüzeylerden SE ve BSE görüntüleri alınarak tane şekli, boyutu, dağılımı gibi mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. SE ve BSE için çalışma mesafesi 8 mm, çalışma voltajı SE için 15 kV BSE

için 20 kV kullanılmıştır. EDX için her bir numunenin yüzeyi parlatılmış ve çalışma mesafesi 8 mm, çalışma voltajı için 20 kV kullanılmıştır.

2.4. Termoelektrik Ölçümler

2.4.1. Isıl iletkenlik katsayısı ölçümleri

Isıl iletkenlik, bir malzemenin ısı iletme yeteneğini tanımlayan bir özelliktir. Isıl iletkenlik katsayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır:

$$\kappa = \rho \cdot C_p \cdot D \quad (2.2)$$

Burada κ ısı iletkenlik, ρ yoğunluk (g/cm^3), C_p ısı kapasitesi ve D ısı difüzivitedir. Yoğunluk dışında kalan değişkenler sıcaklığa bağlı olarak ölçülerek malzemenin belirli sıcaklıklardaki ısı iletkenlik değerleri hesaplanır.

Isıl difüzivite (D), Netzsch LFA cihazı kullanılarak lazer flaş tekniğiyle belirlenmiştir. Lazer flaş yöntemi, yüksek sıcaklıklarda ısı yayılmayı ölçerek ısı iletkenliği belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu metodolojide, kısa bir lazer darbesi veya bir ksenon flaş lambasından gelen ışık darbesi, kare şeklindeki bir numunenin alt tarafını aydınlatır ve numunenin üst tarafındaki sıcaklık tepkisi, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Isıl difüzivite, numune kalınlığından ve maksimum sıcaklık artışının yarısına ulaşmak için gereken süreden hesaplanır.

Yoğunluk, Arşimet yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Bu basit teknik, numunenin havadaki ve sudaki ağırlıklarını belirleyerek uygulanır. Bu sayede, numunenin hacmi (V_s), suyun yer değiştirmesi nedeniyle aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$V_s = \frac{m_s - m_w}{\rho_w} \quad (2.3)$$

m_s numunenin kütlesi, m_w numunenin su altındaki ağırlığı ve ρ_w suyun yoğunluğudur. Numunenin yoğunluğu ρ daha sonra numunenin kütlesi ve hacminin oranı ile hesaplanabilir ($\rho = m_s/V_s$).

Isı kapasitesi, TA marka simultane ısı analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan ölçümler için numune hazırlamanın kritik bir öneme sahip olduğu ve önemli sapmalara neden olabileceği bilinmektedir. Bu nedenle, ısı kapasitesi değeri (C_p), optimizasyon numunelerinin her biri için sabit kabul edilmiştir.

Isıl difüzivite ölçümleri için numuneler 5x5x2 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Yüzeyleri parlatılmış ve ölçüm için uygun hale getirilmiştir; bu işlem grafit sprej ile

kaplanarak tamamlanmıştır. Isı kapasitesi ölçümleri için yaklaşık 20 mg ağırlığındaki toz, 2°C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığı ile 200°C arasında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.4.2. Elektrik iletkenliği ölçümleri

Elektriksel öz direnç ölçümlerinde dört prob yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, iki prob numuneden elektrik akımı geçirmek için kullanılır. Daha sonra, Ohm yasasına göre $R=U/I$, geçen akım I tarafından üretilen potansiyel enerji U 'yu ölçmek için diğer iki prob kullanılır. Mikroohm cinsinden ölçülen elektriksel direnç, numune boyutları kullanılarak hesaplanır.

$$\rho = R \frac{A}{l} = \frac{U}{I} \frac{A}{l} \quad (2.4)$$

A numunenin enine kesit alanını, l ise voltaj probu arasındaki mesafeyi temsil eder. A/l oranı, numunenin şekil faktörü olarak adlandırılır. Numune, çubuk şekilli bir geometriye ve yaklaşık 10 mm × 3 mm × 2 mm boyutlarına sahiptir.

2.4.3. Seebeck katsayısı ölçümleri

Seebeck katsayısı ölçümü 2 prob yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir. Numune önceden belirlenmiş bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve Seebeck voltajının ölçümü sırasında ek bir küçük sıcaklık gradyanı uygulanır. Seebeck katsayısı ölçümü, iki bağlantı noktasındaki sıcaklık algılaması ve buna eşlik eden voltaj ölçümünü içerdiği için her ikisi de aynı anda veya daha kesin olarak, koşulların dengede olduğu bir süre içinde gerçekleştirilmelidir. Elektrotlar arasına dikey bir konumda yerleştirilen numune, ısıtma fırınında bulunan iki ısıtma kaynağı kullanılarak konumlandırılır. Birincil fırın, ölçüm düzeneğini genel olarak kontrol eder ve ölçüm yapılan belirli bir sıcaklığı sağlar. Numune, istenen sıcaklıkta ısıtılıp tutulduktan sonra, alt elektrot bloğuna yerleştirilen ikincil bir ısıtıcı, numune boyunca bir sıcaklık gradyanı oluşturur. Seebeck katsayısı, numune ile temas halindeki termopiletlerin üst ve alt sıcaklıkları (T_1 ve T_2) ve sıcaklık gradyanına tepki olarak aynı teller arasında oluşan elektromotor kuvveti (dE) ölçülerek belirlenir. Numune, dikdörtgen prizma geometrisine ve 10 mm × 3,5 mm × 2 mm boyutlarına sahiptir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ optimizasyonu ve katkılamalarla ilgili yapılan deneylerin sonuçları ve açıklamaları sunulmaktadır. İlk olarak, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'nin optimize edilmesine yönelik yapılan çalışmalardan bahsedilmekte, ardından malzeme miktarının termoelektrik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmektedir. Bunun yanı sıra, TiC, cam ve silisyumun $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ye eklenmesiyle ortaya çıkan termoelektrik özellikler de detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.

3.1. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ Optimizasyonu

Bölüm 2.2.1 ve 2.2.2'de detaylı bir şekilde açıklandığı gibi, Bi, Sb ve Te'nin karışımı, argon atmosferinde ısıtılma tabi tutulur. Ardından, ısıtılma tabi tutulan malzemeler, SPS uygulaması için toz haline getirilir. SPS öncesinde, grafit kalıba konulan tozlar soğuk presleme yöntemiyle sıkıştırılır. Daha sonra, kalıp cihaza yerleştirilir ve 425-450-500 °C sıcaklık, 40-46-50 MPa basınç ve 6-8-10 dakika bekleme süreleriyle sinterleme işlemi uygulanır. Sinterlenmiş numunelerin adları ve sinterleme koşulları Tablo 3.1.'de detaylı bir şekilde sunulmuştur.

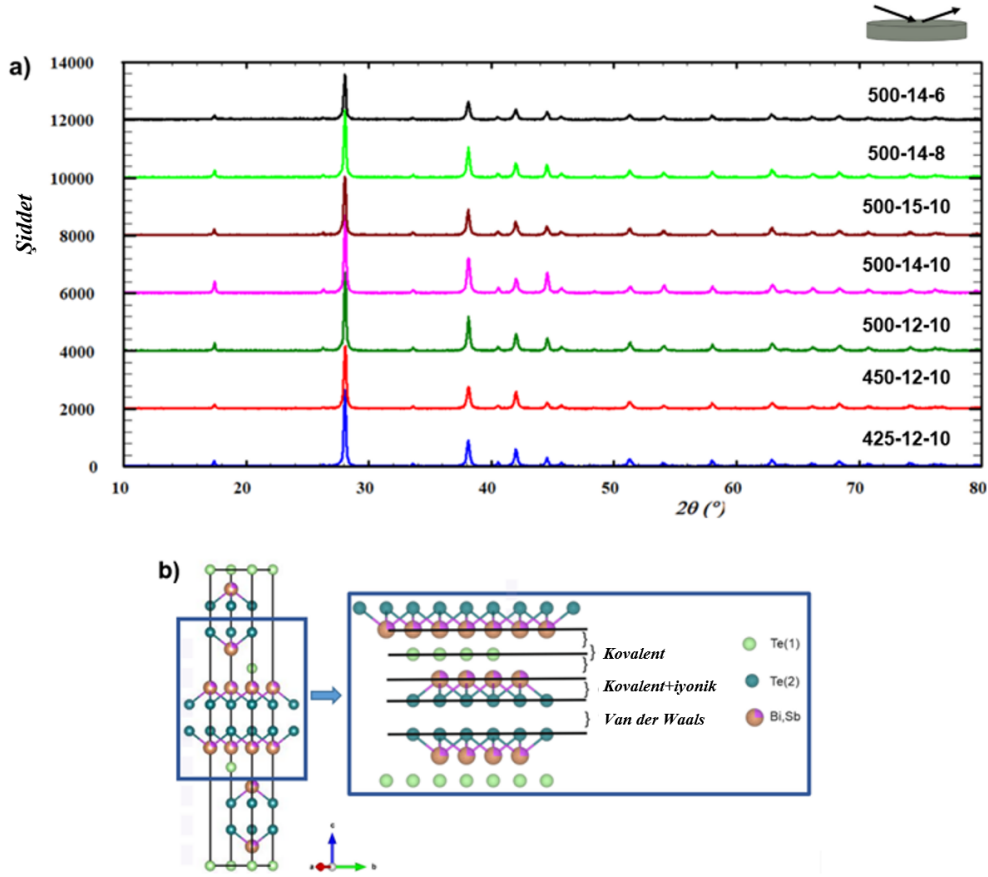
Tablo 3.1. Sinterlenmiş numunelerin adları ve sinterleme koşulları

Numune adı	Sıcaklık (C°)	Basınç (MPa)	Bekleme süresi (min.)	Numune Miktarı
425-12-10	425	40	10	5
450-12-10	450	40	10	5
500-12-10	500	40	10	5
500-14-10	500	46	10	5
500-15-10	500	50	10	5
500-14-6	500	46	6	5
500-14-8	500	46	8	5

3.1.1. Sinterleme sıcaklığının termoelektrik özelliklere etkisi

Şekil 3.1a, argon atmosferinde ısıtılma tabi tutulmuş ve SPS kullanılarak konsolide edilmiş malzemenin XRD (X-ışını kırınımı) faz analizlerini göstermektedir. Tüm numuneler aynı kristal yapısına ve uzay grubuna sahiptir. Şekil 3.1b'de gösterilen Rombohedral yapı ve R-3m (No.166) uzay grubuna ait olan alaşım $\text{Te(2)-Bi,Sb-Te(1)-Bi,Sb-Te(2)}$ olmak üzere beş katmanlı (quintuple layer) tabakalı yapıya sahiptir. Burada Te(1) ve Te(2) yakınındaki Bi,Sb komşuluklarıyla farklı tipte bağa sahip Te atomlarını ayırt etmek için kullanılır. Şekilde görüldüğü gibi Te(1)-Bi,Sb bağı kovalent, Te(2)-Bi,Sb

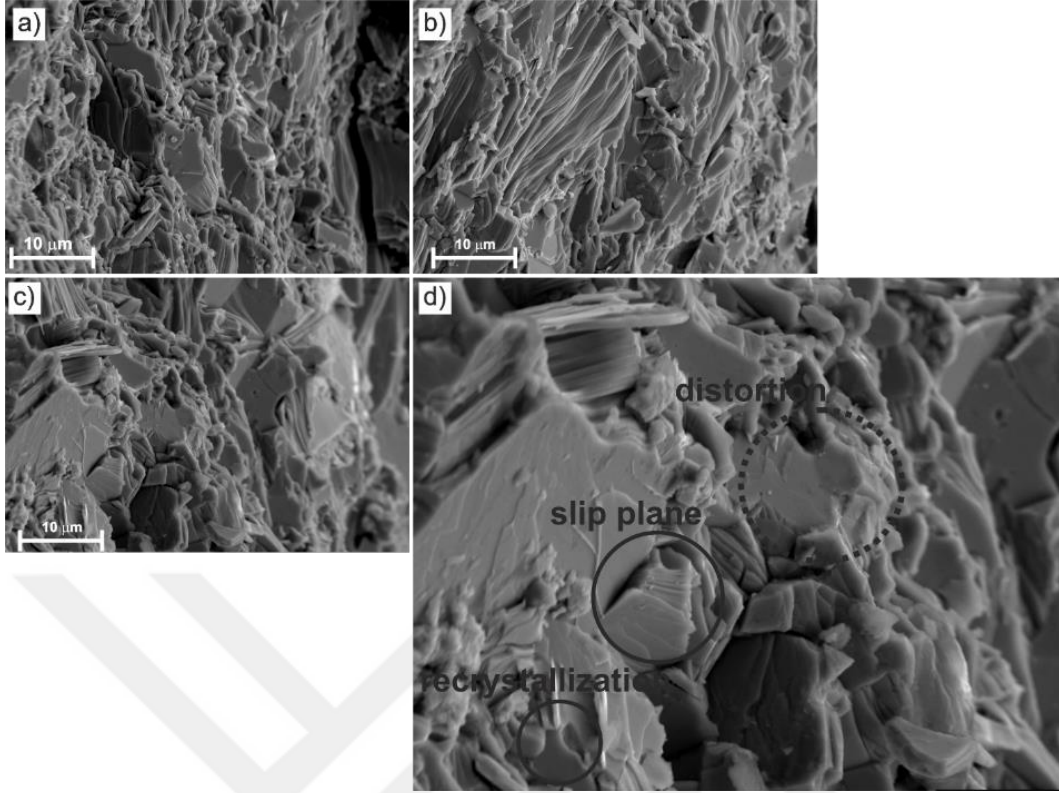
bağı hem kovalent hem iyonik ve Te(2)- Te(2) Van Der Waals tipi bağa sahiptir [45,46,47]. Bu sonuçlar $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımlarının optimizasyon sürecinde başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Tablo 3.2.'de sunulan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ sentezinin kafes parametreleri, 450 °C'deki SPS konsolidasyon sıcaklığı haricinde, sentez sıcaklığının etkisi nedeniyle hafif bir azalma göstermektedir. Bu durum, düzlemler ve yoğunluk sonuçlarıyla tutarlıdır. a, genellikle Te(1) olan bazal düzlem atomları arasındaki mesafeyi ifade eder. Sb ve Bi'nin Te(1) bölgelerini işgal etmesi, a eksenini boyunca kafes genişlemesine yol açabilir. Ayrıca, Te'nin Bi ve Sb konumlarını işgal etmesi, c eksenini boyunca kafes genişlemesine sebep olabilir [67]. Ayrıca Tablo 3.2.'de görüldüğü gibi bizmut oranı arttıkça hücre hacmi de artmıştır. X ışını kırınımı (XRD) piklerinin tepe noktalarında gözle görünür bir değişim gözlenmesinin yanı sıra, (00l) yönü boyunca yönlendirilmiş kristalografik düzlemlerde pik şiddeti farklılıkları dikkat çekicidir. Farklı sinterleme sıcaklıklarında XRD piklerinin genişlemesi ve 2θ değerlerindeki küçük kaymalar, sıcaklığın yükseltilmesinin kristal yapıda düzensizliğe ve kristalit boyutunun değişmesine neden olabileceğini göstermektedir. (00l) yönlenme faktörü, Lotgering yöntemi kullanılarak hesaplanmış olup 0.06 ila 0.08 arasında değişmektedir ve belirgin bir yönlenme olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.1. a) Spark plazma sinterlenme uygulanmış alaşımların XRD desenleri. b) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün kristal yapısı ve bağ diyagramı.

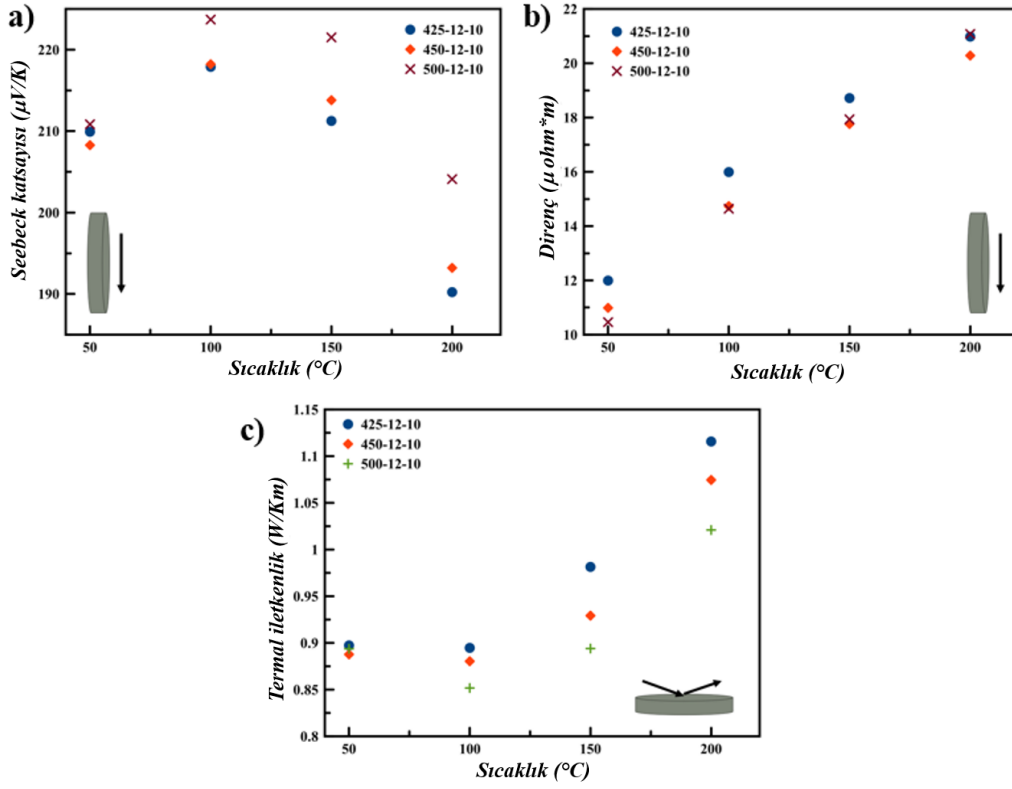
Tablo 3.2. Optimizasyon işlemi sırasında sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün kafes parametreleri, bağıl yoğunluğu, hücre hacmi, Bi, Sb ve Te oranları, lottgering faktörü ve bant aralığı.

Numune adı	a(Å)	c(Å)	Bağıl yoğunluk (g/cm ³)	Hücre hacmi (Å ³)	Bi	Sb	Te	Lottge ring faktörü	Bant aralığı (eV)
425-12-10	4,2983	30,4950	97.4±0.56	487,9179	10,46	32,26	57,27	0,06	0,170
450-12-10	4,2987	30,4961	98.9±0.57	488,0365	10,69	31,59	58,14	0,08	0,172
500-12-10	4,2973	30,4855	97.5±0.49	487,5538	10,27	31,68	57,63	0,06	0,174
500-14-10	4,2968	30,4858	98.0±0.13	487,4417	10,25	32,51	57,24	0,15	0,174
500-15-10	4,2982	30,4930	99.5±0.27	489,2402	10,16	31,87	57,97	0,16	0,174
500-14-6	4,2981	30,4909	99.5±0.23	487,8084	10,29	31,70	58,01	0,29	0,175
500-14-8	4,2991	30,4886	97.2±0.32	488,0063	10,62	31,86	57,52	0,15	0,176



Şekil 3.2. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün ayrıntılı SEM mikrografları: 425 °C (a), 450°C (b), 500°C (c) ve 500 °C (d) (daha yüksek büyütme)

Şekil 3.2.'deki sıcaklığa bağlı SEM mikrografı, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sentezi sırasında tipik bir büyüme mekanizmasını sergilemekte olup, katman yapısı açıkça gözlemlenebilmektedir. Katmanlı yapı, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ büyümesinin iki boyutlu (2D) bir çekirdeklenme büyümesine işaret etmektedir. Reaksiyon sırasında Bi, Sb ve Te atomları, c eksenı boyunca katman yapısına göre ilgili kafes alanlarında istiflenmek üzere, iki boyutlu büyümenin biriktirilmesi ve uzatılması yoluyla biraraya gelmektedir [49]. Lee ve arkadaşlarına göre $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ malzemesi 470 dereceden sonra yeniden kristalleşmeye sahiptir [50]. Bu durum, SPS sıcaklığı yükseldikçe, büyük tanelerin yanı sıra daha küçük tanelerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, SPS sıcaklığındaki artışın distorsiyonun ve kayma düzlemlerinin arttığına işaret ettiği ve yeniden kristalleşme süreci ile daha küçük tanelerin ortaya çıkışının gözlemlendiği belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün farklı sinterleme sıcaklıklarında Seebeck katsayısının (a), direncinin (b) ve toplam termal iletkenliğinin (c) sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 3.3c, farklı SPS sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin toplam ısı iletkenliğini göstermektedir. Toplam ısı iletkenlik k_t , elektronik ısı iletkenlik k_e , bipolar ısı iletkenlik k_b ve kafes ısı iletkenlik k_l 'den oluşur.

$$k_t = k_e + k_l + k_b \quad (3.1)$$

Elektronik ısı iletkenlik k_e , $k_e = L\sigma T$ denkleminde göre Wiedemann-Franz formülünden hesaplanabilir. Burada σ elektriksel iletkenlik, T sıcaklık ve L Lorenz sayısıdır. Lorenz sayısı, tek parabolik bant modeli varsayılarak aşağıdaki denklemden hesaplanabilir [51,52,53].

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{(\lambda+1)(\lambda+3)F_\lambda(\eta_F)F_{\lambda+2}(\eta_F) - (\lambda+2)^2(F_{\lambda+1}(\eta_F))^2}{(\lambda+1)^2(F_\lambda(\eta_F))^2} \right] \quad (3.2)$$

$$\eta_F = \frac{E_F}{k_B T} \quad (3.3)$$

k_B Boltzman sabiti, e elektron yükü, λ saçılma faktörü (akustik fonon saçılması $\lambda = 1$), η_F indirgenmiş Fermi enerjisi ve $F_i(\eta)$ aşağıdaki denklemden hesaplanabilir [51,52,53].

$$F_i(\eta_F) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{1 + e^{(x-\eta_F)}} \quad (3.4)$$

Hesaplanan Lorenz sayıları $1,66 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ ile $1,67 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ arasında değişkenlik göstermekte olup, bu değerler, $2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ olan geleneksel dejenere yarı iletkenler için Lorenz sayısının daha düşük olduğunu yansıtmaktadır [54]. Tüm numunelerde, ölçüm sıcaklığı 50°C 'den 100°C 'ye yükseldikçe, Umklapp fonon-fonon etkileşimi ve tane sınırında/arayüzünde saçılma nedeniyle toplam ısı iletkenlik değerinin azaldığı açıkça gözlemlenmektedir [52]; 100°C 'den sonra, elektron hole rekombinasyonunun bir sonucu olarak içsel davranış sergileyen malzemenin bipolar ısı iletkenliğindeki artış nedeniyle toplam ısı iletkenlik yükselmeye başlar. 50°C 'de, sırasıyla 425-12-10, 450-12-10 ve 500-12-10 numunelerinin ısı iletkenlik değerleri $0,9 \text{ W/mK}$, $0,89 \text{ W/mK}$ ve $0,89 \text{ W/mK}$ olarak belirlenmiştir. SPS sinterleme sıcaklığı arttıkça, malzemenin dokusal yapısı bozulur. Bu, kafes distorsiyonuna ve yeniden kristalleşmeye yol açar. Kafes distorsiyonu ve yeniden kristalleşme, malzeme içindeki düzeni etkiler. Bu durum, fononların dağılımını artırarak ve kafes termal iletkenliğindeki saçılmayı güçlendirerek malzemenin ısı davranışında bir değişikliğe neden olur. Sonuç olarak, toplam termal iletkenlik azalır.

Şekil 3.3a, Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Pozitif Seebeck değerleri, tüm numunelerdeki taşıyıcıların çoğunluğunun "hole" (boşluk taşıyıcısı) olduğunu göstermektedir. Seebeck katsayısı değeri, sıcaklığın artmasıyla maksimuma ulaşır ve ardından bipolar etki (daha yüksek sıcaklıklarda uyarılmış azınlık yük taşıyıcıları) nedeniyle düşer [56]. Bu mekanizma, Olu Emmanuel ve arkadaşları tarafından, sonuçlarımızla paralel olarak, şu şekilde açıklanmıştır: Düşük sıcaklıklarda, baskın mekanizma çoğunluk taşıyıcılardan oluşur, bu durumda azınlık taşıyıcılar elimine edilebilir ve Seebeck katsayısı artar, ancak yüksek sıcaklıklarda, boşlukların, antisite kusurlarının ve elektronların ortaya çıkması, azınlık taşıyıcıların oluşumuna sebep olur ve bu da Seebeck katsayısının azalmasına katkı sağlar. Bu azalma $\alpha = (\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p) / (\sigma_n + \sigma_p)$ denklemi ile açıklanabilir. Burada σ_n , azınlık taşıyıcıların elektriksel iletkenliğini ve α_n , azınlık taşıyıcıların Seebeck katsayısını gösterir [47]. 50°C 'de 425-12-10, 450-12-10 ve 500-12-10 numunelerinin Seebeck katsayıları sırasıyla $210 \mu\text{V/K}$, $208 \mu\text{V/K}$ ve $211 \mu\text{V/K}$ 'dir. Isıl bant aralığı, $E_g = 2eS_{\text{max}}T_{\text{max}}$ ile verilen Goldsmid-Sharp denklemi ile hesaplanmıştır [58]. Malzemelerin bant aralığı değerleri $0,170 \text{ eV}$ ile $0,174 \text{ eV}$ arasında değişir ve SPS sinterleme sıcaklığı arttıkça genişler. Bant aralığının genişlemesi, azınlık

taşıyıcı uyarımını zorlaştırdığı için fermi seviyesinde, taşıyıcı konsantrasyonunda ve etkin kütlede azalmaya neden olur. Bu durumun, Seebeck katsayısının değerinde artışa neden olduğu iyi bilinmektedir [59]. SPS sinterleme sıcaklığı arttıkça Seebeck katsayısının artmasının nedenlerinden biri de budur. Seebeck katsayısındaki sinterleme sıcaklığına bağlı artışa katkıda bulunan başka bir faktör, kafes kusurlarının ve tipik dokunun oluşumunun yarattığı enerji bariyeridir. Bu enerji bariyeri, düşük enerjili taşıyıcıların dağılmasına izin verir ve sonuç olarak Seebeck katsayısının artmasına neden olur [60].

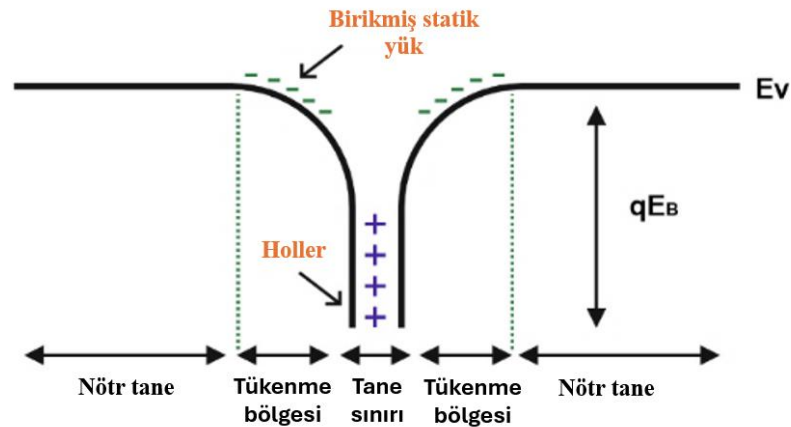
Şekil 3.3b sıcaklığa bağlı direnç değerlerini göstermektedir. Elektriksel iletkenlik, teorik olarak "n" taşıyıcı konsantrasyonu ve "μ" hareketlilik olmak üzere iki faktör tarafından belirlenebilir. Elektriksel iletkenlik denkleminde, hareketlilik ve taşıyıcı konsantrasyonu şu şekilde ifade edilir: $\sigma = n e \mu$, burada e elektronun elektrik yükünü temsil eder [61]. Jun ve arkadaşlarına göre, taşıyıcı konsantrasyonları üç şekilde meydana gelebilir: Bunlar Te(2) boşluklarında Sb/Bi yerleşimleri, Te(1) boşluklarında Sb/Bi yerleşimleri veya Bi/Sb boşluklarında Te yerleşimleridir. Sb/Bi'nin tellür boşluklarına yerleştirilmesi, hole'lerin oluşmasına neden olurken, Te'nin Bi/Sb boşluklarına yerleştirilmesi ise elektronların ortaya çıkmasını sağlar. Bu üç antisite kusurunun oluşum enerjileri sırasıyla 0.47, 0.76 ve 0.94'eV'dir [62]. Z. Stry ve diğerlerine göre Sb₂Te₃-Bi₂Te₃ karma sistemi için oluşum enerjileri 0.35 eV ve 0.50 eV'dir [63]. Tellür'ün boş pozisyonlarına Sb/Bi yerleşimi enerji açısından daha olasıdır. Özellikle Sb, Bi'ye kıyasla elektronegatiflik açısından Te boşluğuna daha kolay yerleşir [64]. Te'nin buharlaşması ve Bi'nin Te boşluğuna yerleşmesi veya Sb'nin Te boşluğuna yerleşmesi, taşıyıcı konsantrasyonunda bir artışa ve antisite kusurlarında bir artışa neden olacaktır. V_{Te} , V'_{Bi} ve V'_{Sb} sırasıyla Te, Bi ve Sb boşluklarıdır; Te, Bi veya Sb boşluklarına yerleştirildiğinde, Te_{Bi} veya Te_{Sb} bir elektron oluşturur ve V_{Te} iki elektron oluşturur [65,66]. Olu Emmanuel ve ekibinin açıklamalarına göre, bu durum, bant bükülmesine ve belirgin elektrostatik potansiyalin oluşmasına yol açmaktadır. Bu potansiyel, yüksek enerjili elektronların daha az etkilenmesi ve düşük enerjili elektronların daha fazla dağılmasıyla enerjiye bağlı elektron saçılımını indükler. Azınlık taşıyıcılarının elektriksel iletkenliğe katkısı, bu şekilde devam ederek başlangıcını daha yüksek bir sıcaklığa kadar geciktirebilir ve bu da bipolar etkinin etkisini azaltabilir [67].

Bir malzemenin elektriksel iletkenliğini belirlerken, genellikle göz önünde bulundurulması gereken diğer faktör, malzeme içindeki taşıyıcının hareketliliğidir.

$$\mu_w = \frac{3h^3\sigma}{8\pi e(2m_e k_B T)^{3/2}} \left[\frac{\exp\left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} + \frac{\left[\frac{3|S|}{\pi^2 k_B/e}\right]}{1 + \exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} \right] \quad (3.5)$$

Denklem 3.5.'de gösterilen malzemenin hareketlilik değeri, taşıyıcıların ne kadar kolay hareket edebildiğine bağlıdır. Ancak, üretim sonrasında elde edilen tane sınırları, bu değerin sonucunu etkiler. Tane sınırlarında oluşan bizmut ve antimon boşlukları, bulk malzemeden daha büyük oluşum enerjisine sahip doğal bir potansiyel bariyer sağlar [68]. Bu nedenle, genel olarak tane sınırları, saçılma merkezleri gibi görünmektedir. Ancak Matthiessen kuralı ile açıklanan bu durum, sıcaklığa bağlı iletkenlik ve hareketlilik değişimini yeterince açıklayamamaktadır. Çünkü direnç, tane sınırları ile beraber taneyi homojen bir yapı olarak ele almaktadır. Bunun yerine, Kuo ve diğerleri tarafından kullanılan tane sınırlarının olduğu varsayılır ve bu, farklı bir aşama olarak düşünülmelidir. Sonuç olarak, tane sınırının homojen olmayan karakterini anlayabilmek için tane sınırının oluşturduğu eksilme zonunu farklı bir faz olarak ele almak gerekir [69].

Bu durum, Şekil 3.4'te gösterildiği gibi, tane sınırı arayüzünde pozitif yük yakalamaya bağlı olarak bant bükülmesini içeren enerji seviyesi diyagramında tasvir edilmiştir. Varsha ve diğerlerine göre, bant aralığı içinde arayüz durumları ve tane sınırları arasında tuzak görevi gören yüksek yoğunluklu yerleştirilmiş enerji seviyeleri bulunmaktadır. Bu nedenle, tane sınırlarının arayüzlerinde ve uzay-yük alanlarında negatif bir yük birikimi olmaktadır. Tane sınırı temasında bulunan pozitif yükün konveksiyona karşı bir bariyer işlevi görmesi olasıdır [70].



Şekil 3.4. P tipi bir yarı iletkende tane sınırı (GB) boyunca potansiyel bariyer

Taneden tane sınırına geçiş yapan taşıyıcılar için bant taşıma denklemine dayalı iletkenlik denklemi aşığıda verilmiştir.

$$\sigma_i = \sigma_{Eo}(T)\lambda F_{\lambda-1}(\eta_F) \quad (3.6)$$

Burada η_F indirgenmiş fermi enerjisi, λ saçılma faktörü, σ_{Eo} iletkenliğin büyüklüğünü belirleyen taşıma katsayısıdır. Nötr faz, akustik fonon saçılması ($\lambda=1$) ile karakterize edilirken, iyonize safsızlık sa ılması ($\lambda=3$) ile karakterize edilir [71].

Tablo 3.3. *Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃'ün oda sıcaklığında mobilite ve taşıma katsayıları.*

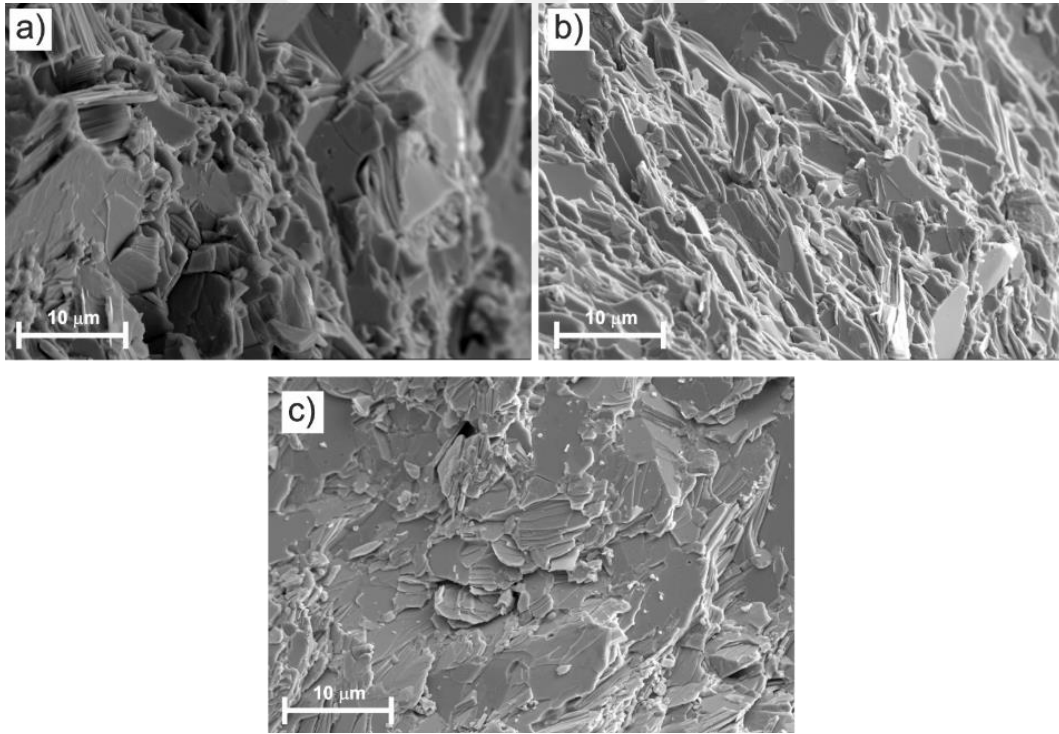
Numune Adı	Mobilite (cm ² /Vs)	Tane sınırı taşıma katsayısı (S/cm)
425-12-10	382	16,74
450-12-10	409	25,88
500-12-10	442	35,90
500-12-10	442	35,90
500-14-10	417	29,21
500-15-10	389	25,98
500-14-6	406	27,35

Ağırlıklı hareketlilik ve taşıma katsayısı değerleri Tablo 3.3.'te gösterilmiştir. Tane sınırlarının her iki tarafında, arayüzlerde ve uzay-yük bölgelerinde negatif bir yük üretilir. Tane sınırı arayüzünde sıkışan pozitif yük, yük taşıyıcı taşınması için potansiyel bir engel oluşturur. Bu durum, taşıyıcı saçılımını artırır ve hareketliliği azaltır. Sonuç olarak, bu elektriksel iletkenliğin azalmasına neden olur. Sonuçlar incelendiğinde artan ölçüm sıcaklığı ile direnç doğrusal bir şekilde artar ve dejenere bir yarı iletken taşıma özelliği sergiler [72]. 50°C'de 425-12-10, 450-12-10 ve 500-12-10 numunelerinin direnci sırasıyla 12 µOhm*m, 11 µOhm*m ve 10,5 µOhm*m'dir. Daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme, bu yüzeylerde oluşturulan potansiyel bariyeri azaltarak daha fazla hareketliliğe ve dolayısıyla daha iyi elektriksel iletkenliğe yol açar.

3.1.2. Sinterleme basıncının termoelektrik özelliklere etkisi

Basıncın termoelektrik özellikler üzerindeki etkisini araştırmak için numuneler 500°C'de 40-46-50 MPa basınçta 10 dakikalık bekleme süresi ile sinterlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, tüm numuneler teorik yoğunluklarının %97'sinden fazlasına kadar yoğunlaştırılmış ve yoğunlaştırma işlemi neredeyse bitmiştir. Mikroyapısal değişikliklerin, yoğunlaştırma tarafından oluşturulan ek ısı enerjisi kullanması

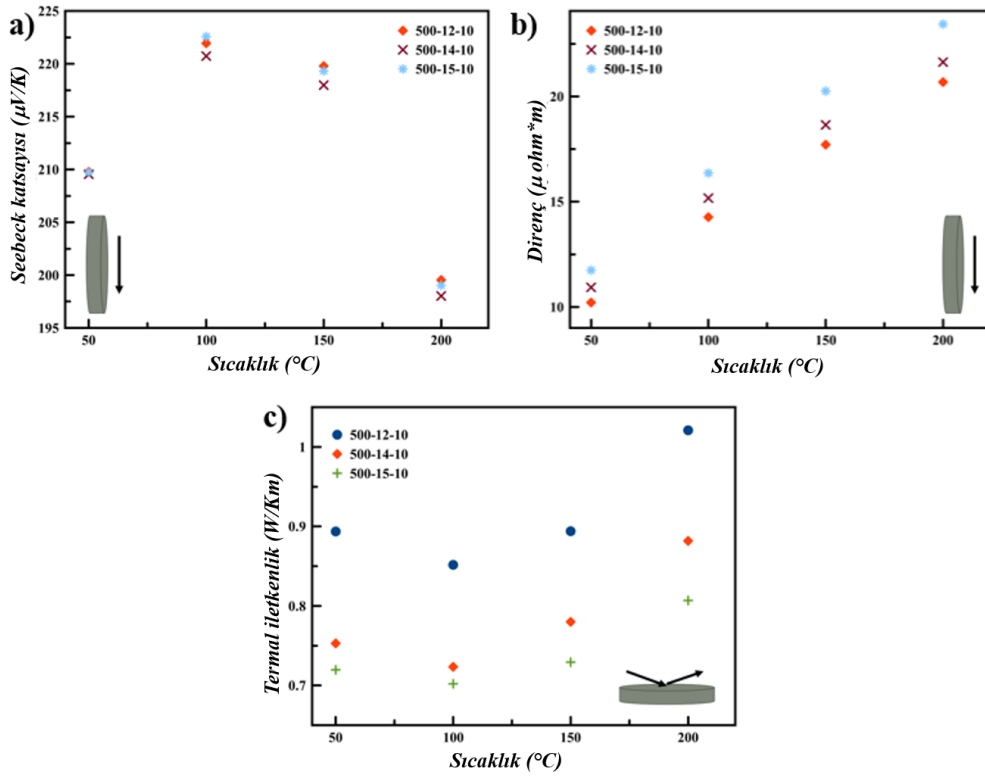
beklenmektedir. Bu nedenle, SPS joule ısıtma ile meydana gelen mikroyapı değişikliklerinin, termoelektrik özelliklerde gözlenen farklılıklara neden olduğu makul bir varsayım olarak kabul edilebilir. Kafes parametreleri, sinterleme basıncı artışının etkisiyle c-bazal düzlemde bir artış göstermektedir. Tüm sinterleme basınçları için c eksenini artarken, 46 MPa için Sb oranlarına bağlı olarak a ekseninde azaldığı görülmektedir. Basınç, sentez işlemi sırasında kristal düzlemlerinin her yönde büyümesini sınırlar ve bu da kristalizasyon düzlemlerinin kırılmasına neden olur. (00l) düzlemlerinin yönelme dereceleri, 0.08-0.16 arasında değişen Lotgering yöntemi ile hesaplanır. Deneylerden elde edilen sonuçlar, basınç ve yönelim arasında pozitif bir ilişki olduğunu ve bu da basıncın yönelim üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5. 40 MPa (a), 46 MPa (b) ve 50 MPa (c) farklı basınçlarda sentezlenen $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 'ün SEM mikrografları.

Şekil 3.5'deki basınca bağlı SEM mikrografı, sentezlenmiş $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 'ün tipik bir büyüme mekanizmasını sergilemekte olup, katman yapısı açıkça gözlemlenebilmektedir. Lamellar kristal düzlemlerden oluşan yapı, kristal yüzeylerinde iyileşme gösterdiği gibi, aynı zamanda bir yoğunlaşma tepkisi sergiler. Artan basınçla birlikte tane sınırları ve kırık kristal düzlemleri daha belirgin hale gelir. Kafes kusurları gibi bozulmuş katmanlar,

bu mikrograflarda açıkça görülebilmektedir. Xin ve arkadaşlarına göre, bu kusurlar, artan basınç sonucunda van der Waals bağının (Te(1)-Te(1)) parçalanmasıyla meydana gelir. Ayrıca, yeniden kristalleşme sonucunda mikro ve nano boyutlu parçacıklar bir arada bulunur. Tane sınırlarının yüksek yoğunluğu, karışık tane boyutu ve kafes kusurları genellikle fonon saçılımını artırabilir ve bu da ısı iletkenliğinde bir azalmaya neden olabilir; bu durum, genellikle en kritik noktalar olarak kabul edilir. Bu nedenle, artan basınç, tane sınırları, tane boyutları ve kafes kusurlarının ısı taşıma özelliklerini etkileyerek termoelektrik özelliklerin geliştirilmesinde etkili bir tekniktir. [73,74]



Şekil 3.6. Sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün farklı sinterleme basınçlarında Seebeck katsayısının (a), direncinin (b) ve toplam termal iletkenliğinin (c) sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 3.6c, farklı basınçlarda sentezlenen numunelerin toplam ısı iletkenliğini göstermektedir. Tüm numuneler için hesaplanan Lorenz sayıları $1,66 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 'dir. 50 °C'de, sırasıyla 500-12-10, 500-14-10 ve 500-15-10 numunelerinin ısı iletkenlikleri 0,9 W/mK, 0,75 W/mK ve 0,72 W/mK olarak ölçülmüştür. Basınç arttıkça, toplam ısı iletkenlik azalmıştır. Artan basınç, numunelerin ısı taşıma özelliklerini çeşitli faktörler aracılığıyla etkileyebilir: i) Malzemelerin metalik doğası nedeniyle, tüm malzemelerin elektronik ısı iletkenliği sıcaklıkla azalma eğilimindedir. Sonuçlar öz direnç değerleri ile

orantılıdır ve artan basınçla elektronik ısı iletkenlik değ erlerinin dü ştü ğü gözlemlenmiştir; ii) SPS iş lemi, tanelerin büyümesini engelleyecek kadar kısa bir sürede gerç ekleş ir. Artan basınçla birlikte, tane boyutundaki farklılıklar, sınır saçılması ve heterojen atom kü tlesi, fononları dağıtabilir ve kafes ısı iletkenliğinde bir azalmaya neden olabilecek gerilim ve kü tle dalgalanmalarında bir artışa yol açar; iii) Katmanlı kristal düzlemlerden oluş an bir kristalin dokusu, basınç altında daha yoğun ve homojen hale gelebilir, bu da kristal yüzeylerinde bir iyileş me sağ lar. Ancak, basınç arttıkça, tane sınırlarının oluş umu ve kırık kristal düzlemleri daha belirgin hale gelir. Bu durum, daha fazla tane sınırı ve kırık kristal düzlemi olduğ unda fonon akış ını engelleyebilir ve ısı iletkenliğ i azaltabilir; bu da ısı nın kristal boyunca hareket etmesini daha zor hale getirebilir.

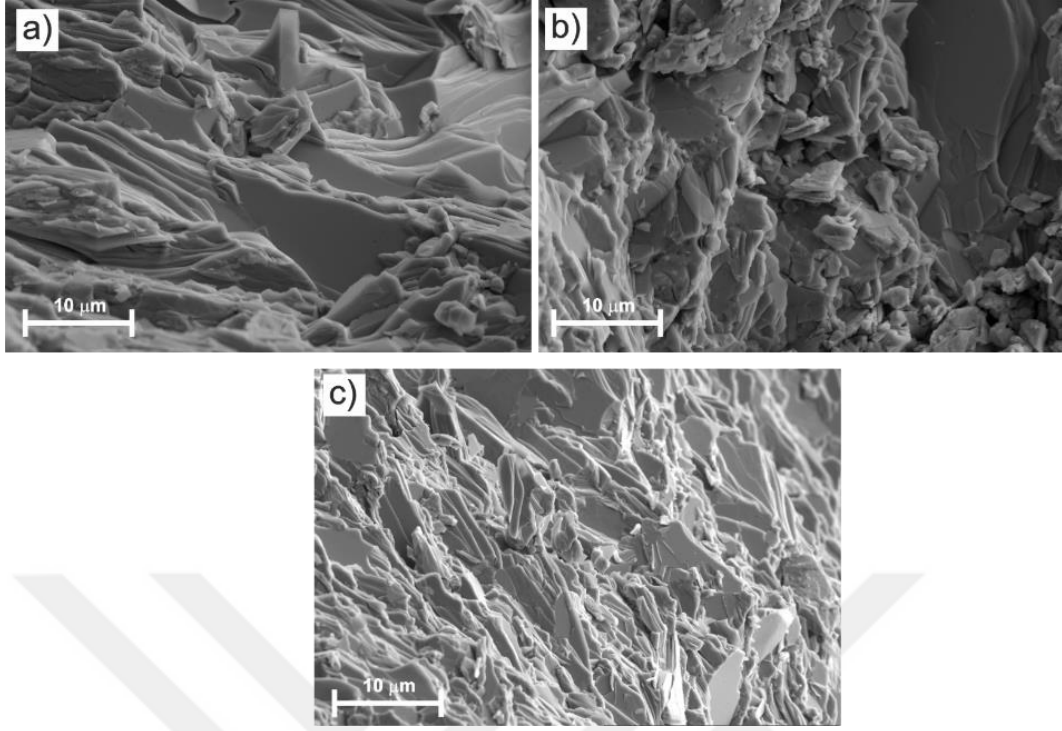
Ş ekil 3.6a, Seebeck katsayısının sıcaklığ a bağı mlılığ ını göstermektedir. Malzemede meydana gelen basınç değ iş iminin, Seebeck katsayısı üzerinde pek bir etkisi olmadığı görü nmektedir; çünkü Seebeck etkisi, esas olarak malzemedeki enerji bantları tarafından belirlenir. Seebeck katsayısı, malzemenin enerji bantlarının şek li ve konumuyla doğ rudan iliş kilidir, bu özellik ise malzemenin elektronik yapısı tarafından belirlenir. Basınç değ iş iklikleri, malzemenin kafes yapısını etkileyebilir, ancak elektronik yapıyı veya enerji bantlarının şek lini ve konumunu önemli ölçüde değ iş tirmez. Bu nedenle, basınç değ iş iklikleri, kristal yapısını değ iş tirerek elektriksel ve ısı iletkenliğ i etkileyebilir, ancak 40-46-50 MPa basınç için Seebeck katsayısı üzerinde belirgin bir etki gözlenmemiştir.

Ş ekil 3.6b, farklı basınçlara bağı lı direnç değ erlerini, Tablo 3 ise hareketlilik ve tane sınırı taşıma katsayılarını göstermektedir. 50°C'de, sırasıyla 500-12-10, 500-14-10 ve 500-15-10 numunelerinin direnç değ erleri 10,5 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$, 10,9 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$ ve 11,8 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Hareketlilik ve tane sınırı taşıma katsayısına bağı lı olarak, basınç arttıkça elektriksel iletkenlik azalmaktadır. SPS basıncı ile hareketlilik ve taşıyıcı taşıma katsayısındaki azalmanın bir nedeni, malzemenin artan yoğunluğ undan kaynaklanmaktadır. SPS iş lemi sırasında uygulanan yüksek basınç, toz parçacıkların konsolidasyonu ile sonuçlanmakta ve bu da malzemenin yoğunluğ unun artmasına neden olmaktadır. Yoğunluk arttıkça, taşıyıcıların hareket etmesi için mevcut alan azalır, bu da hareketlilikte ve taşıyıcı taşıma katsayısında bir azalmaya yol açabilir. SPS basıncı ile hareketlilik ve taşıyıcı taşıma katsayısının azalmasına katkıda bulunabilecek bir diğ er faktör de malzemede kusurların oluş masıdır. SPS sırasında uygulanan yüksek sıcaklık ve basınç, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi kusurların oluş umuna yol açabilir. Bu

kusurlar, taşıyıcılar için saçılma merkezleri görevi görerek hareketlilikte ve taşıyıcı taşıma katsayısında azalmaya yol açabilir.

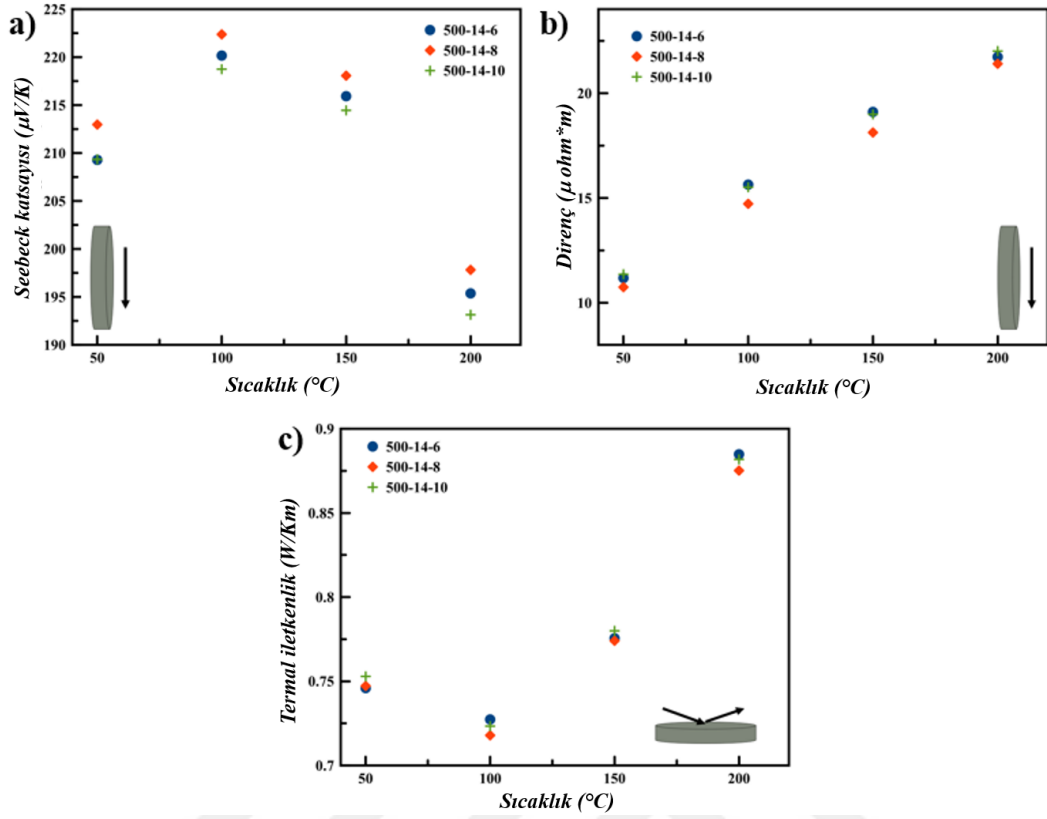
3.1.3. Sinterleme bekleme süresinin termoelektrik özelliklere etkisi

Termoelektrik özellikler üzerindeki bekleme süresinin etkisini araştırmak amacıyla, numuneler 500°C ve 46 MPa basınç altında sırasıyla 6, 8 ve 10 dakika süreyle sinterlendi. Bu çalışma, numunelerin bekleme süresi ile termoelektrik özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemek üzere tasarlanmıştır. XRD pik şiddetleri, genişlikleri ve konumları, bekleme süresine bağlı olarak doğrusal olmayan bir değişim sergiler. Özellikle, bekleme süresinin 6 dakikadan 8 dakikaya çıkarılmasının kafes parametrelerinde bir artışa neden olduğu, ancak buna karşılık 10 dakikalık bir bekleme süresinde müteakip bir düşüşün gözlemlendiği belirlenmiştir. Bekleme süresinin artmasıyla birlikte yönelme faktörü, 0,28'den 0,15'e düşmüştür. Bu durumda, plastik deformasyon ve dislokasyon hareketinin etkisi önemli bir katkı sağlamış olabilir. Basınç, bir malzemede plastik deformasyona ve yapısal değişikliklere neden olabilir. Bekleme süresi arttıkça, dislokasyonların deformasyonu kabul etmeleri için daha fazla zamanları oluşur. Bu süreç, bekleme süresinin artmasıyla yönelme faktörünü düşürerek ek dislokasyonların taşınmasına ve etkileşime girmesine izin verir. Aynı zamanda, yeniden kristalleşme de yönelme faktörünü azaltabilir. Yeniden kristalleşme, basınç altında çeşitli yönlerde yeni tanelerin oluşmasına olanak tanır. Bu süreç, iç gerilimleri hafifletir ve kristal yönelimlerini izotropik olarak dağıtarak yönelme faktörünü azaltabilir.



Şekil 3.7. Sentezlenen $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 'ün farklı sinterleme basınçlarında SEM görüntüsü.

Bekleme süresine bağlı SEM görüntüleri, Şekil 3.7.'de sunulmuştur. SEM görüntülerine dayanarak, malzemelerin mikro yapısında belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir.



Şekil 3.8. Sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün Seebeck katsayısının (a), direncinin (b) ve toplam termal iletkenliğinin (c) farklı sentez bekleme sürelerinde sıcaklığa bağlılığı.

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün farklı bekleme sürelerindeki toplam ısı iletkenliği Şekil 3.8c'de gösterilmektedir. Tüm numuneler için hesaplanan Lorenz sayıları $1,66 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 'dir. Bekleme süresindeki değişimin (6-8-10 dk.) ısı iletkenlik üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve tüm değerlerin 0,75 W/mK olduğu görülmüştür.

Şekil 3.8a, Seebeck katsayısının bekleme süresine bağımlılığını göstermektedir. 50 $^{\circ}\text{C}$ K'de, 500-14-6, 500-14-8 ve 500-14-10 numunelerinin Seebeck katsayıları sırasıyla 209 $\mu\text{V/K}$, 212 $\mu\text{V/K}$ ve 210 $\mu\text{V/K}$ 'dir. 6 ve 10 dakika bekleme süresi için Seebeck katsayısı değeri aynı kalırken, 8 dakika bekleme süresi için Seebeck katsayısında artış gözlenmiştir. Bu durum, tane sınırı katsayısındaki bir azalma ile birlikte, tane sınırı filtrelemesinden kaynaklanmaktadır.

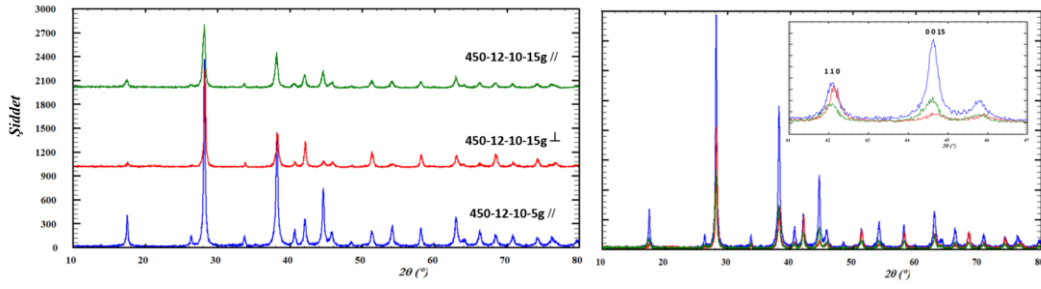
Şekil 3.8b, bekleme süresine bağlı direnç değerlerini, Tablo 3 ise hareketlilik ve tane sınırı taşıma katsayılarını göstermektedir. 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de, sırasıyla 500-14-6, 500-14-8 ve 500-14-10 numunelerinin direnç değerleri 11,2 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$, 10,7 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$ ve 10,9 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Şaşırtıcı bir şekilde, artan mobiliteye bağlı olarak azalan tane sınırı taşıma katsayısı, elektrik iletkenliğini 8 dakika bekleme süresi için artırmıştır.

Tane sınırı taşıma katsayısındaki azalma ve mobilitedeki artış, kristalografik dizilimdeki değişikliklerin veya kusurlardaki azalmaların taşıyıcı hareketliliğini artırmasından kaynaklanabilir. Bu durum, tane sınırı özelliklerini etkileyerek tane sınırını düşürebilir ve taşıma katsayısını artırabilir. Ancak, bu genel bir hareketlilik artışına neden olurken, aynı zamanda tane sınırı taşıma katsayısında bir azalmaya yol açabilir.

Bu bölümde genel olarak, çok kristalli $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımları, basit ve uygun bir yöntemle sentezlenmiştir. Sinterleme işlemi, kurucu elementlerin eritilmesini ve bunu takiben önceden mekanik alaşımlama veya tellür ilavesi olmadan spark plazma sinterleme (SPS) sürecini içermiştir. Elde edilen malzemeler, tek fazlı, homojen bir yapıya ve yüksek termoelektrik performansa sahiptir. Numunelerin optimizasyon sürecinde, SPS sıcaklığının artmasıyla birlikte elektrik iletkenliğinin iyileştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, SPS işlemi sırasında daha yüksek sıcaklıkların, yük taşıyıcılarının daha iyi bağlanabilirliğini ve hareketliliğini teşvik ederek, gelişmiş elektriksel iletkenliğe yol açtığını göstermektedir. Aynı zamanda, bu durum iyileştirilmiş fonon saçılmasına neden olarak daha düşük ısı iletkenliğe katkı sağlar. Bununla birlikte, malzemenin yoğunlaşması fonon hareketini ve ısı transferini sınırlar, bu da iyileştirilmiş ısı iletkenliğe katkıda bulunur. Sağlanan bilgilere dayanarak, ucuz ve basit yöntemler kullanılarak yüksek performanslı $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ termoelektrik malzemelerin sentezlenmesi yaklaşımının, değişen sıcaklık, basınç ve bekleme süresinin etkisine ilişkin gelecekteki araştırmalar için bir temel oluşturabileceği öne sürülebilir. Bu durum, Bi_2Te_3 bazlı alaşımların termoelektrik özellikleri üzerine odaklanan çalışmalar için bir ilham kaynağı olabilir.

3.2. Madde Miktarının Termoelektrik Özelliklerine Etkisi

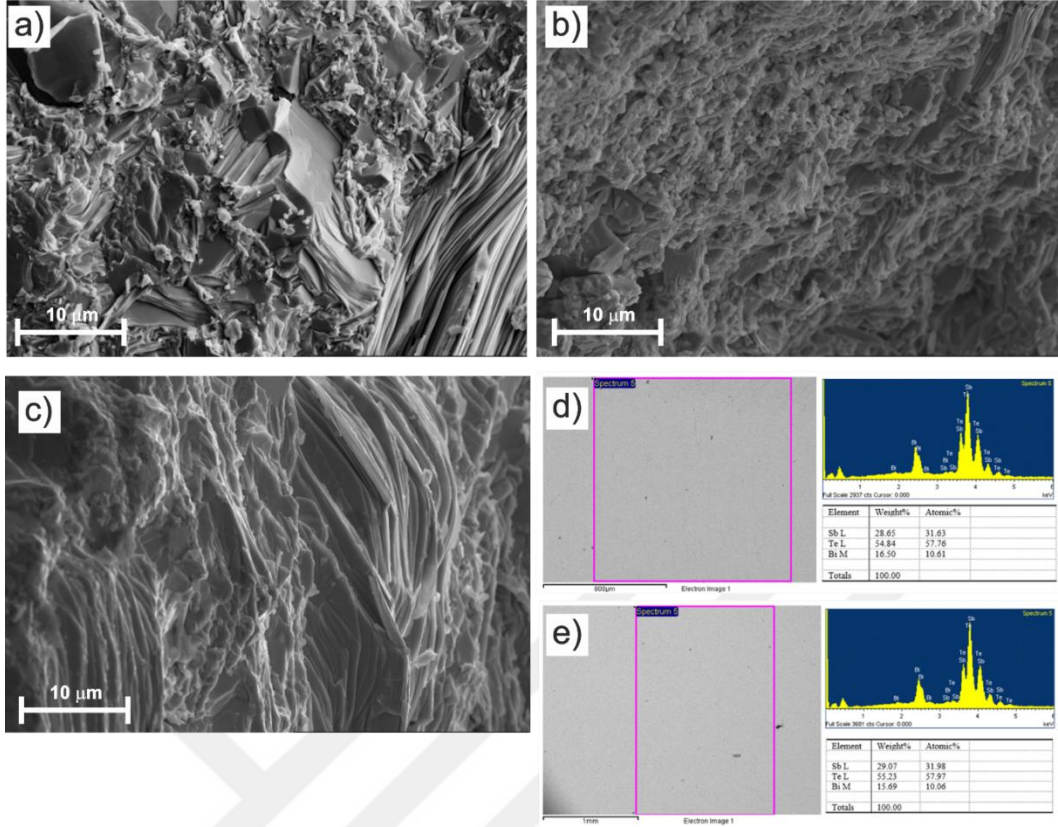
Madde miktarının ve yönlenme farkının termoelektrik özelliklere olan etkisini incelemek amacıyla, numuneler 450°C sıcaklıkta ve 40 MPa basınç altında 10 dakika süreyle sinterlendi. Bu sinterleme işlemi, 15 g ve 5 g miktarlarındaki örnekler için gerçekleştirildi.



Şekil 3.9. a) 5 g ve 15 g numunelerin XRD faz diyagramı, 5 g ve 15 g numunelerin pik şiddetlerinin karşılaştırılması.

Şekil 3.9., hem 15 g ağırlığındaki hem de 5 g ağırlığındaki numunenin X-ışını kırınım (XRD) faz diyagramını göstermektedir. Şekil 3.9.'da gösterilen veriler, iki farklı yüzey tipinden elde edilmiştir: basınç eksenine dik konumlandırılmış olan düzlemsel yüzeyler ve basınç eksenine paralel hizalanmış olan düzlemsel olmayan yüzeyler. (001) indeksli pikler, düzlemsel yüzeylerde, düzlemsel olmayan yüzeylere göre daha belirgin bir şekilde görülmektedir. İndekslenmiş (111) pikleri, belirli bir tercih edilen yönlendirmeyi temsil eder ve bu yönlendirme basınç eksenine dik olan bir c-düzlemi içerir.

Farklı toz miktarları içeren numuneler karşılaştırıldığında, özellikle 5 gram ve 15 gram ağırlığındaki örneklerin aynı yönden değerlendirildiği durumda, pik şiddetlerinin belirgin bir şekilde arttığı ve daha güçlü bir yönelim derecesi sergilediği gözlemlenmektedir. Bu durum Şekil 3.9b'de gösterilmektedir. Fark, temel olarak iki ana değişkenle ilişkilendirilebilir. Yüksek miktarda malzeme içeren numuneler, kristal taneleri arasındaki sınırların etkili bir şekilde yer değiştirmesini veya bozulmasını engelleyebilir. 15 g toz numunesindeki daha yoğun yapı, tane sınırlarının varlığı nedeniyle yönelim üzerinde kısıtlamalara neden olabilir ve bu durum, yönelim derecesinde bir azalmaya yol açabilir. Dikkate alınması gereken başka bir faktör, daha küçük numune miktarlarının daha hızlı ve düzenli ısı iletimini kolaylaştırma potansiyeline sahip olmasıdır. Sınırlı miktardaki toz numuneleri, gelişmiş termal iletkenlik sergileyebilir; bu nedenle numunenin ısınması sırasında daha iyi homojenlik, yüksek kristallenme ve yönlendirme elde etmeyi kolaylaştırabilir.

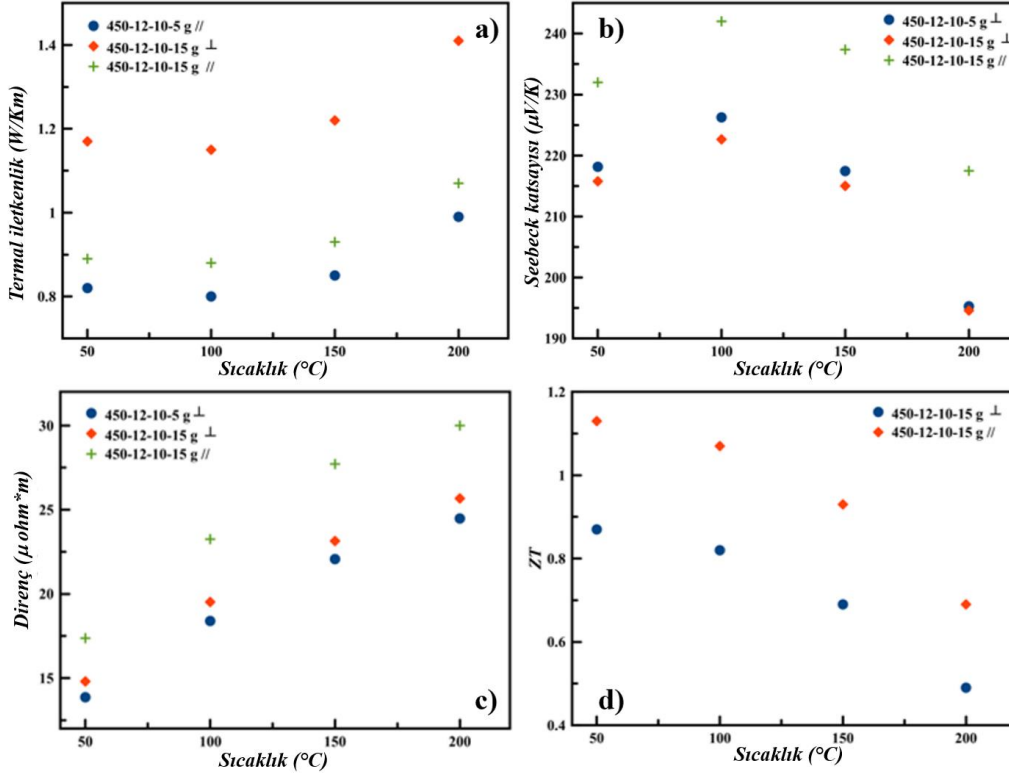


Şekil 3.10. a) 450-12-10-15g'nin kesit SEM görüntüsü; b) 450-12-15g'nin üstten görünüm SEM görüntüleri; c) 450-12-5g'nin üstten görünüm SEM görüntüleri; d) 450-12-10-5g'nin EDX ile Bi, Sb ve Te bileşenlerinin atomik oranları e) 450-12-10-15g'nin EDX ile Bi, Sb ve Te bileşenlerinin atomik oranları.

5 g ve 15 g örneklerin mikroyapı gelişimini kapsamlı bir şekilde anlamak amacıyla, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri örneklerin kırık yüzeylerinden elde edilmiştir. Bu görüntüler hem SPS basınç yönüne dik hem de paralel olanları içermektedir ve Şekil 3.10'da görüldüğü gibi sunulmaktadır. SPS basıncına paralel olan ince ve kalın numuneler karşılaştırıldığında, açıkça görülmektedir ki ince numunelerde taneler daha uzun plakalar halinde uzanmış ve daha yoğun bir yapı sergilemektedir. Öte yandan, kalın numuneler genel olarak daha küçük taneler içermekte olup, yer yer plakalar gözlemlense de çoğunlukla eş eksenli tanelerden oluşmaktadır.

Şekil 3.10d-e, ince ve kalın numuneler arasındaki element bileşimindeki farklılıkları gösteren SEM-EDX element oranlarını sunmaktadır. Özellikle dikkat çekici olan nokta, kalın numunelerin, ince numunelere göre biraz daha yüksek bir Te (tellür) konsantrasyonu sergilemesidir. Bu durumun temel nedeni, daha önce belirttiğimiz gibi, kalın numunelerin, ince numunelere göre ısıyı daha zor dağıtmasıdır. İnce numuneler ısıyı daha hızlı ve eşit bir şekilde iletebilir, bu da numunenin tüm bölgelerinin eşit şekilde

ısınmaya yardımcı olur. Bununla birlikte, kalın numunelerde ısıнын dağılımı daha yavaş ve düzensiz bir süreçle karakterize edilir. Bu durum, bazı bölgelerde daha yüksek sıcaklıkların yaşanmasına, diğer bölgelerde ise daha düşük sıcaklık artışlarına neden olabilir. Sonuç olarak, bu durum Te'nin buharlaşmasını engelleyebilir ve numunenin farklı bölgelerinde element bileşiminde değişikliklere neden olabilir.



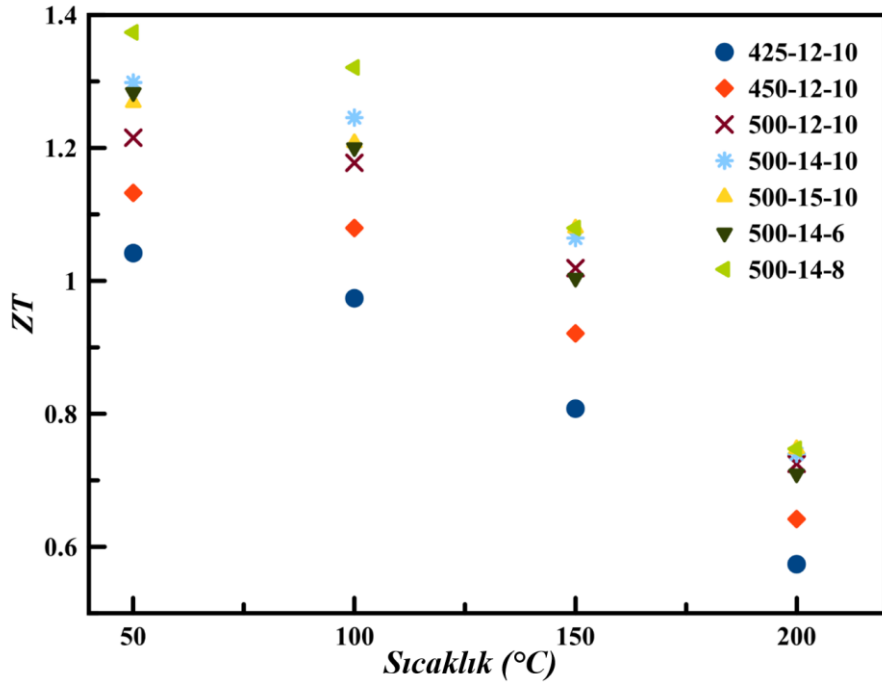
Şekil 3.11. Farklı numune miktarlarında sentezlenen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün termal iletkenliği (a), Seebeck katsayısı (b), direnç (c) ve ZT (d) değerlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 3.11a, 15 gram ağırlığındaki numuneler için SPS basıncına dik ve paralel yöndeki ısı iletkenlik değerlerini, ayrıca 5 gram ağırlığındaki numune için SPS basıncına paralel yöndeki ısı iletkenlik değerlerini göstermektedir. 450-12-10-5g ve 450-12-10-15g'ye kıyasla, 15 g örneğinin 5 g örneğine göre daha yüksek ısı iletkenlik sergilemesi ile gözlemlenen fenomen, toz miktarındaki artışa bağlanabilir. Daha önce belirtildiği gibi, bu yüksek toz içeriği, tek tek kristal taneleri arasındaki sınırların yer değiştirmesini veya bozulmasını engeller ve sonuç olarak fonon saçılımında bir azalmaya neden olur. 450-12-10-15g numunesinin dik ve paralel ısı iletkenlik değerleri incelendiğinde, yüksek anizotropiye sahip olan BST malzemesinin, SPS basıncına dik yönde, paralel yöne göre daha yüksek ısı iletkenlik değeri sergilediği görüldü. Isıl iletkenlik ölçümleri

değerlendirildiğinde, 450-12-10-5g numunesinin ısı iletkenliğinin, 450-12-10-15g numunesine kıyasla yaklaşık %8'lik bir azalma gösterdiği görülmektedir. Buna karşılık, 450-12-10-15g numunesinin SPS basıncına dik ve paralel yönlerden elde edilen veriler incelendiğinde, farklı yönler göre termal iletkenlik değerlerinde ~%24'lük belirgin bir fark görülmektedir.

SPS basıncına dik ve paralel yönde 15g numunelerin direnç değerleri ile SPS basıncına dik yönde 5g numunenin direnç değerleri, Şekil 3.11c'de gösterilmiştir. 450-12-10-5g ve 450-12-10-15g numuneleri karşılaştırıldığında, 15 g numunenin 5 g numuneye göre daha yüksek direnç gösterdiği görülmektedir. Bu durumun nedeni, 5 gram ağırlığındaki numunenin daha hızlı ve homojen bir şekilde ısınmasının, Te'nin buharlaşmasını kolaylaştırması ve bu da elektrik iletkenliğine katkı sağlamasıdır. 450-12-10-15g numunesinde, SPS basıncına dik ve paralel yönler yapılan ölçümler incelendiğinde, paralel yöndeki direnç değerinin dik yöne göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Anizotropik BST malzemesinin azalan hareketliliği, taşıyıcıların paralel yönde artan saçılımıyla ilişkilendirilebilir. Sonuç olarak, 5g ve 15g ağırlığındaki malzemeler arasında gözlenen direnç değeri farkı %6,3 olarak bulunmuştur. Ancak 15g malzemenin yönü dikkate alındığında direnç ölçümündeki değişim %14,8'e çıkmaktadır. Şekil 3.11b'de 15 gram ağırlığındaki numuneler için SPS basıncına dik ve paralel yönlerde, 5 gram ağırlığındaki numuneler için ise SPS basıncına dik yöndeki Seebeck katsayısı değerleri gösterilmektedir. İki numunenin karşılaştırmasına göre, 450-12-10-5g numunesi 450-12-10-15g numunesinden daha yüksek bir Seebeck katsayısı değerine sahiptir. 450-12-10-15g ve 450-12-10-5g numuneleri arasında yapılan karşılaştırmada, 15g numunenin daha yüksek bir Seebeck katsayısı değeri sergilediği açıktır. Bu durum, 15g numunesindeki daha düşük Te buharlaşmasına bağlı olabilir; bu da taşıyıcı konsantrasyonunda bir azalmaya ve dolayısıyla Seebeck katsayısı değerinde bir artışa neden olur. Öte yandan, 450-12-10-15g malzemesi incelendiğinde, SPS basıncına paralel yöndeki değerin dik yöndekinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Yavorsky ve arkadaşları, bu taşıyıcı saçılma filtreleme etkisini malzemenin elektriksel taşıma özelliklerine ve anizotropik saçılma etkilerine bağlı olarak tanımlamaktadır. Bu inceleme sonucunda elde edilen bulgu, 5g ve 15g ağırlığındaki materyallerin Seebeck katsayısı değerlerinin birbirinden %1 oranında farklılık gösterdiği'dir. 15g malzemenin yönelimi hesaba katıldığında, Seebeck katsayısındaki ölçüm farkı %7.5'e yükselir.

450-12-10-15g için paralel ve dik yönler göre ZT değerleri Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Paralel yönün maksimum ZT değeri 50°C'de 1.13 iken, dik yönde bu değer 0.87 olarak ölçülmüştür.



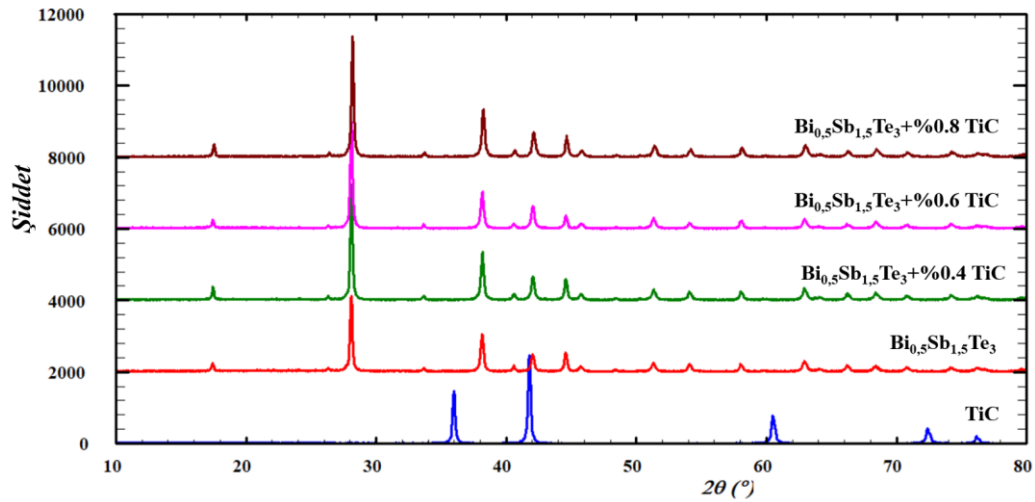
Şekil 3.12. 5 gr numune için 425-500 °C, 40-50 MPa basınç ve 6-10 dk bekleme sürelerinde yaklaşık ZT değeri.

Mevcut çalışma, sinterleme işlemi sırasında numunenin içinde oluşan doğal basınç ve 15g numuneler için kullanılan grafit kalıbın mukavemetinin getirdiği kısıtlamalar nedeniyle yüksek sıcaklık ve basınçlarda sinterlemeyi gerçekleştirememiştir. Bu nedenle, literatür çalışmaları ve 450-12-10-15g için yaptığımız çalışma dikkate alınarak diğer numuneler için yaklaşık ZT değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.12., yaklaşık ZT değerlerini göstermektedir. En dikkate değer gözlem, 500°C sıcaklık, 46 MPa basınç ve paralel yönde 8 dakikalık bekleme süresi koşulları altında elde edilen maksimum ZT değeri olan 1.37'dir.

3.3. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özelliklerinin TiC İlavesi ile Geliştirilmesi

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ tozu üretildikten sonra, mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak TiC tane boyutu küçültülmüş ($<1\mu\text{m}$) ve her bir numuneye ağırlıkça %0.4, %0.6 ve %0.8 oranlarında eklenmiş, ardından el ile karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan karışım 500°C sıcaklık 46 MPa basınç ve 8 dk bekleme süresi kullanılarak

sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimal elektrik iletkenliği, Seebeck katsayısı ve ısıl iletkenlik değerlerini elde etmek amacıyla sıcaklık, basınç, bekleme süresi ve madde miktarı üzerinden gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda, elde edilen termoelektrik değerlerin daha fazla geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, termoelektrik özelliklerin artırılmasına odaklanılırken, öncelikle elektrik iletkenliği değerine vurgu yapılmıştır. Elektrik iletkenliği değerini artırmak amacıyla, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olan n tipi bir yarıiletken olan TiC'nin %0.4, %0.6 ve %0.8 oranlarında ağırlıkça BiSbTe alaşımına eklenmesi düşünülmüş ve bu eklemenin elektrik iletkenliğinde belirgin bir iyileşmeye yol açması öngörülmüştür.



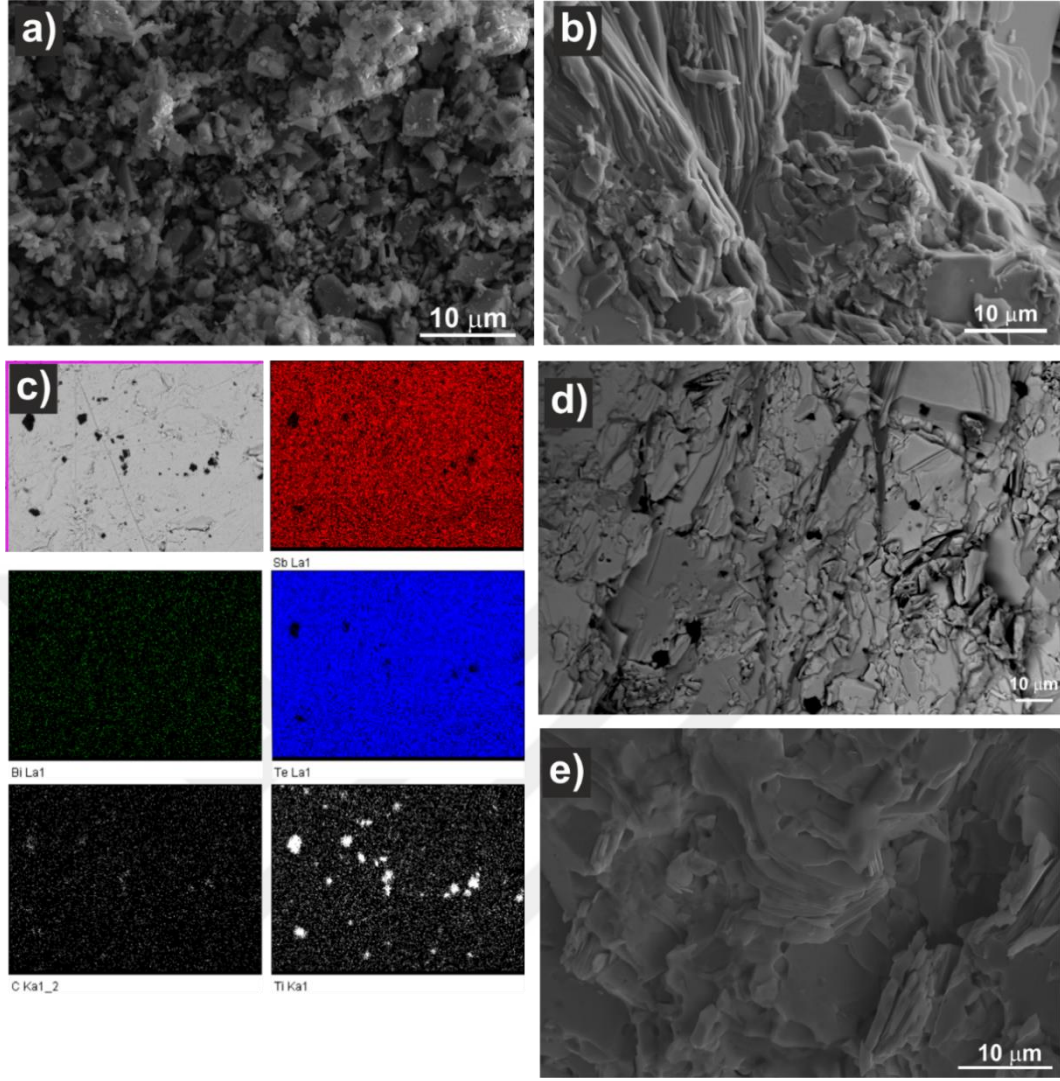
Şekil 3.13. $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ ve $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) tozunun XRD desenleri

Tablo 3.4. $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ ve $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozit malzemelerinin kafes parametreleri, bağıl yoğunluğu, hücre hacmi, lotgering faktörü, bant aralığı ve sertlik değerleri

Numune adı	a(Å)	c(Å)	Bağıl yoğunluk (g/cm ³)	Hücre hacmi (Å ³)	Lottgering faktörü	Bant aralığı (eV)	Sertlik (Hv)
500-14-8	4,2980	30,4923	99,8±0,2	488,0063	0,15	0,176	49
%0,4 TiC	4,2986	30,4973	98,97±0,3	488,0243	0,15	0,172	55
%0,6 TiC	4,2989	30,4996	97,30±0,2	488,1306	0,11	0,171	57
%0,8 TiC	4,3000	30,5155	97,10±0,8	488,6328	0,06	0,171	58

Şekil 3.13.'de ham TiC, ham $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ ve $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozitlerinin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$

+ x ağırlıkça % TiC ($x = 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozitleri için numunelerin tüm XRD desenleri, rombohedral örgü yapısına (R-3m) sahip olarak karakterize edilebilen $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ fazına aittir. Hiçbir ayrı fazın gözlenmemesi, TiC ilavesinin minimal ağırlık yüzdelere sahip olması ve kimyasal uyumuyla BiSbTe bileşiğiyle örtüşmesinden kaynaklanmaktadır. Lotgering yöntemi kullanılarak, TiC ilavesinin (00l) düzlemlerinin yönlenme faktörleri hesaplanmıştır. Elde edilen kompozitlerde, TiC ilavesinin artmasıyla birlikte yönlenme derecesinin azaldığı gözlemlenmiştir; bu değer, 0.15'ten 0.06'ya kadar düşmüştür. SPS sürecindeki sınırlı sinterleme süresi ve sıcaklığı nedeniyle tanelerin tercihli büyüme yönelimi TiC ilavesi ile azalmıştır. TiC'nin $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'e ilave edilmesiyle birlikte, artan oranlara bağlı olarak a- ve c-ekseni örgü parametre değerlerinin arttığı gözlenmiştir. TiC partikülleri, BiSbTe matrisine ilave edildiğinde, kübik kristal yapıları ile matrisin rombohedral kristal yapısı arasında bir uyumsuzluk meydana gelir. Bu uyumsuzluk, matrisin kristal yapısında düzensizliklere ve deformasyonlara neden olmaktadır. Sonuç olarak, matris içinde daha fazla boşluk oluşur ve örgü parametreleri değerleri artar. Ayrıca, TiC partikülleri matrisin içinde nükleasyon merkezleri sağlayarak, matrisin kristalizasyon süreçlerine katkıda bulunabilir. Bu durum, matrisin kristal yapısının ve örgü parametrelerinin değişmesine neden olur; bu değişim örgü parametrelerinin artmasına yol açar. Bunlara ek olarak, mikroyapıda gözlemlenen gözeneklerin bulunması, numunelerin sinterleme sürecinde yeterince yoğunlaşmadığını gösterir; bu durum, Tablo 3.4.'te gösterilen bağıl yoğunluk sonuçlarıyla da doğrulanmıştır.

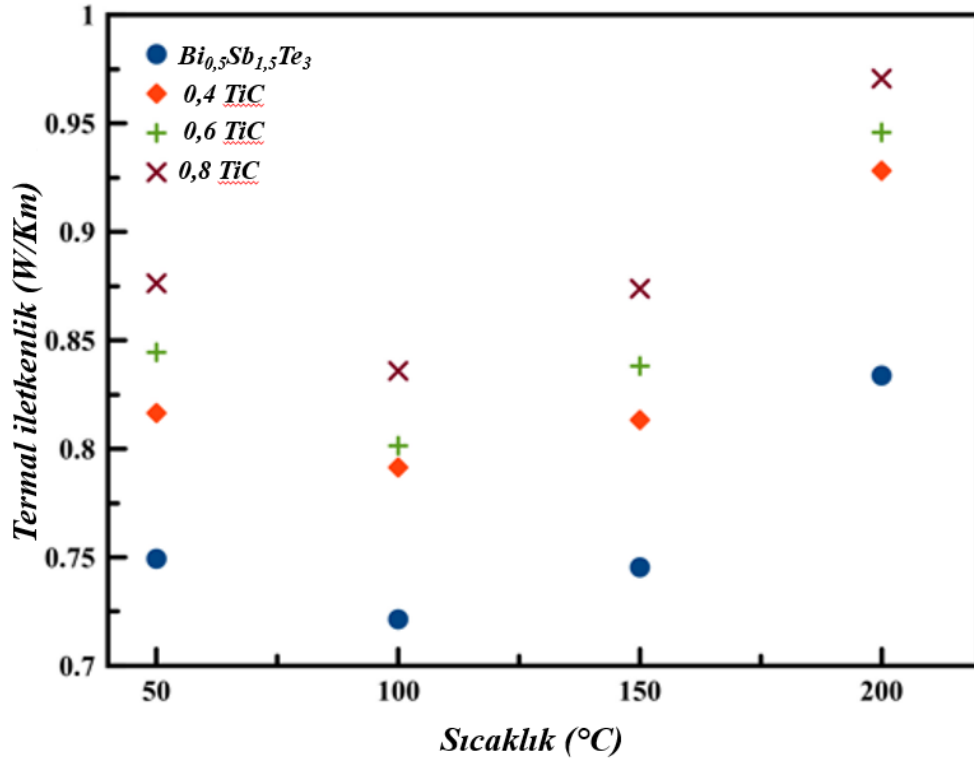


Şekil 3.14. a) TiC tozunun SE-SEM görüntüsü; b) Ham $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ malzemesinin SE-SEM kırılma yüzeyi görüntüsü; c) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + ağırlıkça %0,8 TiC kompozitinin yüzey element haritalama görüntüleri; d) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + ağırlıkça %0,4 TiC kompozitinin 8 ağırlıkça TiC kompozitinin yüzey element haritalama görüntüleri; d) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + ağırlıkça %0,4 TiC kompozitinin kırılma yüzeyinin BSE-SEM görüntüsü e) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + ağırlıkça %0,8 TiC kompozitinin kırılma yüzeyinin SE-SEM görüntüsü.

Şekil 3.14a-b TiC ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ için ham verileri göstermektedir. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ için ham veriler, heterojen tane boyutlarının ve katmanlı yapıların varlığını ortaya koymaktadır. Elementel haritalama analizi, Şekil 3.14c'de gösterildiği gibi $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ matrisinde TiC partiküllerinin varlığını doğrulamaktadır. Şekil 3.14d, ağırlıkça %0.8 TiC içeren $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ kompozitinin kırılma yüzeyini temsil eden bir BSE-SEM görüntüsünü göstermektedir. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ matrisi, siyah kontrastlı ve değişen boyutlarda çok sayıda ikincil faz parçacığı (TiC) içerir. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ matrisi içinde dağılmış olan TiC partikülleri yoğunlaştırma işlemi sırasında tane büyümesini sınırlamamış, aksine tane büyümesine neden olmuştur. Eklenen TiC'nin bir kısmı tane sınırlarında bulunurken,

çoğunluğu tanenin merkezinde yer alır ve tane büyümesine neden olur. TiC partikülleri bir araya toplanır ve bazı bölgelerde daha yoğundur. Şekil 3.14e ayrıca ağırlıkça %0.4 TiC ilavesi ile mikroyapıda oluşan gözenekleri de göstermektedir.

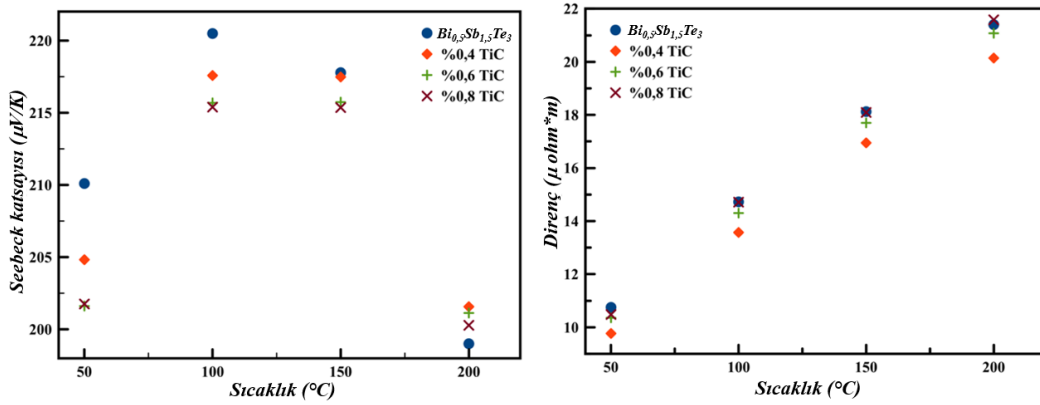
Tablo 3.4.'te TiC ilave edilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün sertlik ve yoğunluk değerleri gösterilmektedir. Bağlı yoğunluk, TiC içeriğinin ağırlıkça %0.4'ten %0.8'e çıkarılmasıyla birlikte, matristeki TiC tanelerinin dağılımı ve gözeneklerin varlığı nedeniyle konsolidasyon sırasında sinterleme gerilimine karşı geri bir gerilim sağladığından hafifçe azalmıştır. [75]. Ayrıca TiC ilavesinin artışı, Vickers sertliğini kademeli olarak artırarak, malzeme içindeki çatlak ilerlemesini engellemeye yönelik etkisi sayesinde plastik deformasyonu önlemekte ve dolayısıyla matris malzemeyi güçlendirmektedir.



Şekil 3.15. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozit malzemesinin toplam termal iletkenliği.

Şekil 3.15., farklı TiC ilaveleriyle sentezlenen numunelerin toplam ısı iletkenliğini göstermektedir. Tüm numunelerde, daha önce katkısız alaşımlarda belirtildiği gibi, ölçüm sıcaklığı 50 °C'den 100 °C'ye yükseldikçe toplam ısı iletkenlik, umklap fonon-fonon etkileşimi nedeniyle azalmıştır; sonrasında ise toplam ısı iletkenlik, hem elektronların

hem de hole çiftlerinin artan bipolar ısıl katkısı nedeniyle yükselmeye başlamıştır. En düşük ısıl iletkenlik değeri, 0,75 W/mK olarak, katkısız $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımından elde edilmiştir. Bu değer, oda sıcaklığında TiC ile güçlendirilmiş $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımının ısıl iletkenliğinden yaklaşık %15 daha düşüktür. Elde edilen sonuçlar, artan TiC içeriğiyle ısıl iletkenliğin arttığını göstermektedir. Her ne kadar TiC arttıkça yoğunluk azalsa da difüzivite ve ısı kapasitesi artmaktadır.



Şekil 3.16. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı (a) Seebeck katsayısı (b) direnç değerleri.

Şekil 3.16a, farklı TiC ilaveleri ile sentezlenen numunelerin Seebeck katsayısı değerlerini göstermektedir. Seebeck katsayısının pozitif işareti, tüm numunelerin p-tipi yarı iletkenlik sergilediğini göstermektedir. Ölçüm sıcaklığı arttıkça, maksimum noktasına ulaşan tüm numuneler için azınlık taşıyıcıların uyarılması ile Seebeck katsayısı azalmaktadır. Katkısız $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ malzemesinin seebeck katsayısı $210 \mu\text{V/K}$ iken TiC eklenmesi ile bu değer oda sıcaklığı için $201 \mu\text{V/K}$ 'e kadar düşmüştür. N-tipi yarıiletken özelliklere sahip TiC'nin $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ içindeki dağılımı, matriste bulunan azınlık taşıyıcılarının sayısını artırmıştır; bu sonucun bir yansıması olarak, TiC oranı arttıkça Seebeck katsayısı azalmıştır. Bu durum $\alpha = \alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p / (\sigma_n + \sigma_p)$ formülü ile net bir şekilde ifade edilmektedir.

Şekil 3.16b, farklı TiC ilaveleri ile sentezlenen numunelerin direnç değerlerini sergilemektedir. Tüm numunelerin direnç değerleri, ölçüm sıcaklığının artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu durum, tüm sinterlenmiş numunelerin metal benzeri bir yapı veya dejenere yarıiletken davranış sergilediğini göstermektedir. Katkısız $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ malzemesinin direnç değeri $10,75 \mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ iken, TiC ilavesi ile bu değer sırasıyla 9,77

μOhmm , 10,36 μOhmm ve 10,48 μOhmm olarak ölçülmüştür. Bu, yaklaşık 20 kat daha fazla elektrik iletkenliğine sahip olan TiC'nin dahil edilmesinin genel elektrik iletkenliğini artırdığını göstermektedir. Bunun olası nedeni hareketliliğe dayanmaktadır. Tablo 3.5'teki verilere göre, ağırlıkça %0.4 TiC ilavesi malzemenin hareketliliğini artırırken, %0.6 ve %0.8 TiC ilavesi durumlarında hareketlilik değerinin bozulmamış malzemeninkinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerdeki TiC içeriğinin diğerlerine kıyasla daha yüksek olmasının taşıyıcı konsantrasyonunu artırması beklenmektedir. Her ne kadar %0,6 ve %0,8 TiC ilaveli malzemelerin ağırlıklı hareketliliği saf malzemeninkinden daha düşük olsada, tane sınırı taşıma katsayısının daha yüksek değeri elektrik iletkenliğindeki artışı açıklamaya yardımcı olabilir.

Tablo 3.5. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % TiC ($x = 0, 0.4, 0.6$ ve 0.8) kompozit malzemelerinin mobilite ve tane sınırı taşıyıcı katsayısı değerleri.

Numune Adı	Mobilite (cm^2/Vs)	Tane sınırı taşıma katsayısı (S/cm)
500-14-8	427	26,41
%0,4 TiC	442	39,66
%0,6 TiC	402	42,73
%0,8 TiC	398	40,50

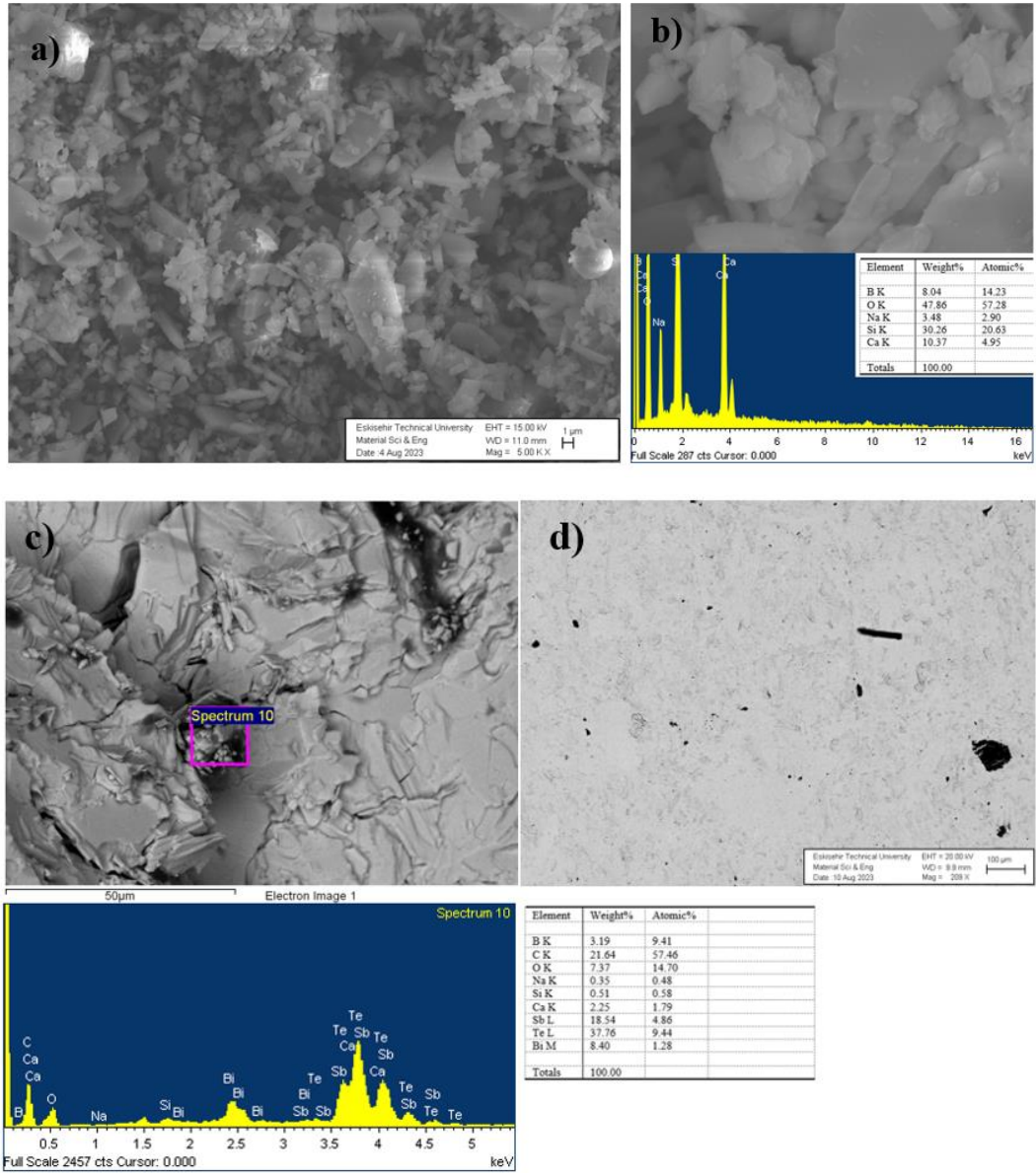
Tüm sonuçlar incelendiğinde, TiC ilavesinin ısı iletkenliği artırdığı ve Seebeck katsayısında bir düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, elektrik iletkenliğinde bir iyileşme sağlamıştır. Ayrıca, TiC ilavesinin malzemenin sertliğini arttırdığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, TiC'nin elektrik iletkenliğini ve sertliği artırma konusunda etkili olmasına rağmen, ısı iletkenlik ve Seebeck katsayısı üzerinde negatif bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, TiC ilavesine ek olarak ısı iletkenlik değerini düşürebilecek veya Seebeck katsayısını artırabilecek başka bir malzemenin eklenmesi gerektiği düşünülmektedir.

3.4. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özelliklerinin Cam İlavesi ile Geliştirilmesi

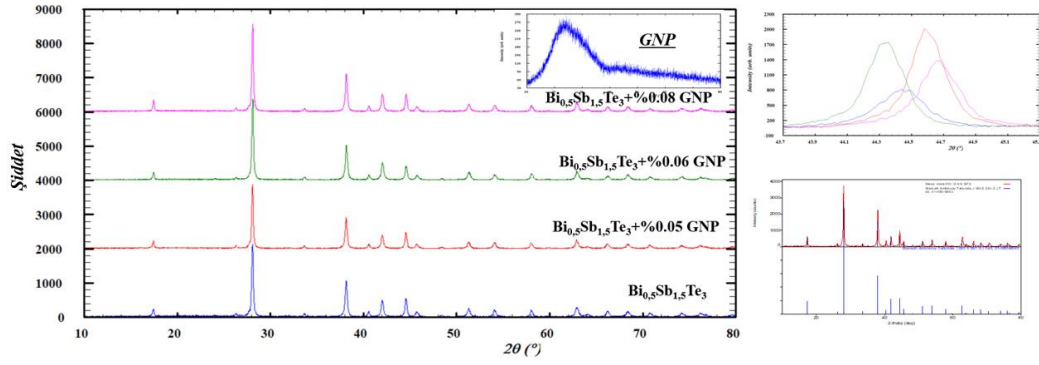
Mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak tane boyutu küçültülmüş ($<1\mu\text{m}$) cam küreler (GNP), $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'e ağırlıkça %0.05, %0.06 ve %0.08 oranlarında eklenmiş, ardından elle karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, 500°C sıcaklık, 46 MPa basınç ve 8 dakika bekleme süresi kullanılarak sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık, basınç

ve bekleme süresi optimize edilerek en üst düzeyde elektrik iletkenliği, Seebeck katsayısı ve ısı iletkenlik değeri elde edilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, bu maksimum termoelektrik özelliklerin değeri daha da artırmak amacıyla özellikle ısı iletkenlik üzerine odaklanılmıştır. Isı iletkenlik değeri iyileştirmek amacıyla, düşük ısı iletkenliğe sahip camın ağırlıkça %0.05, %0.06 ve %0.08 oranlarında BiSbTe alaşımına eklenmesi planlanmıştır. Bu eklemenin ısı iletkenlik değeri önemli bir iyileşme sağlayacağı öngörülmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu analizi, ayrıntılı mikro yapıyı ve matristeki dağılmış GNP'leri tanımlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama uygulanmış cam partiküllerin SEM görüntüleri ve elektron enerji spektrumu (EDX) Şekil 3.17a ve 3.17b'de gösterilmektedir. Parçacıkların çeşitli şekillerde bulunduğu ve çoğunun $<1\ \mu\text{m}$ boyutunda olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 3.17c ve 3.17d, GNP/BiSbTe kompozitindeki ağırlıkça %0,08 oranındaki parlatılmış ve kırılmış yüzeylere ait BSE-SEM görüntülerini sunmaktadır. Şekil 3.17c, Bi_2Te_3 bazlı bileşiklerin katman yapısına ait özellikleri sergileyen birçok plaka şeklindeki taneciği gözler önüne sermektedir. Bazı siyah parçacıklar, BiSbTe matrisine dağılmış durumdadır; bu durum, GNP nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde BiSbTe matrisine dahil edildiğini ve GNP/BiSbTe toplu kompozitlerin oluştuğunu gösterir. Bu durum, özellikle Şekil 3.17d'de gösterilen elektron enerji spektrumu (EDX) kullanılarak doğrulanmıştır. Ayrıca, GNP parçacıklarının tane sınırlarında biriktiği ve toplandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.17. (a) Mekanik alaşımlama uygulanmış cam nanopartiküllerinin SE-SEM görüntüsü, b) GNP'lerin büyütülmüş görüntüsü ve EDS sonuçları, c) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ + %0.08 ağırlıkça GNP kırık yüzey BSE-SEM görüntüsü d) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ + %0.08 ağırlıkça GNP parlatılmış yüzey BSE-SEM görüntüsü.



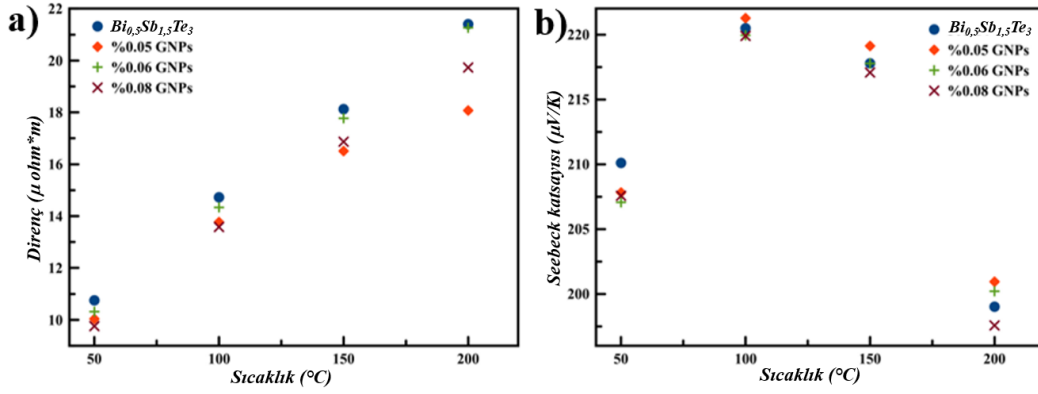
Şekil 3.18. GNP, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % GNP ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) tozunun XRD desenleri

Tablo 3.6. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % GNP ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) kompozit malzemelerinin kafes parametreleri,bağıl yoğunluk, hücre hacmi, lotgering faktörü,mobilite ve Lorenz değerleri.

Numune Adı	a(Å)	c(Å)	Bağıl yoğunluk	Hücre hacmi (Å)	Lottgering faktörü	Mobilite (cm^2/Vs)	Lorenz sayısı
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	4,2980	30,4923	$99,8 \pm 0,2$	488,0063	0,15	427	1,66
%0,05 cam	4.2994	30.5015	$98 \pm 0,4$	488.2809	0,08	446	1,65
%0,06 cam	4.2983	30.4905	$98,1 \pm 0,5$	487.8419	0,33	430	1,65
%0,08 cam	4.2984	30.4928	$97,5 \pm 0,1$	487.9223	0,26	457	1,65

Ham $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ malzemesinin, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % cam kompozitlerin ($x = 0.05, 0.06$ ve 0.08) ve amorf cam parçacıklarının X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.18'de gösterilmektedir. Elde edilen X-ışını kırınım (XRD) desenleri $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ fazının kafes yapısının rombohedral (R-3m) olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir. Çeşitli cam miktarlarının mevcudiyetine rağmen, cam ilavesinin yeni bir faz oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, düşük miktardaki cam ilavesi ve kristal olmayan yapısından kaynaklanmaktadır. Cam ilavesinin yönelme üzerindeki etkisini araştırmak için, (00l) düzlemlerin yönelmesi Lotgering tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen kompozitlerin sonuçlarına göre, yönelim seviyesi, eklenen cam miktarındaki artışa yanıt olarak başlangıçta bir düşüş eğilimi, ardından bir artış eğilimi göstermiştir. Eklenen cam miktarına bağlı olarak 0,08 ile 0,33 arasında bir değişiklik gözlemlenmiştir. Numunenin yönelimi ile ilgili yorumlar ayrıca Şekil 3.18'de sunulan piklerle yapılmıştır. Ağırlıkça %0,05 ve %0,06 katkı maddesi içeren kompozitlerde, pik şiddetlerinin katkısız malzemeye kıyasla arttığı ve buna paralel olarak yönelimde bir artış gözlemlenmiştir. Saf ve katkılı BST malzemeleri arasında yapılan karşılaştırmada, cam

parçacıklarının eklenmesinin her iki malzeme için a ekseninde bir artışa ve c ekseninde bir azalmaya yol açtığı belirlenmiştir. Bu durum, genel hücre hacminde bir azalmaya neden olmuş ve GNP eklenmesiyle yoğunluğun azaldığı gözlenmiştir.

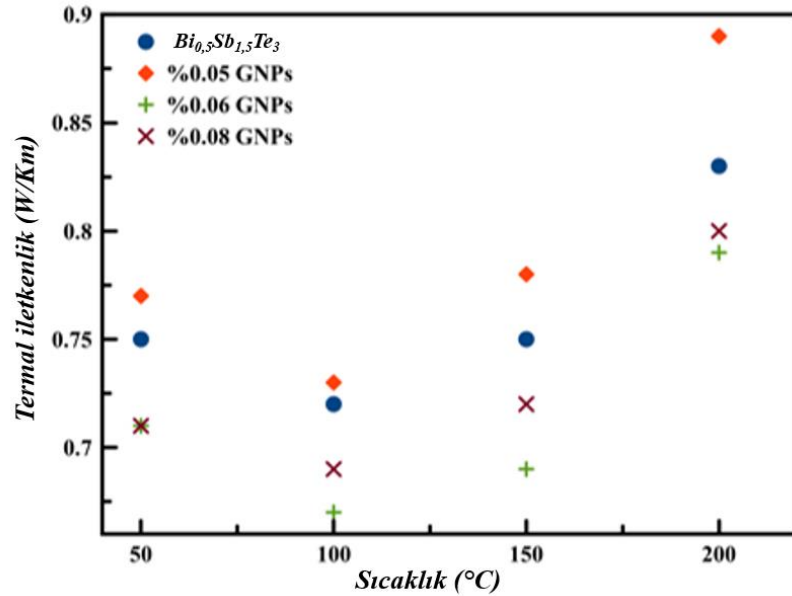


Şekil 3.19. $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + x$ ağırlıkça % cam ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı (a) direnç değerleri, (b) Seebeck katsayısı.

Şekil 3.19b, 50 ila 200 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde Seebeck katsayısı değerindeki değişimi göstermektedir. Tüm örneklerde ve ölçüm sıcaklıkları aralığı boyunca gözlemlenen pozitif Seebeck katsayısı değerleri, BST/xGNP ($x = 0.05, 0.06$ ve 0.08) nanokompozitlerinde baskın yük taşıyıcılarının delikler (hole) olduğunu ortaya koymaktadır. Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı davranışı, tüm numuneler için benzer bir şekilde gözlenmektedir: Seebeck katsayısı, başlangıçta artan sıcaklıkla birlikte yükselir, ancak daha sonra sıcaklığın artmasıyla azalma gösterir. Bu davranış, azınlık taşıyıcılarının (aynı zamanda elektron olarak bilinir) yüksek sıcaklıklarda uyarılmasıyla ilişkilendirilebilir. Seebeck katsayıları x arttıkça hafif bir azalma sergiler. Maksimum Seebeck katsayısı, $x = 0$ için $210 \mu V/K$ 'den $x = \%0.08$ için $207 \mu V/K$ 'ye düşmüş, eklenen oranların farklı olmasına rağmen, Seebeck katsayısının değeri katkı numunelerinin hiçbirinde değişmemiştir.

Şekil 3.19a, farklı GNP ilaveleri ile sentezlenen numunelerin direnç değerlerini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça, dejenere yarı iletkenlerin davranışına benzer bir şekilde, tüm numunelerin direnci artmaktadır. Elektrik iletkenliği değeri $x = 0$ için $930 S/cm$ 'den $x = \%0.08$ için ise $1025 S/cm$ 'ye artmıştır. Daha yüksek bir GNP konsantrasyonunun varlığı, elektriksel iletkenlikte gözlemlenen artışı hem taşıyıcı konsantrasyonundaki hem de hareketlilikteki eş zamanlı bir artışa bağlı kılar. Tablo 3.6.'da belirtildiği üzere, taşıyıcı

hareketliliği $427 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'den $457 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'ye bir artış sergilemektedir; bu artış, daha yüksek GNP içeriğine bağlanabilir. Taşıyıcı mobilitesindeki bu artışın, karışık şekilli GNP'ler ile matris arasında ve ayrıca tane sınırları arasında yeni oluşturulan arayüzlerin kolaylaştırdığı, geliştirilmiş mobilitenin bir sonucu olduğuna inanılmaktadır. Bulgular, GNP parçacıklarının homojen olmayan bir dağılıma sebep olan topaklaşmasının, taşıyıcı hareketliliğini etkili bir şekilde azaltmak için yeterli etkinliğe sahip olmadığını göstermektedir. Ayrıca, ikincil faz GNP'lerin BST matris fazının yanında bir arada bulunması, minimum miktarlarda da olsa taşıyıcı konsantrasyonunda bir artışa neden olacaktır. İlave bileşikler için Seebeck katsayısındaki azalma, potansiyel olarak daha önce tartışılan olguya ışık tutabilir.



Şekil 3.20. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % cam ($x = 0, 0.05, 0.06$ ve 0.08) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenliği.

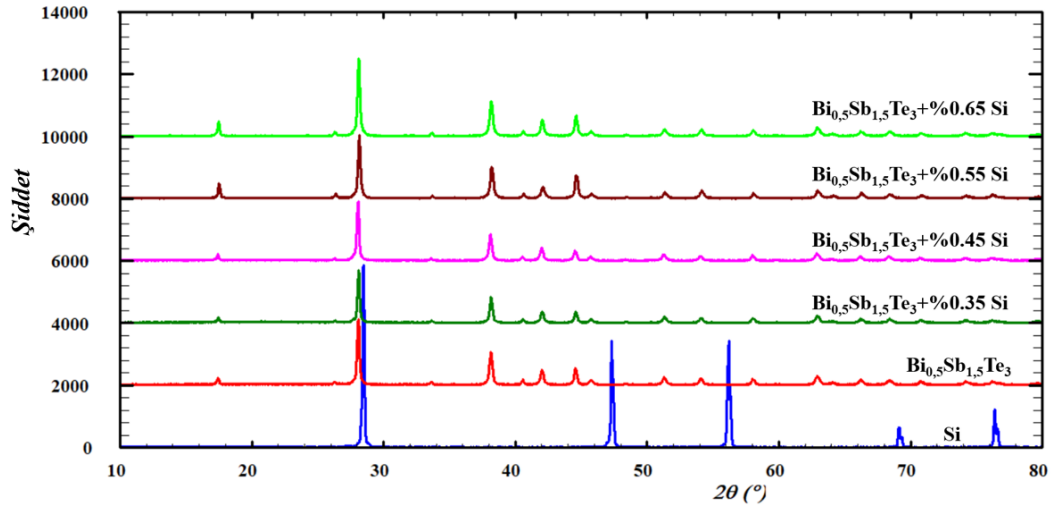
Şekil 3.20, farklı GNP içeriklerine sahip numuneler için SPS presleme yönüne paralel olarak ölçülen sıcaklıkla ilişkili olarak ortaya çıkan ısı aktarım özelliklerindeki değişiklikleri göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, tüm numunelerin toplam termal iletkenlik değerleri, fonon Umklapp süreçleri nedeniyle artan sıcaklıkla azalmaktadır. Ancak, en düşük noktasına ulaştıktan sonra tekrar yükselmeye başlar. Bu fenomen, bant aralığı boyunca meydana gelen uyarılma sürecinin bir sonucu olarak daha yüksek sıcaklıklarda elektron-delik çiftlerinin oluşmasıyla ortaya çıkan bipolar etki ile açıklanabilir [76,77]. Toplam ısı iletkenlik (k) elektronik, kafes (k_l) ve bipolar katkıların

toplamını temsil eder, yani $k = k_e + k_l + k_b$ 'dir. Genellikle, elektronik katkı olan k_{el} , Wiedemann-Franz Yasası ($k_{el} = L\sigma T$) kullanılarak hesaplanabilir. Burada L , Seebeck denkleminin uyarlamasıyla elde edilen Lorenz sayısıdır ve L , $1,65 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ değerini temsil etmektedir. İndirgenmiş fermi seviyesi verilerine dayanılarak bu hesaplamalar yapılmıştır [78,79]. Termal iletkenlik değeri $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + \%0.05$ değeri haricinde azalmış ve $\%6$ civarında bir iyileşme sağlanarak $0,71 \text{ W/Km}$ 'ye düşmüştür.

Özetle, ağırlıkça $\%0.05$, 0.06 ve 0.08 içeren cam parçacıkların (GNP) değişen yüzdelelerini içeren kompozit termoelektrik malzemeler oluşturdık. Bu malzemeler, eriterek katılaştırma ve ardından kıvılcım plazma sinterleme kombinasyonu kullanılarak elde edildi. SEM-EDX-BSE tekniklerini kullanarak mikro yapıyı detaylı bir şekilde analiz ettik ve $50 \text{ }^\circ\text{C}$ – $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında elektriksel ve ısı aktarım özelliklerini sistemli bir şekilde araştırdık. Bulgularımız, GNP'lerin eklenmesinin Seebeck katsayısı üzerinde çok az değişikliğe neden olmasının yanında, cam parçacıklarının neden olduğu gelişmiş fonon saçılımı ve bunların BST matrisi içindeki faz sınırlarına dahil edilmesinin, ısı iletkenlik üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya çıkardı. Özellikle, GNP entegrasyonundan kaynaklanan gelişmiş taşıyıcı hareketliliğine atfedilen elektrik iletkenliği, oldukça dikkat çekici bir şekilde artmıştır. Örneğin, ağırlıkça $\%0,08$ GNP içeren BST/xGNP kompozitlerinde, ısı iletkenlik, elektrik iletkenliği ve Seebeck katsayısı sırasıyla 50°C 'de $0,71 \text{ W/Km}$, 1025 S/cm ve $207,6 \text{ } \mu\text{V/K}$ değerlerinde gelişim göstermiştir. Sonuçlarımız, BiSbTe bazlı alaşımlar gibi termoelektrik malzemelere amorf parçacıkların dahil edilmesinin, termoelektrik performanslarını artırmak için etkili bir strateji olduğunu güçlü bir şekilde desteklemektedir.

3.5. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özelliklerinin Silisyum İlavesi ile Geliştirilmesi

Sıcaklık, basınç ve bekleme süresiyle yapılan optimizasyon ile en iyi elektrik iletkenliği, Seebeck katsayısı ve ısı iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin daha fazla geliştirilmesi için termoelektrik özelliklerden özellikle Seebeck katsayısı değeri üzerinde durulmuş ve bu değer artırılması için yüksek Seebeck katsayısı değerine sahip bir yarıiletken olan silisyum, $\%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$ oranlarında ağırlıkça $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımına eklenmiş ve Seebeck katsayısı değerinde iyileşme olacağı öngörülmüştür.



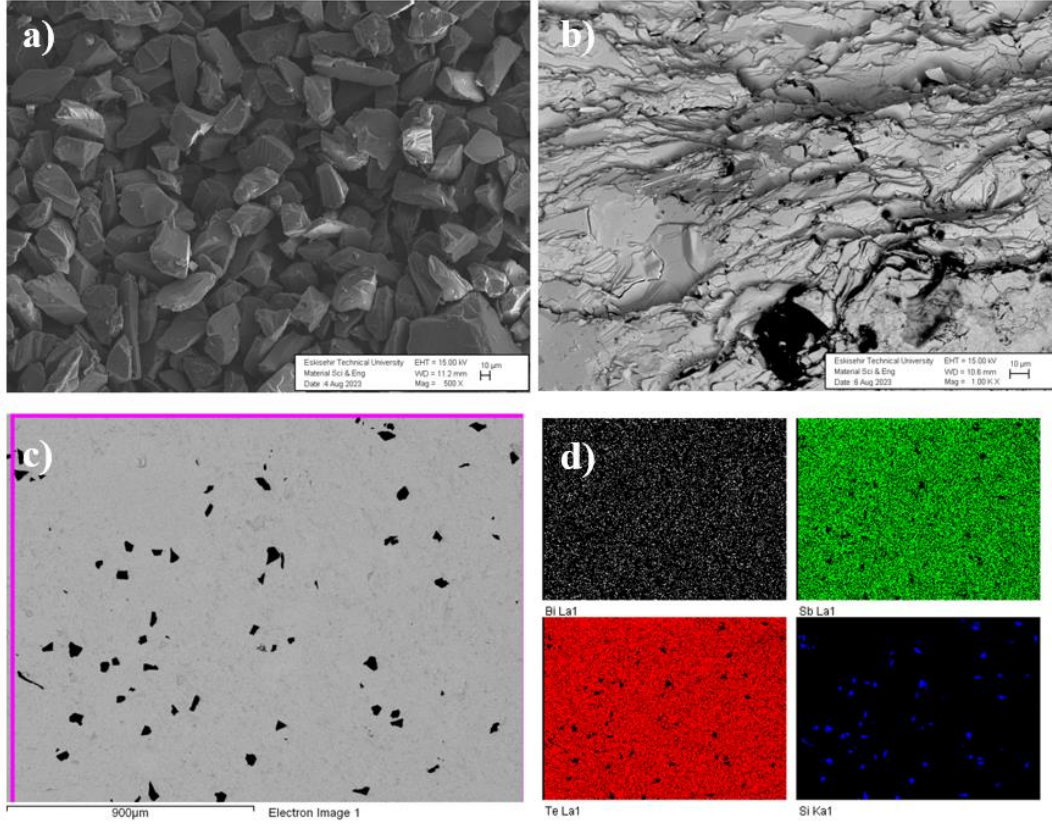
Şekil 3.21. Silisyum, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) tozunun XRD desenleri.

Tablo 3.7. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) kompozit malzemelerinin kafes parametreleri, bağıl yoğunluk, hücre hacmi, lotgering faktörü, mobilite, lorenz sayısı ve bant aralığı değerleri.

Numune Adı	a(Å)	c(Å)	Bağıl yoğunluk	Hücre hacmi (Å ³)	Lottgering faktörü	Mobilite (cm ² /Vs)	Lorenz sayısı
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	4,2980	30,4923	99,8±0,2	488,0063	0,15	427	1,66
%0,05 cam	4.2994	30.5015	98±0,4	488.2809	0,08	446	1,65
%0,06 cam	4.2983	30.4905	98,1±0,5	487.8419	0,33	430	1,65
%0,08 cam	4.2984	30.4928	97,5±0,1	487.9223	0,26	457	1,65

Ham $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ malzemesi ile $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x$ ağırlıkça % Si kompozitlerin ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) ve silisyum tozunun X-ışını kırınım desenleri, Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım (XRD) desenleri, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ fazının kristal yapısının, daha önce ifade edildiği gibi, eşkenar dörtgen (R-3m) olarak sınıflandırılabilceğini göstermektedir. Değişen miktarlarda Silisyum katkısı bulunmasına rağmen, XRD faz analizinde eksik ya da fazladan pik görülmemektedir. Silisyum katkısının etkisinin yönlenmeye etkisini keşfetmek için Lotgering yöntemi kullanılarak (00l) düzlemlerinin yönlenme faktörü hesaplanmıştır. Elde edilen kompozitlerin yönlenme derecesi, %0.65 Si ilavesi dışında, saf malzemeye göre daha yüksektir; ancak katkı ilavesi ile lineer bir artış ya da azalış söz konusu değildir. Silisyum'un $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'e katkısıyla birlikte, saf malzemeye göre a- ve c-ekseni örgü parametreleri değerlerinin arttığı gözlenmektedir; ancak katkı oranıyla orantılı lineer bir

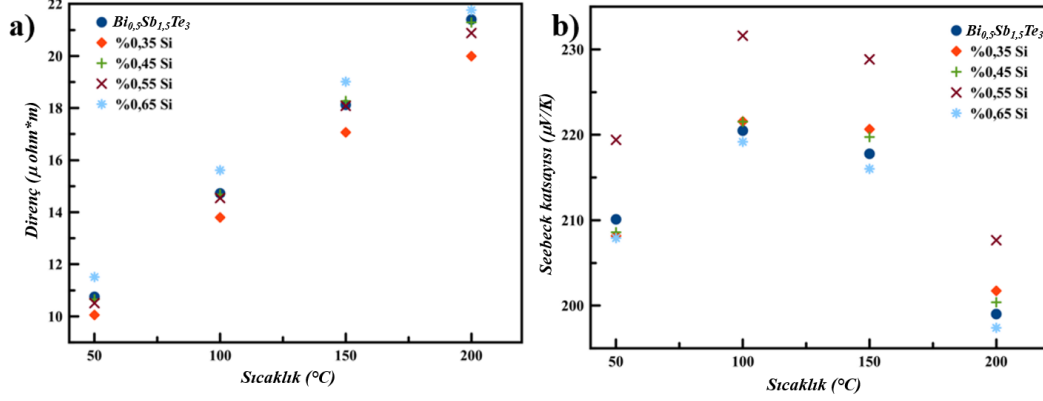
artış gözlenmemektedir. Genel olarak, Tablo 3.7.'de de görüldüğü gibi, silisyum katkısıyla bağıl yoğunluk azalmıştır.



Şekil 3.22. a)Ham silisyum, b)kırık yüzey ağırlıkça $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + \%0,65Si$ kompozit, c)parlatılmış yüzey ağırlıkça $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + \%0,65Si$ kompozit, d) EDX haritalandırma SEM görüntüleri.

Silisyum tozunun SE görüntüsü, $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + \%0,65Si$ kompozitinin kırık yüzeyden alınmış BSE görüntüsü ve $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + \%0,65Si$ kompozitinin parlatılmış yüzeyinden alınan elektron enerji spektrumu haritalaması (EDX) Şekil 3.22 a-d'de gösterilmektedir. Silisyum tozunun tanesi ve şekli, şekil a)'da gösterilmiştir ve gözlemlendiği gibi 10 μm 'den daha büyük boyutlara sahiptir. Şekil 3.22(a) ve (b), ağırlıkça %0,65 Si/BiSbTe kompoziti için kırık ve parlatılmış yüzeylerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3.22a'da, tipik $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ alaşımının kırık yüzeyden elde edilen görüntüsünde, çok sayıda plaka şeklindeki tanecikler gözlemlenmektedir. $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ alaşımında dağılan siyah noktalar, silisyumu temsil eder ve genel olarak tane sınırlarında yerleştiği gözlemlenir. Bu durum, silisyum parçacıklarının $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ matrisine başarılı bir şekilde dahil edildiğini ve Si/BiSbTe kompoziti oluşturduğunu

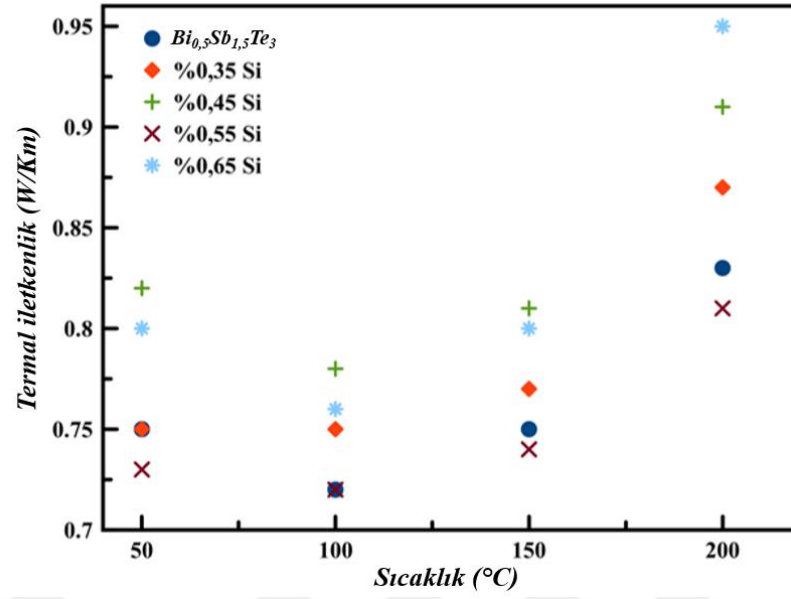
gösterir. Şekil 3.22b ve 3.22c'de gösterilen siyah parçacıklar, Şekil 3.22d'de EDX kullanılarak elde edilen elektron enerji spektrumu ile doğrulanabilir.



Şekil 3.23. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ + x ağırlıkça % Si (x = %0.35 – 0.45 – 0.55 – 0.65) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı (a) direnç değerleri, (b) Seebeck katsayısı.

Şekil 3.23b, farklı oranlarda silisyum eklenmesiyle oluşturulan kompozit numunelerin Seebeck katsayısı değerlerini göstermektedir. Seebeck katsayısının pozitif değeri, tüm numunelerin p-tipi yarı iletken olduğunu gösterirken, ölçüm sıcaklığı arttıkça bu değer artar ve ardından maksimum noktasına ulaşır. Fakat bu noktadan sonra, tüm numuneler için azınlık taşıyıcıların uyarılması ile Seebeck katsayısı azalmaya başlar. Katkısız Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ malzemesinin Seebeck katsayısı 210 µV/K iken, %0,55 Si katkılı malzeme için bu değer oda sıcaklığında 219 µV/K'ye kadar yükselmiştir.

Şekil 3.23a, farklı oranlarda silisyum eklenmesi ile oluşturulan kompozit numunelerin direnç değerlerini göstermektedir. Tüm numunelerin direnç değerleri, artan ölçüm sıcaklığıyla birlikte artmaktadır. Bu durum, tüm sinterlenmiş numunelerin metal benzeri bir yapı veya dejenere yarı iletken davranış sergilediğini göstermektedir. Katkısız BiSbTe malzemesinin direnç değeri 10,75 µOhmm iken, Silisyum ilavesi ile bu değer sırasıyla 10, 10,65, 10,50 ve 11,50 µOhmm olarak değişmiştir; en düşük değer %0,35 Silisyum katkısında sağlanmıştır. Genel olarak, direnç değeri %0,65 Si katkılı kompozit dışında, silisyum ilavesi ile azalmıştır.



Şekil 3.24. $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + x$ ağırlıkça % Si ($x = \%0.35 - 0.45 - 0.55 - 0.65$) kompozit malzemelerinin sıcaklığa bağlı toplam termal iletkenliği.

Şekil 3.24, farklı oranlarda Silisyum eklenmesi ile sentezlenen numunelerin toplam ısı iletkenlik değerlerini göstermektedir. Tüm numunelerde ısı iletkenlik değeri ölçüm sıcaklığı arttıkça azalırken 100°C'den sonra artmaya başlamıştır. Bu durum daha öncede de anlatıldığı üzere elektron hole çiftlerinin yüksek sıcaklıklarda etkin hale gelmesiyle, bipolar ısı iletkenliğinin toplam ısı iletkenliğe katkısı olarak yorumlanmaktadır. En düşük ısı iletkenlik olan 0.73 W/mK, % 0.55 Silisyum katkılı BiSbTe alaşımı için elde edilmiştir.

Elde edilen bulgular, Silisyum ilavesinin hem Seebeck katsayısı hem de elektrik iletkenliği üzerinde olumlu bir iyileştirme sağladığını göstermektedir. Silisyum oranının artışı, öncelikle Seebeck katsayısında çok küçük bir düşüşe neden olsa da, %0.55 silisyum ilavesi ile bu değerde yaklaşık %5 iyileştirme sağlanmıştır. Ayrıca, direnç değerinde ise yaklaşık %3'lük bir düşüş gözlenmiştir. Bu bağlamda, Silisyum ilavesi başlangıç motivasyonumuzda belirtildiği gibi hem Seebeck katsayısı hem de ek olarak elektrik iletkenliği konusunda iyileştirme sağlamıştır. Termal iletkenlik değerinde ise düşüşe sebep olmuştur.

4. GENEL SONUÇLAR

Doktora sürecim boyunca gerçekleştirdiğim araştırmaları detaylı bir şekilde sunan bu tez, sürdürülebilir kalkınma, yenilenebilir enerji ve termoelektrik malzemelerin ayrıntılı bir tanıtımıyla başlamaktadır. Ardından uygulanacak yöntemi, seçilen malzemeyi, optimizasyon süreçlerini ve oluşturulması düşünülen kompozit malzemeleri içeren tüm araştırma başarılarını detaylı bir şekilde açıklamaktadır. Bu araştırma başarıları aşağıdaki kategorilere ayrılabilir:

Bölüm 1'de, insanlık tarihindeki nüfus artışı ve sanayileşme sürecinin enerji tüketimindeki artışa sebep olduğu ve bu durumun geleneksel enerji kaynaklarının azalması ve çevresel sorunlara yol açtığı vurgulanmaktadır. Sürdürülebilir kalkınma ve yenilenebilir enerji kavramlarına duyulan ihtiyaç, çevresel etkilerin farkına varılmasıyla ortaya çıkmıştır. Tezin odak noktası, bu yeni kavramların önemini vurgulamak ve enerji sektöründeki dengeleri değiştirmeye yönelik bir paradigmada önemli bir rol oynadığını anlatmaktır. Küresel enerji arzının dağılımını gösteren istatistiklerle desteklenen bölümde, fosil yakıtların hâlâ enerji üretiminde büyük bir paya sahip olduğunu ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının payının arttığını ortaya koymaktadır. Türkiye'nin enerji tüketimi ve kaynak dağılımının incelendiği bölümde, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan geçişin ve bu kaynakların payının artışının önemine vurgu yapılmıştır. Bölümün devamında termoelektriğe giriş yapılmış, termoelektriğin tanımı ve bağlı olduğu değerler detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve ısı iletkenlik gibi üç önemli termoelektrik katsayıya kısa bir giriş sunulmuş; ayrıca bu katsayılar arasındaki ilişkiler ele alınmıştır. Aynı bölümde, neden ZT 'nin termoelektrik malzemeyi karakterize etmede önemli bir parametre olduğu sistemli bir şekilde açıklanmakta ve yüksek ZT değerine sahip malzemelerin tanımları sunulmaktadır. Hangi malzemelerin neden seçildiği, tez ile ilgili hedef ve amaçlar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

Bölüm 2'de, üretilmesi planlanan numunelerin seçim kriterleri ve bu numunelerin yapısal özellikleri detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Ayrıca, üretilen numunelerin hazırlık aşamaları ve kullanılacak üretim yöntemleri kapsamlı bir biçimde ele alınmaktadır. Üretilen numunelerin yapısal karakterizasyonları detaylı bir inceleme ile sunulmakta; bunun ardından gerçekleştirilecek ölçümlerle ilgili geniş bir bilgi seti sunulmaktadır.

Bölüm 3'te, Matris fazı oluşturacak $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alaşımının üretimi ve optimizasyonu ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Başlangıçta eritme katılaştırma

yöntemiyle elde edilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımı, ardından SPS kullanılarak farklı sıcaklık, bekleme süresi ve basınç değerleri kullanılarak optimize edilmiştir. Ayrıca, malzeme miktarının etkisi ve SPS basıncına dik ve paralel yönlerde termoelektrik özelliklerin değişimi incelenmiştir. Optimize edilirken, en düşük ısı iletkenlik değeri 0.75W/Km , en yüksek elektrik iletkenliği değeri 930 S/cm ve en yüksek Seebeck katsayısı değeri $213\text{ }\mu\text{V/K}$ olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, sıcaklık arttıkça elektrik iletkenliğinin arttığını ve basıncın artmasıyla ısı iletkenliğinin azaldığını göstermektedir. Bekleme süresinin (6-8 ve 10 dk için) ise termoelektrik malzemeler üzerinde büyük bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Malzeme miktarı karşılaştırıldığında, az miktarda toz kullanılan malzemenin termoelektrik özelliklerinin daha fazla toz kullanılan malzemeye göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, 15g toz kullanılan malzemede yapılan termoelektrik ölçümlerde, SPS basıncına paralel yönde ısı iletkenlik değerinin daha düşük olduğu ancak dik yönde elektrik iletkenliği değerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, hesaplanan en yüksek ZT değerinin SPS basıncına paralel yönde 500°C , 46MPa ve 8 dk bekleme süresi ile 1.37 olduğu bulunmuştur.

Bu bölümde, termoelektrik özellikleri optimize edilmiş $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımına TiC eklenerek elektrik iletkenliğinin artırılma süreci detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Farklı oranlarda ilave edilen TiC tozu ile elektrik iletkenliği değerinde %10'luk bir iyileştirme elde edilmiştir. Ancak, TiC eklenmesi, bu nanokompozitin ısı iletkenliğini artırmış ve aynı zamanda Seebeck katsayısının azalmasına neden olmuştur.

Yine bu bölümde, termoelektrik özellikleri optimize edilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımına mekanik alaşımlama uygulanan cam küreler eklenerek ısı iletkenliğinin düşürülmesi ve elektrik iletkenliğinin artırılma süreci detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Orijinal olarak küresel biçimde olan sodyum borasilikat cam, mekanik alaşımlama uygulanarak $1\text{ }\mu\text{m}$ altı boyuta getirilmiştir. Farklı oranlarda ilave edilen cam tozu ile ısı iletkenlik değerinde %6 oranında ve elektrik iletkenliği değerinde %9 oranında bir iyileştirme elde edilmiştir.

Bölümde son olarak, termoelektrik özellikleri optimize edilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımına silisyum eklenerek Seebeck katsayısının artırılma süreci detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Herhangi bir ön işlem uygulanmayan silisyum tozu, farklı oranlarda $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımına ilave edilerek kompozit malzemeler üretilmiştir. Farklı oranlarda ilave edilen silisyum tozu ile Seebeck katsayısı değerinde %5 oranında ve elektrik iletkenliği değerinde %3 oranında bir iyileştirme sağlanmıştır.

Özetle, bulk yapıdaki termoelektrik malzemeler, başarıyla tamamlanan üretim aşamaları ve çeşitli analitik yöntemlerle gerçekleştirilen karakterizasyonlar sonucunda elde edilmiştir. Nano yapılandırma ile güçlendirilen p-tipi termoelektrik malzemeler, özellikle SPS yöntemiyle optimize edilen kompaktlaştırma işlemiyle birlikte, göze çarpan bir performans artışına tanıklık etmiştir. Bu gelişmeler, güç faktörünün artması ve ısı iletkenliğinin azalması gibi temel faktörlerin etkileşimi sonucunda ortaya çıkmıştır. Bu bulgular, termoelektrik malzemelerin verimliliğini artırmak ve geleceğin enerji taleplerine etkin bir şekilde katkıda bulunmak adına önemli bir ilerleme sağlamıştır.



KAYNAKÇA

- [1] Yıldırım O., Nuri İ. F.A. (2018). Yenilenebilir enerji ve sürdürülebilir kalkınma ilişkisi. *Uluslararası Bankacılık, Ekonomi ve Yönetim Araştırmalar Dergisi.*, 1 (1),105-143.
- [2] Semtrio. <https://www.semtrio.com/> (Son erişim tarihi 04.02.2024).
- [3] UNEP. (2011). Towards a Green Economy: Pathways to Sustainable Development and Poverty Eradication, Renewable Energy: Investing in Energy and Resource Efficiency,1-52.
- [4] Arlı Yılmaz, S. (2014). *Yeşil işler ve türkiye'de yenilenebilir enerji alanındaki potansiyeli*.Yayımlanmış uzmanlık tezi. Ankara. T.C Kalkınma Bakanlığı.
- [5] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB). (2016). *Dünya ve Ülkemiz Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü*, Strateji Geliştirme Başkanlığı, 11,1-110.
- [6] Enerdata. <https://yearbook.enerdata.net/> (Son erişim tarihi 04.02.2024).
- [7] Kademli, M. (2021). Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilir kalkınma ve ekonomik büyümedeki rolü ve önemi. *Yeni Türkiye*, 27 (117), 218-227.
- [8] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB). (2019). *2019 Yılı Ulusal Enerji Denge tablosu*, Strateji Geliştirme Başkanlığı.
- [9] Liu, Y., Tang, Y., Tao, Y., Zhang, Y., Shen, L., Ge, W., Deng, S. 2023. (2024). Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance induced by multiscale lattice defects in cu-doped bst alloys. *Crystengcomm*, 26(1), 100-109.
- [10] Nan, C., Paderno. Y., McLachlan, D. (2004). Effect of titanium carbide addition on the thermoelectric properties of B4C ceramics. *Solid State Communications*, 115, 523–526.
- [11] Uehara, M., Shiraishi, R., Nogami, A. (2004). SiC–B4C composites for synergistic enhancement of thermoelectric property. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 409–412.
- [12] Xue-Dong, L., Park, Y. (2002). Structure and transport properties of (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ thermoelectric materials prepared by mechanical alloying and pulse discharge sintering. *Materials Transactions*, 43, 681-687.
- [13] Woerner, D. Radyo izotop termoelektrik jeneratörler, NASA web sitesi, <http://solarsystem.nasa.gov/rps/rtg.cfm> (Son erişim tarihi:05 Kasım 2018.).
- [14] Fan, X., Yang, J., Zhu, W., Bao, S., Duan, X., Xiao, C., Li, K. (2007). Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 9-13.
- [15] Rull-Bravo, M., Moure, A., Fernandez, J., Gonzalez, M. (2015). Skutterudites as thermoelectric materials:revisited. *Royal Society of Chemistry*, 5, 41653-41667.
- [16] Koukharenko, E., Fréty, N., Shepelevich, V. G.,Tedenac, J. C. (2001). Microstructural characterization of ultrarapid quenched bismuth and antimony tellurides alloys. *Journal of Crystal Growth*, 222, 773-778.

- [17] Shin, H., Ha H.P., Lee D.H. (1997). Thermoelectric properties of 25%Bi₂Te₃-75%Sb₂Te₃ solid solution prepared by hot-pressing method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, 671-678.
- [18] Yamashita, O., Ochi, T., Odahara, H. (2009). Effect of the cooling rate on the thermoelectric properties of p-type (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ and n-type Bi₂(Te_{0.94}Se_{0.06})₃ after melting in the bismuth–telluride system. *Materials Research Bulletin*, 44, 1352–1359.
- [19] Yang, J., Aizawa, T., Yamamoto, A., Ohta, T. (2000). Thermoelectric properties of p-type (BiTe) (SbTe) prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 309, 225–228.
- [20] Dong, H.K., In Hye, K., Cham, K., Byungchan, H., Hee-Joong, I. (2013). Tellurium-evaporation-annealing for p-type bismuth–antimony–telluride thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 548, 126–132.
- [21] Osvenskiy, V.B., Panchenko, V.P., Parkhomenko, Yu.N., Sorokin, AI., Bogomolov, D.L., Bublik, V.T., Yu, N. (2014). Nonmonotonic change in the structural grain size of the Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ thermoelectric material synthesised by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 413–418.
- [22] Peyala, D., Hyo-Seob, K., Chul-Hee, L., Soon-Jik, H. (2016). Influence of powder size on thermoelectric properties of p-type 25% Bi₂Te₃ 75%Sb₂Te₃ alloys fabricated using gas-atomization and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 1-8.
- [23] Luo, Y., Yang, J., Jiang, Q., Fu, L., Xiao, Y., Li, W. (2015). Melting and solidification of bismuth antimony telluride under a high magnetic field: A new route to high thermoelectric performance. *Nano Energy*, 15, 709-718.
- [24] Sang, K., Lee, K.H., Mun, H.A., Kim, H.S., Hwang, S.W., Roh, J.W., Yang, D.J., Shin, W.H., Li, X.S., Lee, Y.H., Snyder, J., Kim, S.W. (2015). Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 348, 109-114.
- [25] Huang, B.L., Kaviany, M. (2008). Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride. *Physical Review B*, 77 125209.
- [26] Wu, Y.Q., Lu, D.P., Jiang, L.F., Chen, L.G., Li, X.Y. (2012). *Chinese Patent* CN101783386B.
- [27] Zhao, D.G., Li, X.Y., Jiang, W., Chen, L.D. (2009). Fabrication of CoSb₃/MoCu thermoelectric joint by one-step SPS and evaluation. *J. Inorg. Mater*, 24, 545-555.
- [28] Zhao, D., Geng, H., Chen, L. (2012). Microstructure contact studies for skutterudite thermoelectric devices. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*, 9 (4) 733-741.
- [29] Voronkov, M. G. (2007). Silicon era. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80, 2190-2196.
- [30] Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of applied physics*, 25(5), 676-677.

- [31] Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- [32] Kumar, D., & Johari, M. (2020, May). Characteristics of silicon crystal, its covalent bonding and their structure, electrical properties, uses. *In AIP Conference Proceedings* (Vol. 2220, No. 1). AIP Publishing.
- [33] Li, S. B., Xiang, W. H., Zhai, H. X., & Zhou, Y. (2008). Formation of TiC hexagonal platelets and their growth mechanism. *Powder Technology*, 185(1), 49-53.
- [34] Liu, Z. G., Tsuchiya, K., & Umemoto, M. (2002). Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements. *Journal of materials science*, 37, 1229-1235.
- [35] Çergel, E. (2008). *Yatay işletmelerde kullanılan cam küreciklerinin görünürlük performanslarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [36] Kodal, M. (2009). *Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] Gönültaş, S. (2001). *Effects of Fillers on The Mechanical Properties of Injection Molded Polyamide Articles*. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [38] Çalışkan H. (2015). *Kumlama işleminin cam küresinin tane şekline, yüzey pürüzlülüğüne ve flotasyon davranışı üzerine olan etkilerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39] Yang, J., Aizawa, T., Yamamoto, A., Ohta, T. (2000). Thermoelectric properties of p-type (BiTe) (SbTe) prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 309, 225–228.
- [40] Li, X. Y., Chen, L. D., Xia, X. G., Tang, Y.S., Tao, S.Y., Xia, X.G. (2010). *Chinese Patent* CN201408783Y.
- [41] Zhao, D., Geng, H., & Chen, L. (2012). Microstructure contact studies for skutterudite thermoelectric devices. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9(4), 733-741.
- [42] Zhao, D., Li, X., He, L., Jiang, W., & Chen, L. (2009). Interfacial evolution behavior and reliability evaluation of CoSb₃/Ti/Mo–Cu thermoelectric joints during accelerated thermal aging. *Journal of Alloys and Compounds*, 477(1-2), 425-431.
- [43] Ziman, J. M. (1960). Electrons and phonons. *Clarendon Press*, Oxford.
- [44] Macia, E. (Ed.). (2015). Thermoelectric materials: advances and applications. *Jenny Stanford Publishing*.
- [45] Serrano-Sánchez, F., Gharsallah, M., Nemes, N. M., Biskup, N., Varela, M., Martínez, J. L., ... & Alonso, J. A. (2017). Enhanced figure of merit in nanostructured (Bi,Sb)₂Te₃ with optimized composition, prepared by a straightforward arc-melting procedure. *Scientific Reports*, 7(1), 6277.

- [46] Wiese, J. R., & Muldower, L. (1960). Lattice constants of Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ solid solution alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2), 13-16.
- [47] Femi, O. E., Elangovan, H., Mukherjee, S., Tripathi, S., Chattopadhyay, K. (2021). Thermoelectric properties of BiSbTe-type alloys prepared by chill-casting and cryo-milling. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124116.
- [48] Jia, N., Cao, J., Tan, X. Y., Dong, J., Liu, H., Tan, C. K. I., Suwardi, A. (2021). Thermoelectric materials and transport physics. *Materials Today Physics*, 21, 100519.
- [49] Guo, X., Jia, X., Jie, K., Sun, H., Zhang, Y., Sun, B., Ma, H. (2013). Thermoelectric transport properties and crystal growth of BiSbTe₃ bulk materials produced by a unique high-pressure synthesis. *CrystEngComm*, 15(36), 7236-7242.
- [50] Lee, M. W., Dharmaiah, P., Lee, C. H., Song, S. H., Lee, J. H., Hong, S. J. (2020). Recrystallization stimulated hierarchical structures for the simultaneous enhancement of Seebeck coefficient and electrical conductivity in Bi-Sb-Te alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 842, 155804.
- [51] Huang, H., Li, J., Chen, S., Zhang, Z., Yan, Y., Su, X., Tang, X. (2020). Anisotropic thermoelectric transport properties of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{2.96+x} zone melted ingots. *Journal of Solid State Chemistry*, 288, 121433.
- [52] Guo, X., Jia, X., Jie, K., Sun, H., Zhang, Y., Sun, B., & Ma, H. (2013). Thermoelectric transport properties and crystal growth of BiSbTe₃ bulk materials produced by a unique high-pressure synthesis. *CrystEngComm*, 15(36), 7236-7242.
- [53] Park, K., Seo, J. H., Cho, D. C., Choi, B. H., & Lee, C. H. (2002). Thermoelectric properties of p-type Te doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ fabricated by powder extrusion. *Materials Science and Engineering: B*, 88(1), 103-106.
- [54] 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.
- [55] Giri, K., Wang, Y. L., Chen, T. H., Chen, C. H. (2022). Challenges and strategies to optimize the figure of merit: Keeping eyes on thermoelectric metamaterials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 150, 106944.
- [56] Lwin, M. L., Dharmaiah, P., Madavali, B., Lee, C. H., Shin, D. W., Song, G., Hong, S. J. (2018). Oxide formation mechanism and its effect on the microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ alloys. *Intermetallics*, 103, 23-32.
- [57] Pichanusakorn, P., Bandaru, P. (2010). Nanostructured thermoelectrics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67(2-4), 19-63.
- [58] Seo, S., Oh, M. W., Jeong, Y., Yoo, B. (2017). A hybrid method for the synthesis of small Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ alloy particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 1151-1158.
- [59] Madavali, B., Shin, D. W., Kim, D. S., Hong, S. J. (2019). Enhanced thermoelectric

- properties by effective decoupling of electrical, thermal properties and seebeck coefficient through the addition of rare earth sesquioxides in p-type BiSbTe alloys. *Intermetallics*, 105, 139-145.
- [60] Guo, X., Jia, X., Qin, J., Sun, H., Zhang, Y., Sun, B., Ma, H. (2014). Fast preparation and high thermoelectric performance of the stable Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ bulk materials for different synthesis pressures. *Chemical Physics Letters*, 610, 204-208.
 - [61] Kim, E. B., Dharmaiah, P., Lee, K. H., Lee, C. H., Lee, J. H., Yang, J. K., Hong, S. J. (2019). Enhanced thermoelectric properties of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ composites with in-situ formed senarmontite Sb₂O₃ nanophase. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 703-711.
 - [62] Jiang, J., Chen, L., Bai, S., Yao, Q., Wang, Q. (2005). Thermoelectric properties of textured p-type (Bi,Sb)₂Te₃ fabricated by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 52(5), 347-351.
 - [63] Starý, Z., Horak, J., Stordeur, M., Stölzer, M. (1988). Antisite defects in Sb_{2-x}Bi_xTe₃ mixed crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(1), 29-34.
 - [64] Cai, X., Rong, Z., Yang, F., Li, G., Gan, Z. (2014). Resistance pressing sintering: a simple, economical and practical technique and its application to p-type (Bi, Sb) ₂Te₃ thermoelectric materials. *Journal of alloys and compounds*, 607, 91-98.
 - [65] Lüpke, F., Kolmer, M., Yan, J., Chang, H., Vilmercati, P., Weitering, H. H., Li, A. P. (2023). Anti-site defect-induced disorder in compensated topological magnet MnBi_{2-x}Sb_xTe₄. *Communications Materials*, 4(1), 82.
 - [66] Wei, Z., Li, Z., Luo, P., Zhang, J., Luo, J. (2020). Simultaneously increased carrier concentration and mobility in p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ through Cd doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 830, 154625.
 - [67] Femi, O. E., Akkiraju, K., Murthy, B. S., Ravishankar, N., Chattopadhyay, K. (2016). Effect of processing route on the bipolar contribution to the thermoelectric properties of n-type eutectic Bi₂₂.₅Sb₇.₅Te₇₀ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 791-798.
 - [68] Seo, J., Park, K., Lee, D., Lee, C. (1998). Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5} compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion. *Scripta materialia*, 38(3), 477-484.
 - [69] Kuo, J. J., Kang, S. D., Imasato, K., Tamaki, H., Ohno, S., Kanno, T., Snyder, G. J. (2018). Grain boundary dominated charge transport in Mg₃Sb₂-based compounds. *Energy & Environmental Science*, 11(2), 429-434.
 - [70] Rani, V., Sharma, A., Kumar, P., Singh, B., Ghosh, S. (2017). Charge transport mechanism in copper phthalocyanine thin films with and without traps. *RSC advances*, 7(86), 54911-54919.
 - [71] Kuo, J. J., Kang, S. D., Imasato, K., Tamaki, H., Ohno, S., Kanno, T., Snyder, G. J. (2018). Grain boundary dominated charge transport in Mg₃Sb₂-based compounds. *Energy & Environmental Science*, 11(2), 429-434.

- [72] Wei, Z., Yang, Y., Wang, C., Li, Z., Zheng, L., Luo, J. (2019). Enhanced room-temperature thermoelectric performance of p-type BiSbTe by reducing carrier concentration. *RSC advances*, 9(4), 2252-2257.
- [73] Lim, S. S., Kim, J. H., Kwon, B., Kim, S. K., Park, H. H., Lee, K. S., Baek, S. H. (2016). Effect of spark plasma sintering conditions on the thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 396-402.
- [74] Dou, Y. C., Qin, X. Y., Li, D., Li, Y. Y., Xin, H. X., Zhang, J., Wang, L. (2015). Enhanced thermoelectric performance of BiSbTe-based composites incorporated with amorphous Si₃N₄ nanoparticles. *RSC Advances*, 5(43), 34251-34256.
- [75] Li, F., Huang, X., Sun, Z., Ding, J., Jiang, J., Jiang, W., & Chen, L. (2011). Enhanced thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃-based nanocomposite fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(14), 4769-4773.
- [76] Kim, S. I., Lee, K. H., Mun, H. A., Kim, H. S., Hwang, S. W., Roh, J. W., Kim, S. W. (2015). Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 348(6230), 109-114.
- [77] Regueiro, J. A. S. (2015). *Towards high performance bulk thermoelectric materials with enhanced mechanical properties by Severe Plastic Deformation (SPD)* Doktora Tezi, İspanya, Universidad de Navarra.
- [78] Zhang, T., Jiang, J., Xiao, Y., Zhai, Y., Yang, S., Xu, G., Ren, Z. (2013). Effect of dehydrated-attapulgite nanoinclusions on the thermoelectric properties of BiSbTe alloys. *RSC advances*, 3(15), 4951-4953.
- [79] Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416), 414-418.
- [80] Agreement, P. (2015). United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreement. ed.
- [81] Rowe, D. M. (Ed.). (2018). Thermoelectrics handbook: macro to nano. *CRC press*.
- [82] Abela, A., Hamilton, L., Hitchin, R., Pout, C., Lewry, A. (2016). Study on energy use by air-conditioning. In Building Research Establishment (BRE) Client Report for the Department of Energy & Climate Change (p. 39).
- [83] Muntean, M., Guizzardi, D., Schaaf, E., Crippa, M., Solazzo, E., Olivier, J., & Vignati, E. (2018). Fossil CO₂ emissions of all world countries. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2.
- [84] Wang, H., Pei, Y., LaLonde, A. D., Snyder, G. J. (2012). Weak electron–phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(25), 9705-9709.
- [85] Staffell, I. (2017). Measuring the progress and impacts of decarbonising British electricity. *Energy policy*, 102, 463-475.
- [86] Freer, R., & Powell, A. V. (2020). Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(2), 441-463.

- [87] Shi, X. L., Zou, J., & Chen, Z. G. (2020). Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices. *Chemical Reviews*, 120(15), 7399-7515.
- [88] Rowe, D. M. (Ed.). (2018). CRC handbook of thermoelectrics. *CRC press*.
- [89] Kanatzidis, M. G. (2010). Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?. *Chemistry of materials*, 22(3), 648-659.
- [90] Zhao, L. D., Zhang, B. P., Li, J. F., Zhou, M., Liu, W. S., Liu, J. (2008). Thermoelectric and mechanical properties of nano-SiC-dispersed Bi₂Te₃ fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 455(1-2), 259-264.
- [91] Kim, S. I., Lee, K. H., Mun, H. A., Kim, H. S., Hwang, S. W., Roh, J. W., Kim, S. W. (2015). Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 348(6230), 109-114.
- [92] Heremans, J. P., Wiendlocha, B., Chamoire, A. M. (2012). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5510-5530.
- [93] Liu, H., Shi, X., Xu, F., Zhang, L., Zhang, W., Chen, L., Snyder, G. J. (2012). Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature materials*, 11(5), 422-425.
- [94] Liu, B., Hu, J., Zhou, J., Yang, R. (2017). Thermoelectric transport in nanocomposites. *Materials*, 10(4), 418.
- [95] Narducci, D. (2017). Energy filtering and thermoelectrics: Artifact or artifice?. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(3), 1663-1667.
- [96] Hicks, L. D., Dresselhaus, M. S. (1993). Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical review B*, 47(24), 16631.
- [97] Qi, Y., Wang, Z., Zhang, M., Yang, F., Wang, X. (2013). Thermoelectric devices based on one-dimensional nanostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(20), 6110-6124.
- [98] Qiu, W., He, H., Wang, Z., Hu, Q., Cui, X., Wang, Z., ... & Tang, J. (2021). Enhancing the figure of merit of n-type PbTe materials through multi-scale graphene induced interfacial engineering. *Nano Today*, 39, 101176.
- [99] Park, J., Xia, Y., Ozoliņš, V., Jain, A. (2021). Optimal band structure for thermoelectrics with realistic scattering and bands. *npj Computational Materials*, 7(1), 43.
- [100] Zhu, Q., Wang, S., Wang, X., Suwardi, A., Chua, M. H., Soo, X. Y. D., Xu, J. (2021). Bottom-up engineering strategies for high-performance thermoelectric materials. *Nano-Micro Letters*, 13(1), 119.
- [101] Tan, G., Zhao, L. D., & Kanatzidis, M. G. (2016). Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical reviews*, 116(19), 12123-12149.
- [102] Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 67(2), 69-147.

- [103] Bu, Z., Zhang, X., Hu, Y., Chen, Z., Lin, S., Li, W., Pei, Y. (2022). A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery. *Nature Communications*, 13(1), 237.
- [104] Shi, X. L., Zou, J., Chen, Z. G. (2020). Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices. *Chemical Reviews*, 120(15), 7399-7515.
- [105] Wudil, Y. S., Gondal, M. A., Almessiere, M. A., Alsayoud, A. Q. (2021). The multi-dimensional approach to synergistically improve the performance of inorganic thermoelectric materials: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103103.
- [106] Xiao, C., Li, Z., Li, K., Huang, P., Xie, Y. (2014). Decoupling interrelated parameters for designing high performance thermoelectric materials. *Accounts of chemical research*, 47(4), 1287-1295.
- [107] Chen, C., Feng, Z., Yao, H., Cao, F., Lei, B. H., Wang, Y., Zhang, Q. (2021). Intrinsic nanostructure induced ultralow thermal conductivity yields enhanced thermoelectric performance in Zintl phase Eu_2ZnSb_2 . *Nature Communications*, 12(1), 5718.
- [108] Jia, N., Cao, J., Tan, X. Y., Dong, J., Liu, H., Tan, C. K. I., Suwardi, A. (2021). Thermoelectric materials and transport physics. *Materials Today Physics*, 21, 100519.
- [109] Schmidt, V., Mensch, P. F., Karg, S. F., Gotsmann, B., Das Kanungo, P., Schmid, H., Riel, H. (2014). Using the Seebeck coefficient to determine charge carrier concentration, mobility, and relaxation time in InAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 104(1).
- [110] Heremans, J. P., Wiendlocha, B., & Chamoire, A. M. (2012). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5510-5530.
- [111] Vavro, J., Llaguno, M. C., Fischer, J. E., Ramesh, S., Saini, R. K., Ericson, L. M., Smalley, R. E. (2003). Thermoelectric power of p-doped single-wall carbon nanotubes and the role of phonon drag. *Physical review letters*, 90(6), 065503.
- [112] Zhou, J., Liao, B., Qiu, B., Huberman, S., Esfarjani, K., Dresselhaus, M. S., Chen, G. (2015). Ab initio optimization of phonon drag effect for lower-temperature thermoelectric energy conversion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(48), 14777-14782.
- [113] Mao, J., Liu, Z., Ren, Z. (2016). Size effect in thermoelectric materials. *npj Quantum Materials*, 1(1), 1-9.
- [114] Mohankumar, N., Natarajan, A. (1995). The accurate numerical evaluation of half-order Fermi-Dirac Integrals. *physica status solidi (b)*, 188(2), 635-644.
- [115] Hong, M., Wang, Y., Xu, S., Shi, X., Chen, L., Zou, J., Chen, Z. G. (2019). Nanoscale pores plus precipitates rendering high-performance thermoelectric $\text{SnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ with refined band structures. *Nano Energy*, 60, 1-7.
- [116] Cheong, K. Y., Impellizzeri, G., Fraga, M. A. (Eds.). (2018). Emerging materials for energy conversion and storage. *Elsevier*.

- [117] Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L., Snyder, G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345), 66-69.
- [118] Gibbs, Z. M., Ricci, F., Li, G., Zhu, H., Persson, K., Ceder, G., Snyder, G. J. (2017). Effective mass and Fermi surface complexity factor from ab initio band structure calculations. *npj Computational Materials*, 3(1), 8.
- [119] Snyder, G. J., Snyder, A. H., Wood, M., Gurunathan, R., Snyder, B. H., Niu, C. (2020). Weighted mobility. *Advanced Materials*, 32(25), 2001537.
- [120] Suwardi, A., Cao, J., Hu, L., Wei, F., Wu, J., Zhao, Y., Xu, J. (2020). Tailoring the phase transition temperature to achieve high-performance cubic GeTe-based thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(36), 18880-18890.
- [121] Suwardi, A., Bash, D., Ng, H. K., Gomez, J. R., Repaka, D. M., Kumar, P., Hippalgaonkar, K. (2019). Inertial effective mass as an effective descriptor for thermoelectrics via data-driven evaluation. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(41), 23762-23769.
- [122] Fu, C., Zhu, T., Pei, Y., Xie, H., Wang, H., Snyder, G. J., Zhao, X. (2014). High band degeneracy contributes to high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds. *Advanced Energy Materials*, 4(18), 1400600.
- [123] Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L., Snyder, G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345), 66-69.
- [124] Zhao, L. D., Wu, H. J., Hao, S. Q., Wu, C. I., Zhou, X. Y., Biswas, K., Kanatzidis, M. G. (2013). All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy & Environmental Science*, 6(11), 3346-3355.
- [125] Pei, Y., Wang, H., Gibbs, Z. M., LaLonde, A. D., Snyder, G. J. (2012). Thermopower enhancement in $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloys and its effect on thermoelectric efficiency. *NPG Asia Materials*, 4(9), e28-e28.
- [126] Zeier, W. G., Zevalkink, A., Gibbs, Z. M., Hautier, G., Kanatzidis, M. G., Snyder, G. J. (2016). Thinking like a chemist: intuition in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(24), 6826-6841.
- [127] Tan, X., Wang, H., Liu, G., Noudem, J. G., Hu, H., Xu, J., Jiang, J. (2018). Designing band engineering for thermoelectrics starting from the periodic table of elements. *Materials Today Physics*, 7, 35-44.
- [128] Wang, Y., Qin, B., Shi, H., Su, L., Wang, D., Zhao, L. D. (2023). Contrasting thermoelectric properties in cubic SnSe-NaSbSe₂ and SnSe-NaSbTe₂: High performance achieved via increasing cation vacancies and charge densities. *Acta Materialia*, 247, 118754.
- [129] Hong, M., Wang, Y., Xu, S., Shi, X., Chen, L., Zou, J., Chen, Z. G. (2019). Nanoscale pores plus precipitates rendering high-performance thermoelectric $\text{SnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ with refined band structures. *Nano Energy*, 60, 1-7.

- [130] Herninda, T. M., Hsu, C. E., Hsueh, H. C., Ho, C. H. (2023). *Materials Today Advances*, 18(2023)100379
- [131] Suwardi, A., Cao, J., Hu, L., Wei, F., Wu, J., Zhao, Y., Xu, J. (2020). Tailoring the phase transition temperature to achieve high-performance cubic GeTe-based thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(36), 18880-18890.
- [132] Jin, Y., Xiao, Y., Wang, D., Huang, Z., Qiu, Y., Zhao, L. D. (2019). Realizing high thermoelectric performance in GeTe through optimizing Ge vacancies and manipulating Ge precipitates. *ACS Applied Energy Materials*, 2(10), 7594-7601.
- [133] Suwardi, A., Prasad, B., Lee, S., Choi, E. M., Lu, P., Zhang, W., MacManus-Driscoll, J. L. (2016). Turning antiferromagnetic Sm_{0.34}Sr_{0.66}MnO₃ into a 140 K ferromagnet using a nanocomposite strain tuning approach. *Nanoscale*, 8(15), 8083-8090.
- [134] He, J., Xia, Y., Naghavi, S. S., Ozoliņš, V., Wolverton, C. (2019). Designing chemical analogs to PbTe with intrinsic high band degeneracy and low lattice thermal conductivity. *Nature communications*, 10(1), 719.
- [135] Li, J., Zhang, X., Chen, Z., Lin, S., Li, W., Shen, J., Pei, Y. (2018). Low-symmetry rhombohedral GeTe thermoelectrics. *Joule*, 2(5), 976-987.
- [136] Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Snyder, G. J. (2008). Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321(5888), 554-557.
- [137] Heremans, J. P., Wiendlocha, B., Chamoire, A. M. (2012). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5510-5530.
- [138] Suwardi, A., Cao, J., Zhao, Y., Wu, J., Chien, S. W., Tan, X. Y., Xu, J. (2020). Achieving high thermoelectric quality factor toward high figure of merit in GeTe. *Materials Today Physics*, 14, 100239.
- [139] Jia, N., Cao, J., Tan, X. Y., Zheng, J., Chien, S. W., Yang, L., Suwardi, A. (2021). Suppressing Ge-vacancies to achieve high single-leg efficiency in GeTe with an ultra-high room temperature power factor. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(41), 23335-23344.
- [140] Bhuiyan, M. R. A., Saha, D. K., Hasan, S. F. (2009). Effects of temperature on the structural and optical properties of AgGaSe₂ thin films. *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 33(2), 179-188.
- [141] Kishimoto, K., Tsukamoto, M., Koyanagi, T. (2002). Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 92(9), 5331-5339.
- [142] Narducci, D., Selezneva, E., Cerofolini, G., Frabboni, S., Ottaviani, G. (2012). Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors. *Journal of Solid State Chemistry*, 193, 19-25.

- [143] Xie, H., Su, X., Bailey, T. P., Zhang, C., Liu, W., Uher, C., Kanatzidis, M. G. (2020). Anomalous large Seebeck coefficient of CuFeS₂ derives from large asymmetry in the energy dependence of carrier relaxation time. *Chemistry of Materials*, 32(6), 2639-2646.
- [144] Pei, Y., LaLonde, A. D., Wang, H., Snyder, G. J. (2012). Low effective mass leading to high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7963-7969.
- [145] Fu, C., Zhu, T., Liu, Y., Xie, H., Zhao, X. (2015). Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit $zT > 1$. *Energy & Environmental Science*, 8(1), 216-220.
- [146] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 146(9-10), 351-355.
- [147] Kane, E. O. (1957). Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1(4), 249-261.
- [148] Sofo, J. O., & Mahan, G. D. (1994). Optimum band gap of a thermoelectric material. *Physical Review B*, 49(7), 4565.
- [149] Fu, C., Bai, S., Liu, Y., Tang, Y., Chen, L., Zhao, X., Zhu, T. (2015). Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature communications*, 6(1), 8144.
- [150] Samsonidze, G., Kozinsky, B. (2018). Accelerated screening of thermoelectric materials by first-principles computations of electron-phonon scattering. *Advanced Energy Materials*, 8(20), 1800246.
- [151] Qin, F., Nikolaev, S. A., Suwardi, A., Wood, M., Zhu, Y., Tan, X., Snyder, G. J. (2020). Crystal structure and atomic vacancy optimized thermoelectric properties in gadolinium selenides. *Chemistry of Materials*, 32(23), 10130-10139.
- [152] Wang, H., Pei, Y., LaLonde, A. D., Jeffery Snyder, G. (2013). Material design considerations based on thermoelectric quality factor. *Thermoelectric Nanomaterials: Materials Design and Applications*, 3-32.
- [153] Zhou, J., Zhu, H., Liu, T. H., Song, Q., He, R., Mao, J., Chen, G. (2018). Large thermoelectric power factor from crystal symmetry-protected non-bonding orbital in half-Heuslers. *Nature communications*, 9(1), 1721.
- [154] Mante, P. A., Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., Yartsev, A. (2017). Electron-acoustic phonon coupling in single crystal CH₃NH₃PbI₃ perovskites revealed by coherent acoustic phonons. *Nature communications*, 8(1), 14398.
- [155] Zhou, J., Zhu, H., Liu, T. H., Song, Q., He, R., Mao, J., Chen, G. (2018). Large thermoelectric power factor from crystal symmetry-protected non-bonding orbital in half-Heuslers. *Nature communications*, 9(1), 1721.
- [156] Yang, F., Wu, J., Suwardi, A., Zhao, Y., Liang, B., Jiang, J., Ni, Z. (2021). Gate-Tunable Polar Optical Phonon to Piezoelectric Scattering in Few-Layer Bi₂O₂Se for High-Performance Thermoelectrics. *Advanced Materials*, 33(4), 2004786.

- [157] Lundstrom, M. (2009). Fundamentals of carrier transport, 2nd edn. *Cambridge University Press* 13(2), 230-230.
- [158] Li, A., Fu, C., Zhao, X., Zhu, T. (2020). High-performance $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ thermoelectrics: progress and perspective. *Research*, 1-22.
- [159] Mao, J., Shuai, J., Song, S., Wu, Y., Dally, R., Zhou, J., Ren, Z. (2017). Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg_3Sb_2 -based materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(40), 10548-10553.
- [160] Kuo, J. J., Kang, S. D., Imasato, K., Tamaki, H., Ohno, S., Kanno, T., Snyder, G. J. (2018). Grain boundary dominated charge transport in Mg_3Sb_2 -based compounds. *Energy & Environmental Science*, 11(2), 429-434.
- [161] Shen, J., Fan, L., Hu, C., Zhu, T., Xin, J., Fu, T., Zhao, X. (2019). Enhanced thermoelectric performance in the n-type NbFeSb half-Heusler compound with heavy element Ir doping. *Materials Today Physics*, 8, 62-70.
- [162] Ren, Q., Fu, C., Qiu, Q., Dai, S., Liu, Z., Masuda, T., Ma, J. (2020). Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn -based half-Heusler thermoelectric materials. *Nature communications*, 11(1), 3142.
- [163] Zhao, W., Liu, Z., Sun, Z., Zhang, Q., Wei, P., Mu, X., Shi, J. (2017). Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance. *Nature*, 549(7671), 247-251.
- [164] Kuo, J. J., Wood, M., Slade, T. J., Kanatzidis, M. G., Snyder, G. J. (2020). Systematic over-estimation of lattice thermal conductivity in materials with electrically-resistive grain boundaries. *Energy & Environmental Science*, 13(4), 1250-1258.
- [165] Ren, Q., Fu, C., Qiu, Q., Dai, S., Liu, Z., Masuda, T., Ma, J. (2020). Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn -based half-Heusler thermoelectric materials. *Nature communications*, 11(1), 3142.
- [166] Zhou, C., Lee, Y. K., Yu, Y., Byun, S., Luo, Z. Z., Lee, H., Chung, I. (2021). Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. *Nature materials*, 20(10), 1378-1384.
- [167] Zhou, X., Yan, Y., Lu, X., Zhu, H., Han, X., Chen, G., Ren, Z. (2018). Routes for high-performance thermoelectric materials. *Materials Today*, 21(9), 974-988.
- [168] Singh, D., Ahuja, R. (2022). Dimensionality effects in high-performance thermoelectric materials: Computational and experimental progress in energy harvesting applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(1), e1547.
- [169] Zhu, T., Liu, Y., Fu, C., Heremans, J. P., Snyder, J. G., Zhao, X. (2017). Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced materials*, 29(14), 1605884.
- [170] Xie, W., He, J., Kang, H. J., Tang, X., Zhu, S., Laver, M., Tritt, T. M. (2010). Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ nanocomposites. *Nano letters*, 10(9), 3283-3289.

- [171] Li, S., Chu, M., Zhu, W., Wang, R., Wang, Q., Liu, F., Pan, F. (2020). Atomic-scale tuning of oxygen-doped Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} to simultaneously enhance the Seebeck coefficient and electrical conductivity. *Nanoscale*, 12(3), 1580-1588.
- [172] Zhao, L. D., Dravid, V. P., & Kanatzidis, M. G. (2014). The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 251-268.
- [173] Biswas, K., He, J., Zhang, Q., Wang, G., Uher, C., Dravid, V. P., Kanatzidis, M. G. (2011). Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. *Nature chemistry*, 3(2), 160-166.
- [174] He, J., Sootsman, J. R., Girard, S. N., Zheng, J. C., Wen, J., Zhu, Y., Dravid, V. P. (2010). On the origin of increased phonon scattering in nanostructured PbTe based thermoelectric materials. *Journal of the American Chemical Society*, 132(25), 8669-8675.
- [175] Hori, T. (2021). Structural optimization of silicon thin film for thermoelectric materials. *Scientific Reports*, 11(1), 22648.
- [176] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Ren, Z. (2008). High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 320(5876), 634-638.
- [177] Wang, Z., Alaniz, J. E., Jang, W., Garay, J. E., Dames, C. (2011). Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: importance of grain size and frequency-dependent mean free paths. *Nano letters*, 11(6), 2206-2213.
- [178] Liu, Y., Zhou, M., He, J. (2016). Towards higher thermoelectric performance of Bi₂Te₃ via defect engineering. *Scripta Materialia*, 111, 39-43.
- [179] Fu, C., Wu, H., Liu, Y., He, J., Zhao, X., Zhu, T. (2016). Enhancing the figure of merit of heavy-band thermoelectric materials through hierarchical phonon scattering. *Advanced Science*, 3(8), 1600035.
- [180] Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416), 414-418.
- [181] Imam, S., Bayikadi, K. S., Ubaid, M., Ranganayakulu, V. K., Devi, S., Pujari, B. S., Sankar, R. (2022). Achieving synergistic performance through highly compacted microcrystalline rods induced in Mo doped GeTe based compounds. *Materials Today Physics*, 22, 100571.
- [182] Jiang, B., Yu, Y., Cui, J., Liu, X., Xie, L., Liao, J., He, J. (2021). High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance. *Science*, 371(6531), 830-834.
- [183] Jiang, B., Yu, Y., Chen, H., Cui, J., Liu, X., Xie, L., He, J. (2021). Entropy engineering promotes thermoelectric performance in p-type chalcogenides. *Nature communications*, 12(1), 3234.
- [184] He, J., Kanatzidis, M. G., Dravid, V. P. (2013). High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach. *Materials Today*, 16(5), 166-176.

- [185] Wei, Q. L., Zhu, X. L., Liu, P. F., Wu, Y. Y., Ma, J. J., Liu, Y. B., Wang, B. T. (2021). Quadruple-layer group-IV tellurides: low thermal conductivity and high performance two-dimensional thermoelectric materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(11), 6388-6396.
- [186] Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., Gogna, P. (2007). New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced materials*, 19(8), 1043-1053.
- [187] Pei, Y., LaLonde, A. D., Heinz, N. A., Shi, X., Iwanaga, S., Wang, H., Snyder, G. J. (2011). Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency. *Advanced materials*, 23(47), 5674-5678.
- [188] Hung, N. T., Hasdeo, E. H., Nugraha, A. R., Dresselhaus, M. S., Saito, R. (2016). Quantum effects in the thermoelectric power factor of low-dimensional semiconductors. *Physical review letters*, 117(3), 036602.
- [189] Boukai, A. I., Bunimovich, Y., Tahir-Kheli, J., Yu, J. K., Goddard Iii, W. A., Heath, J. R. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *nature*, 451(7175), 168-171.
- [190] Hu, Z. Y., Li, K. Y., Lu, Y., Huang, Y., Shao, X. H. (2017). High thermoelectric performances of monolayer SnSe allotropes. *Nanoscale*, 9(41), 16093-16100.
- [191] Lv, H. Y., Lu, W. J., Shao, D. F., Lu, H. Y., Sun, Y. P. (2016). Strain-induced enhancement in the thermoelectric performance of a ZrS₂ monolayer. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(20), 4538-4545.
- [192] Huang, S., Wang, Z., Xiong, R., Yu, H., Shi, J. (2019). Significant enhancement in thermoelectric performance of Mg₃Sb₂ from bulk to two-dimensional monolayer. *Nano Energy*, 62, 212-219.
- [193] Zhang, H., Liu, C. X., Qi, X. L., Dai, X., Fang, Z., Zhang, S. C. (2009). Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nature physics*, 5(6), 438-442.
- [194] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., Hasan, M. Z. (2009). Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature physics*, 5(6), 398-402.
- [195] Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Meier, F., Dil, J. H., Hasan, M. Z. (2009). Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃. *Physical review letters*, 103(14), 146401.
- [196] Liang, J., Cheng, L., Zhang, J., Liu, H., Zhang, Z. (2016). Maximizing the thermoelectric performance of topological insulator Bi₂Te₃ films in the few-quintuple layer regime. *Nanoscale*, 8(16), 8855-8862.
- [197] Xu, Y., Gan, Z., Zhang, S. C. (2014). Enhanced thermoelectric performance and anomalous Seebeck effects in topological insulators. *Physical review letters*, 112(22), 226801.
- [198] Zhuang, H. L., Pei, J., Cai, B., Dong, J., Hu, H., Sun, F. H., Li, J. F. (2021). Thermoelectric performance enhancement in BiSbTe alloy by microstructure modulation via cyclic spark plasma sintering with liquid phase. *Advanced*

Functional Materials, 31(15), 2009681.

- [199] Bahrami, A., Ying, P., Wolff, U., Rodriguez, N. P., Schierning, G., Nielsch, K., & He, R. (2021). Reduced lattice thermal conductivity for half-Heusler ZrNiSn through cryogenic mechanical alloying. *ACS applied materials & interfaces*, 13(32), 38561-38568.
- [200] Bhuiyan, M. R. A., Azad, M., Hasan, S. M. (2011). Annealing effect on structural and electrical properties of AgGaSe₂ thin films. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 49, 180-185.
- [201] Bhuiyan, M. R. A., Mamur, H. (2021). A Brief Review on the Synthesis of ZnO Nanoparticles for Biomedical Applications. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 18(3).
- [202] Bhuiyan, M. R. A., Rahman, M. K., Hasan, S. F. (2008). Valence-band characterization of AgGaSe₂ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(23), 235108.
- [203] Hoq, E., Bhuiyan, M. R. A., Begum, J. (2014). Influence of thickness on the optical properties of Sb doped ZnO thin films. *Journal of the Bangladesh Academy of Sciences*, 38(1).
- [204] Akter, M., Khan, M. N. I., Mamur, H., Bhuiyan, M. R. A. (2020). Synthesis and characterisation of CdSe QDs by using a chemical solution route. *Micro & Nano Letters*, 15(5), 287-290.
- [205] Li, X., Maute, K., Dunn, M. L., Yang, R. (2010). Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures. *Physical Review B*, 81(24), 245318.
- [206] Toberer, E. S., Zevkink, A., Snyder, G. J. (2011). Phonon engineering through crystal chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15843-15852.
- [207] Chen, Z., Jian, Z., Li, W., Chang, Y., Ge, B., Hanus, R., Pei, Y. (2017). Lattice dislocations enhancing thermoelectric PbTe in addition to band convergence. *Advanced Materials*, 29(23), 1606768.
- [208] Amin Bhuiyan, M. R., Mamur, H., Dilmaç, Ö. F. (2021). A review on performance evaluation of Bi₂Te₃-based and some other thermoelectric nanostructured materials. *Current Nanoscience*, 17(3), 423-446.
- [209] Ruamruk, S., Singsoog, K., Pilasuta, P., Paengson, S., Namhongsa, W., Rittirum, M., Seetawan, T. (2018). Electronic structure and thermoelectric properties of Bi_{2-x}Sb_xTe₃ (x= 0, 0.33, 0.67) by first principle calculation. *Materials Today: Proceedings*, 5(6), 14150-14154.
- [210] Lv, H. Y., Liu, H. J., Pan, L., Wen, Y. W., Tan, X. J., Shi, J., Tang, X. F. (2010). Enhanced thermoelectric performance of (Sb_{0.75}Bi_{0.25})₂Te₃ compound from first-principles calculations. *Applied Physics Letters*, 96(14).
- [211] Jain, A., Shin, Y., Persson, K. A. (2016). Computational predictions of energy materials using density functional theory. *Nature Reviews Materials*, 1(1), 1-13.
- [212] Zhao, P., Yu, F., Wang, B., Zhao, H., Chen, C., Wang, D., Tian, Y. (2021). Porous bismuth antimony telluride alloys with excellent thermoelectric and mechanical

- properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(8), 4990-4999.
- [213] Hu, L. P., Zhu, T. J., Wang, Y. G., Xie, H. H., Xu, Z. J., Zhao, X. B. (2014). Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction. *NPG Asia Materials*, 6(2), e88-e88.
 - [214] Jang, J., Min, B. K., Kim, B. S., Joo, S. J., Lee, H. S., Lee, J. E. (2020). Development of p-type $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ thermoelectric materials for power generation application exploiting synergetic effect of Sb alloying and repress process. *Applied Surface Science*, 508, 145236.
 - [215] Serrano-Sánchez, F., Gharsallah, M., Nemes, N. M., Biskup, N., Varela, M., Martínez, J. L., Alonso, J. A. (2017). Enhanced figure of merit in nanostructured (Bi, Sb) 2Te_3 with optimized composition, prepared by a straightforward arc-melting procedure. *Scientific Reports*, 7(1), 6277.
 - [216] Shin, W. H., Yoon, J. S., Jeong, M., Song, J. M., Kim, S., Roh, J. W., Lee, K. H. (2017). Microstructure analysis and thermoelectric properties of melt-spun Bi-Sb-Te compounds. *Crystals*, 7(6), 180.
 - [217] Symeou, E., Nicolaou, C., Delimitis, A., Androulakis, J., Kyratsi, T., Giapintzakis, J. (2019). High thermoelectric performance of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ bulk alloys prepared from non-nanostructured starting powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 270, 388-397.
 - [218] Jung, W. J., Kim, I. H. (2016). Mechanical and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ prepared by using encapsulated melting and hot pressing. *Journal of the Korean Physical Society*, 69, 1328-1334.
 - [219] Jimenez, S., Perez, J. G., Tritt, T. M., Zhu, S., Sosa-Sanchez, J. L., Martinez-Juarez, J., López, O. (2014). Synthesis and thermoelectric performance of a p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ material developed via mechanical alloying. *Energy conversion and management*, 87, 868-873.
 - [220] Chen, Z., Xu, G. D., Chen, S., Zhang, J. H., Wang, M. M. (2014). Hydrothermal synthesized nanostructure Bi-Sb-Te thermoelectric materials. *Journal of alloys and compounds*, 588, 384-387.
 - [221] Cai, B., Zhuang, H. L., Pei, J., Su, B., Li, J. W., Hu, H., Li, J. F. (2021). Spark plasma sintered Bi-Sb-Te alloys derived from ingot scrap: Maximizing thermoelectric performance by tailoring their composition and optimizing sintering time. *Nano Energy*, 85, 106040.
 - [222] Zhao, A., Zhang, L., Guo, Y., Li, H., Ruan, S., Zeng, Y. J. (2020). Emerging members of two-dimensional materials: bismuth-based ternary compounds. *2D Materials*, 8(1), 012004.
 - [223] Liu, C. J., Liu, G. J., Liu, Y. L., Chen, L. R. (2012). Thermoelectric properties of compacted $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ nanoplatelets with nominal composition of $x = 1.5$. In AIP Conference Proceedings American Institute of Physics. 1449,103-106.
 - [224] Xie, W., He, J., Kang, H. J., Tang, X., Zhu, S., Laver, M., Tritt, T. M. (2010). Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric

- performance of (Bi,Sb)₂Te₃ nanocomposites. *Nano letters*, 10(9), 3283-3289.
- [225] Dyck, J. S., Mao, B., Wang, J., Dorroh, S., Burda, C. (2012). Effect of Sintering on the Thermoelectric Transport Properties of Bulk Nanostructured Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Pellets Prepared by Chemical Synthesis. *Journal of electronic materials*, 41, 1408-1413.
 - [226] Liu, C. J., Lai, H. C., Liu, Y. L., Chen, L. R. (2012). High thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured (Bi,Sb)₂Te₃ fabricated via hydrothermal synthesis and evacuated-and-encapsulated sintering. *Journal of Materials Chemistry*, 22(11), 4825-4831.
 - [227] Zhang, C., Peng, Z., Li, Z., Yu, L., Khor, K. A., Xiong, Q. (2015). Controlled growth of bismuth antimony telluride Bi_xSb_{2-x}Te₃ nanoplatelets and their bulk thermoelectric nanocomposites. *Nano Energy*, 15, 688-696.
 - [228] Nguyen, P. K., Moon, J., Jin, S., Berkowitz, A. E., Lee, K. H., Kim, S. I., Chen, R. K. (2012). Spark erosion: a high production rate method for producing BiSbTe nanoparticles with enhanced thermoelectric performance. *Nanotechnology*, 23.
 - [229] Jiang, Q., Yan, H., Khaliq, J., Ning, H., Grasso, S., Simpson, K., Reece, M. J. (2014). Large ZT enhancement in hot forged nanostructured p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ bulk alloys. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5785-5790.
 - [230] Luo, Y., Yang, J., Jiang, Q., Fu, L., Xiao, Y., Li, W., Cheng, Y. (2015). Melting and solidification of bismuth antimony telluride under a high magnetic field: A new route to high thermoelectric performance. *Nano Energy*, 15, 709-718.
 - [231] Kim, S. I., Lee, K. H., Mun, H. A., Kim, H. S., Hwang, S. W., Roh, J. W., Kim, S. W. (2015). Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 348(6230), 109-114.
 - [232] Xie, W., Tang, X., Yan, Y., Zhang, Q., Tritt, T. M. (2009). High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure. *Journal of Applied Physics*, 105(11).
 - [233] US Geological Survey & Orienteering S (Ed.). (2009). Mineral commodity summaries, 2009. Government Printing Office.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-0075-3881

Ad Soyad : Reyhan BAŞAR BOZ

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 26.02.2008, Selçuk Üniversitesi/Fen Fakültesi/Fizik (Lisans)
- 19.01.2016,Gebze Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik (Yüksek Lisans) (Tezli)
- 2013 -, Öğretim Görevlisi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi