

**T.C.**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Sb ve B KATKILI  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  BİLEŞİĞİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Serkan DEMİREL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**OCAK 2013**

Tezin Başlığı : Sb ve B Katkılı  $Ca_3Co_4O_9$  Bileşiğinin Termoelektrik  
Özelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan : Serkan DEMİREL

Sınav Tarihi : 18/01/2013

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Sınav Jürisi Üyeleri**

Prof. Dr. Mustafa DİKİCİ

Kırıkkale Üniversitesi (Başkan)

.....

Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

İnönü Üniversitesi (Üye)

.....

Yrd. Doç Dr. Serdar ALTIN

İnönü Üniversitesi (Üye)

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı:

.....

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Sb ve B Katkılı  $Ca_3Co_4O_9$  Malzemesinin Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

.....

Serkan DEMİREL

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Sb ve B KATKILI  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  BİLEŞİĞİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ.

Serkan DEMİREL

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

92+X sayfa

2012

**Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Serdar ALTIN

Bu tezde katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin termoelektrik ve manyetik özellikleri çalışıldı. Ca yerine Sb ve B elementlerinin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin ZT katsayısı üzerine etkileri incelendi. Üretilen malzemelerin mikroyapısal, manyetik ve termoelektrik özellikleri incelenerek termoelektrik performansları karakterize edildi.

Sb katkılması örneklerin termoelektrik özelliklerinde düşüşe neden olmuştur. B katkılmasında katkılama düzeyine bağlı olarak farklı termoelektrik davranışlar görülmüştür. B x=0.5 katkılması ile termoelektrik performansta artma görülmüştür. ZT katsayısı katkılı olmayan örneklere göre 3.5 kat daha yüksek elde edilmiştir. Oda sıcaklığında ZT katsayısının  $25 \times 10^{-4}$  olduğu bulunmuştur. Katkılama elementine ve miktarına bağlı olarak örneklerde 19 K civarında paramanyetik-ferrimanyetik faz geçişi gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Termoelektrik, Oksitli Termoelektrik Malzeme,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

## **Abstract**

M. Sc. Thesis

### **AN INVESTIGATION OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF Sb AND B DOPED $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ OXIDE COMPOUND**

Serkan DEMİREL

Inonu University, Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Physics

92+X sayfa

2012

**Supervisor:** Assist. Prof. Serdar ALTIN

In this thesis, both thermoelectric and magnetic properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  compound fabricated by solid state reaction technique were investigated. The effects of Sb and B substitution for Ca on  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  on ZT coefficient were examined. Materials fabricated was characterized by micro-structural, magnetic and thermoelectric properties.

The Sb substitutions caused to decrease the thermoelectric performance of samples, however, the B substitution showed different thermoelectric behavior depending on substitution level. The thermoelectric performance for  $x=0.5$  B substitution increased. The ZT coefficient was obtained 3.5 times higher than un-substituted sample. It is found that ZT coefficient room temperature was  $25 \times 10^{-4}$  for this compound. The samples showed a paramagnetic-ferrimagnetic phase transition at low temperatures depending on substitution level and elements.

**Keywords:** Thermoelectricity, Oxide Thermoelectric material,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

## **TEŞEKKÜRLER**

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi 2011/116 nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projenin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne,

Yüksek lisans çalışmasının ders aşamasından itibaren tez aşamasının bitimine kadar deneysel çalışmalarım boyunca bana yol gösteren ve bilgilerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar ALTIN'a,

Yüksek lisans ders eğitiminde bana her zaman yardımcı olan ve bilgi birikimleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI, Sayın Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN ve Sayın Doç. Dr. Yakup BALCI'ya,

Yüksek sıcaklık termoelektrik özellik ölçümlerinin İspanya, Zaragoza Üniversitesinde alınmasını sağlayan Sayın Prof. Dr. Andres SOTELO'ya,

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman moral kaynağım olan ve bu aşamaya gelmemde en çok etkisi olan abim Sayın Erkan DEMİREL, ablam Sayın Serap DEMİREL, annem Sayın Mukadder DEMİREL ve babam Sayın Namık DEMİREL'e sonsuz

**TEŞEKKÜR EDERİM**

# İÇİNDEKİLER

	<b>ÖZET</b>	<b>i</b>
	<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
	<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iii</b>
	<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>iv</b>
	<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>vi</b>
	<b>TABLolar DİZİNİ</b>	<b>ix</b>
	<b>SEMBOLLER</b>	<b>x</b>
<b>1.</b>	<b>GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1.	TERMOELEKTRİK ETKİ.....	2
1.1.1	Seebeck Etkisi.....	3
1.1.2.	Peltier Etkisi.....	5
1.1.3.	Thomson Etkisi.....	6
1.1.4.	Termal İletkenlik.....	8
1.1.5.	Termoelektrik Verimlilik ve ZT Katsayısı.....	9
1.1.6.	Yalıtkan, Metal, Yarıiletken ve Süperiletken Malzemelerin Termoelektrik Özellikleri.....	11
1.1.7.	Termoelektrik Malzemeler.....	12
1.1.7.1.	Kobalt Oksit Bazlı Termoelektrik Malzemeler.....	14
1.1.7.1.1.	NaCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Termoelektrik Malzemesi.....	15
1.1.7.1.2.	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> Termoelektrik Malzemesi.....	18
1.1.7.1.3.	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Termoelektrik Malzemesi.....	22
1.1.7.1.4.	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Termoelektrik Malzemesinin Manyetik Özellikleri.....	31
1.1.8.	Termoelektrik Cihazlar ve Uygulamaları.....	33
<b>2.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>37</b>
2.1.	Örneklerin Hazırlanması.....	37
2.2.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri.....	37
2.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ve Enerji Dağılımı X-Işınları (EDX) Analizi.....	38
2.4.	Transport (S-T, κ-T, ρ-T ve ZT Katsayısı) Ölçümleri.....	38
2.5.	Manyetik Ölçümler (M-T ve M-H).....	40
<b>3.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>41</b>
3.1.	X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri.....	41
3.1.1.	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Malzemesinin XRD Analizi.....	41
3.1.2.	Ca <sub>3-x</sub> Sb <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (x=0.5, 0.75, 1) Kompozisyonuna Ait XRD Analizleri.....	43
3.1.3.	Ca <sub>3-x</sub> B <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (x=0.5, 0.75, 1) Kompozisyonuna Ait XRD Analizi..	45
3.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-Işınları (EDX) Sonuçları.....	46
3.3.	Termoelektrik (ρ-T, κ-T, ST ve ZT Katsayısı) Ölçümler.....	59
3.3.1.	Düşük Sıcaklık (5-300K) Ölçümleri.....	59
3.3.1.1.	Özdirenç (ρ-T) Ölçüm Sonuçları.....	59
3.3.1.2.	Termal İletkenlik Katsayısı (κ-T) Ölçüm Sonuçları.....	63
3.3.1.3.	Seebeck Katsayısı (S-T) Ölçüm Sonuçları.....	65
3.3.1.4.	ZT Katsayısı Ölçüm Sonuçları.....	67
3.3.2.	Yüksek Sıcaklık (300-1000K) Özdirenç (ρ-T) Ölçüm Sonuçları.....	70
3.3.2.1.	Özdirenç (ρ-T) Ölçüm Sonuçları.....	70
3.3.2.2.	Seebeck Katsayısı (S-T) Ölçüm Sonuçları.....	72

3.3.2.3.	Termoelektrik Güç Faktörü $[(S^2/\rho)-T]$ Ölçüm Sonuçları.....	74
3.4	Manyetik Özellikler (M-T ve M-H).....	76
4.	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>84</b>
5.	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>87</b>
6.	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>92</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Seebeck etkisinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2	Seebeck etkisi.....	4
Şekil 1.3	(a) Seebeck Etkisi, (b) Peltier Etkisi.....	5
Şekil 1.4	a) $V=0$ durumu için, b) $V=V_0$ durumu için, c) $V=V_0+V_1$ durumu için peltier etkileri.....	6
Şekil 1.5	Thomson etkisi.....	7
Şekil 1.6	Termal iletim.....	8
Şekil 1.7	Taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak oda sıcaklığında yalıtkan, yarıiletken ve metallerin termoelektrik özellikleri.....	11
Şekil 1.8	p ve n-tipi bazı termoelektrik malzemelerin ZT katsayıları.....	13
Şekil 1.9	CoO <sub>2</sub> -bazlı termoelektrik oksitler; a) NaCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> b) Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> c) Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> .....	14
Şekil 1.10	NaCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> kristal yapısı.....	15
Şekil 1.11	a) c-eksenine dik ( $\rho_a$ ) ve c-eksenine paralel ( $\rho_c$ ) özdirenç ölçüm sonuçları, b) Seebeck katsayısı (S) ölçüm sonucu.....	16
Şekil 1.12	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> malzemesinin kristal yapısı.....	18
Şekil 1.13	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> malzemesinin ( $\rho$ -T) grafiği.....	19
Şekil 1.14	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> malzemesinin ( $\kappa$ -T) grafiği.....	19
Şekil 1.15	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> malzemesinin (S-T) grafiği.....	20
Şekil 1.16	Sıcaklığa bağlı olarak malzemelerin ZT katsayılarının karşılaştırılması a) Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>y</sub> (hava ortamında), b) TeAgGeSb (vakum yada Ar ortamında), c) CeFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> (vakum yada Ar ortamında), d) Si-Ge alaşımı (vakum yada Ar ortamında).....	21
Şekil 1.17	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> kristal yapısı.....	22
Şekil 1.18	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> malzemesinin ( $\rho$ - T) grafiği.....	23
Şekil 1.19	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> malzemesinin (S - T) grafiği.....	23
Şekil 1.20	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> malzemesinin 5 ve 30K sabit sıcaklıklarında (M-H) grafiği.....	32
Şekil 1.21	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> malzemesinin M-T grafiği.....	33
Şekil 1.22	Termoelektrik modülün yapısı.....	34
Şekil 1.23	Termoelektrik modüllerin bazı uygulamaları; a) termoelektrik bileklik, b) otomobillerin egzoz sistemlerinde, c) buzdolaplarında, d) termoelektrik bot.....	35
Şekil 2.1	PPMS Termal taşıyıcı aparatı.....	39
Şekil 3.1	Katkısız Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> malzemesinin XRD desenleri.....	41
Şekil 3.2	Ca <sub>3-x</sub> Sb <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu toz numunelerin XRD desenleri.....	43
Şekil 3.3	Ca <sub>3-x</sub> B <sub>x</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu numunelerin XRD desenleri.....	45
Şekil 3.4	Katkısız Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> örneğinin SEM fotoğrafları. a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	47
Şekil 3.5	Ca <sub>2.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	48
Şekil 3.6	Ca <sub>2.25</sub> Sb <sub>0.75</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	49
Şekil 3.7	Ca <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	50

Şekil 3.8	$\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	52
Şekil 3.9	$\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	53
Şekil 3.10	$\text{Ca}_2\text{B}_1\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme.....	54
Şekil 3.11	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri.....	55
Şekil 3.12	$\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri .....	56
Şekil 3.13	$\text{Ca}_{2.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri .....	56
Şekil 3.14	$\text{Ca}_2\text{Sb}_1\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri .....	57
Şekil 3.15	$\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri .....	57
Şekil 3.16	$\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri .....	58
Şekil 3.17	$\text{Ca}_2\text{B}_1\text{Co}_4\text{O}_9$ örneğinin EDX verileri .....	58
Şekil 3.18	Dört kontak yöntemi ile $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	60
Şekil 3.19	İki kontak yöntemi ile $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	60
Şekil 3.20	Dört kontak yöntemi ile $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	62
Şekil 3.21	İki kontak yöntemi ile $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	62
Şekil 3.22	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	64
Şekil 3.23	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	65
Şekil 3.24	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin S-T grafiği.....	66
Şekil 3.25	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin S-T grafiği.....	67
Şekil 3.26	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin ZT-T grafiği.....	68
Şekil 3.27	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin ZT-T grafiği.....	69
Şekil 3.28	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0 ve 0.5) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	71
Şekil 3.29	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0, 0.5 ve 0.75) kompozisyonlu örneklerin $\rho$ -T grafiği.....	72
Şekil 3.30	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0 ve 0.5) kompozisyonlu örneklerin S-T grafiği.....	73
Şekil 3.31	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0, 0.5 ve 0.75) kompozisyonlu örneklerin S-T grafiği.....	74
Şekil 3.32	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0 ve 0.5) kompozisyonlu örneklerin $S^2/\rho$ -T grafiği.....	75
Şekil 3.33	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0, 0.5 ve 0.75) kompozisyonlu örneklerin $S^2/\rho$ -T grafiği.....	76
Şekil 3.34	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin M-T grafiği.....	77
Şekil 3.35	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (x=0.5, 0.75, 1) kompozisyonlu örneklerin 5K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	77

Şekil 3.36	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 10K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	78
Şekil 3.37	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 77K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	78
Şekil 3.38	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 300K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	79
Şekil 3.39	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin M-T grafiği.....	80
Şekil 3.40	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	81
Şekil 3.41	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 10K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	81
Şekil 3.42	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 77K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	82
Şekil 3.43	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 300K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.....	82

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Oda sıcaklığında yüksek termoelektrik performanslı ( $ZT \sim 1$ ) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ termoelektrik malzemesi ile $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ termoelektrik malzemelerinin termoelektrik güç faktörlerinin karşılaştırılması.....	25
Tablo 1.2.	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine yapılan bazı katkılar ile Seebeck katsayısı (S), özdirenç( $\rho$ ) ve termoelektrik $zT$ faktöründe ( $S^2/\rho$ ) meydana gelen değişimler.....	32
Tablo 3.1.	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ termoelektrik malzemesinin kristal parametreleri.....	42
Tablo 3.2.	$\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu malzemenin kristal parametreleri.....	44
Tablo 3.3.	$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin kristal parametreleri.....	46

## SEMBOLLER

$T$	Sıcaklık
$T_c$	Kritik Sıcaklık
$S$	Seebeck Katsayısı
$V$	Potansiyel Fark
$E$	Elektrik alan
$\Pi$	Peltier Katsayısı
$Q$	Isı
$I$	Akım
$M$	Thomson Katsayısı
$\kappa$	Termal İletkenlik Katsayısı
$\kappa_{car}$	Elektronların Termal İletkenlik Katsayısı
$\kappa_{ph}$	Fononların Termal İletkenlik Katsayısı
$\mu$	Mobilite
$\sigma$	Elektriksel İletkenlik
$\rho$	Özdirenç
$v$	Ses Hızı
$C$	Isı Sığası
$\eta$	Verimlilik
$ZT$	Figure of Merit Katsayısı

## 1. GİRİŞ

Termoelektrik çalışmalar 1821 yılında Seebeck'in keşfiyle birlikte başlamıştır. İlk olarak metal ve alaşımlarda çalışmalar yoğunlaşmış fakat bu malzemelerin oksitlenme probleminden dolayı teknolojideki yerini alamamıştır.

Son yıllarda dünyada enerji ile ilgili ortaya çıkan sıkıntılar bilim insanlarının farklı enerji üretim yollarının geliştirilmesine yöneltmiştir. Termoelektrik etki ile elektrik üretme imkânının olması bu malzemelerin önemini ve üretim çalışmalarını daha da arttırmıştır.

Metal ve alaşımlar üzerine yapılan çalışmalara ek olarak Oksit bazlı malzemeler de yüksek termoelektrik etki gösterdiğinin bulunması ile teknolojik uygulamalar açısından bu alanda yeni bir bakış açısı kazandırılmış ve bilim insanları bu konuda yoğun çalışmalar yapmaya başlamıştır. Bu çalışmalar ile birlikte  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ve  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonlarında yüksek termoelektrik verimlilik elde edildiği bulunmuştur. Bu alandaki çalışmalar yeni yüksek termoelektrik malzemelerin araştırılması ve uygulamalarının bulunması konusunda hızla devam etmektedir.

Tez kapsamında yüksek termoelektrik özelliklere sahip  $\text{Ca}_{3-x}(\text{A})_x\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesi ( $\text{A}=\text{Sb}$ ,  $\text{B}$  ve  $x=0.5, 0.75, 1$ ) katıhal reaksiyon yöntemine göre hazırlanarak  $\text{B}$  ve  $\text{Sb}$  elementlerinin termal, elektriksel, yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda Bor katkılması ile elde edilen sonuçlar teknolojik uygulamalar açısından umut verici olarak elde edilmiş bununla birlikte  $\text{Sb}$  katkılmasında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonunun teknolojik uygulanabilirliğini azalttığı bulunmuştur.

## 1.1. Termoelektrik Etki

Termoelektrik etki ilk olarak 1821 yılında Alman fizikçi T. J. Seebeck tarafından keşfedilmiştir. Seebeck, uçları birbirine kontak ettirilmiş iki farklı cins metalin eklem noktası ısıtıldığında elektromotor kuvveti oluşabildiğini ve bunun sonucunda bir gerilim oluştuğunu göstermiştir [1-4].

Seebeck'in bu keşfinden yaklaşık 13 yıl sonra 1834'de Fransız saatçi J. Peltier tarafından ikinci bir termoelektrik etki keşfedilmiştir. Peltier, iki ucu birbirine kontak ettirilmiş iki farklı cins metal üzerine bir potansiyel fark uygulandığında kontak noktalarının birinde ısınma, diğerinde de soğuma olduğunu gözlemlemiştir [5-8].

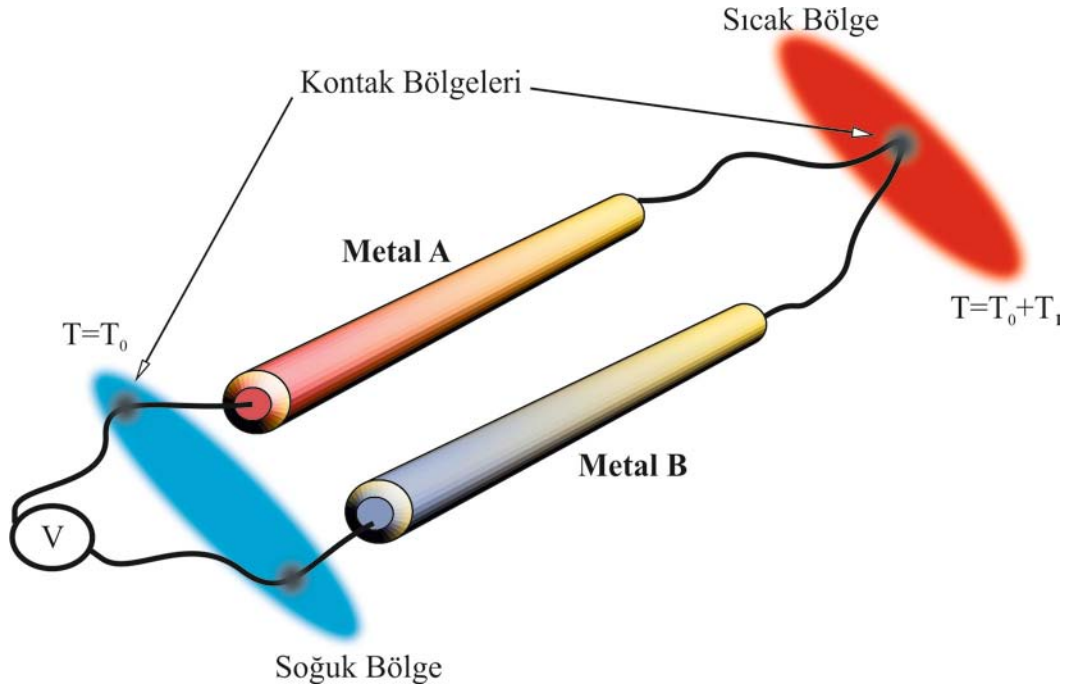
1854 yılında ise W. Thomson (Lord Kelvin) Seebeck etkisi ile Peltier etkisi arasındaki ilişkisini ortaya koymuştur. Thomson, termodinamik teorisini uygulayarak bu iki etki arasındaki ilişkiyi bulmakla beraber üçüncü bir termoelektrik etkiyi yani Thomson etkisini keşfetmiştir. Thomson etkisi ise tek bir iletken üzerindeki termoelektrik olayı açıklamaktadır [9-11].

Termoelektrik etki kısaca, malzemenin ısı enerjisi ile elektrik enerjisi arasındaki enerji dönüşüm etkisidir, yani malzeme içerisinde hem termal hem de elektriksel etki aynı anda mevcuttur. Bir malzemede oluşturulacak sıcaklık farkı, malzeme içerisindeki yüklü parçacıkların sıcak uçtan ısı enerjisini alarak soğuk uca doğru yayılmasına sebep olur ki bu da termal akım anlamına gelmektedir. Soğuk uca doğru hareket eden yükler arkalarında zıt yüklü çekirdekleri bırakır. Böylece termoelektrik voltaj ortaya çıkar. Yüklerin soğuk uca birikmesi elektrik alan dengeye ulaşmaya kadar devam eder.

İletkenlerde termal ve elektriksel gradientlerin rol aldığı termoelektrik etki önemli teknolojik uygulamalara sahiptir. Örnek olarak termoelektrik voltaj farkı ile sıcaklığı ölçen termo-çift, sıcaklık sensörleri, elektrik enerjisini ısı enerjisine çeviren veya ısı enerjisini elektrik enerjisine çeviren termoelektrik enerji dönüşüm cihazları verilebilir. Termoelektrik ölçümler iletkenlerde elektronik durumları ve etkileşmelerin doğasının araştırılması için duyarlı bir tekniktir ve dolayısıyla yeni malzemelerin özelliklerinin araştırılması için standart bir prosedürdür [12].

### 1.1.1. Seebeck Etkisi

Seebeck etkisi, birbirine kontak ettirilmiş farklı iletkenlerin eklem noktaları arasında oluşturulan sıcaklık gradiyenti sonucu bir voltaj elde edilmesi olayıdır. Şekil 1.1 deki gibi iki farklı metalin eklemleri arasında oluşturulacak bir sıcaklık farkı sonucunda yük taşıyıcıları olan elektronların veya hollerin sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru difüze olmaları sonucunda bir elektromotor kuvveti (emk) oluşur. Oluşan bu elektromotor kuvvetine “Seebeck Voltajı” denir [13].



Şekil 1. 1. Seebeck etkisinin şematik gösterimi [14].

Seebeck etkisi iletkenlerde elektrik ve termal akımlar arasındaki etkileşimleri belirler. Uygulanan sıcaklık gradiyenti ile elde edilen Seebeck voltajı arasında doğru orantı vardır. Sıcaklık gradiyentinin ( $\Delta T$ ) voltaj farkına ( $\Delta V$ ) oranı “Seebeck Katsayısı” olarak adlandırılan katsayıyı verir ki bu katsayı;

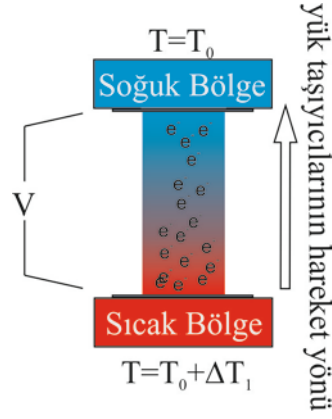
$$S = \Delta V / \Delta T \quad (1.1)$$

şeklinde tanımlanır [13]. Burada  $\Delta V$ , iki uç arasındaki sıcaklık farkından kaynaklanan potansiyel farkıdır. Seebeck etkisi;



$$\vec{E} = S \vec{\nabla}T \quad (1.2)$$

şeklinde de ifade edilmektedir. Burada  $\vec{E}$ , sıcaklık gradiyenti sonucu oluşan elektrik alan vektörüdür [15]. Şekil 1.2’deki gibi malzeme üzerinde oluşturulan bir sıcaklık gradiyenti ile sıcak bölgede ısı enerjisi alan elektronlar soğuk bölgeye doğru hareket ederler. Elektronlar yaptıkları bu hareket sırasında arkalarında pozitif yüklü holleri bırakırlar. Bu hareket sonucunda elektronlar soğuk bölgede toplanması ile soğuk bölge negatif (-) yüklenmiş ve sıcak bölge ise hollerle pozitif (+) yüklenmiş olacaktır. Böylece iki bölge arasında bir elektrik alan (E) ve dolayısıyla bir potansiyel fark oluşmaktadır [15].



Şekil 1. 2. Seebeck etkisi [14].

Seebeck etkisinin temel fiziksel orijini sıcaklık gradiyenti boyunca elektronlar ve hollerin difüzyonundaki asimetriden kaynaklanır. Bu durumda taşıyıcılar sıcaklık gradiyenti altında bir noktaya yığılırlar.

Seebeck etkisinde oluşturulan sıcaklık farkı ile elde edilen potansiyel fark, sıcak uçtan soğuk uca doğru hareket eden elektronlar termodinamik dengeye ulaşıncaya kadar devam eder [16].

Seebeck katsayısının (S) değeri, devreyi oluşturan malzemenin karakteristik özelliklerine bağlıdır. Örneğin n-tipi bir yarıiletken için S değeri negatif “-”, p-tipi bir yarıiletken için ise pozitifdir “+”. Bunun sebebi ise yüklerin sıcak ve soğuk uçta birikmelerine göre oluşan potansiyel farkından ( $\Delta V$ ) kaynaklanmaktadır.

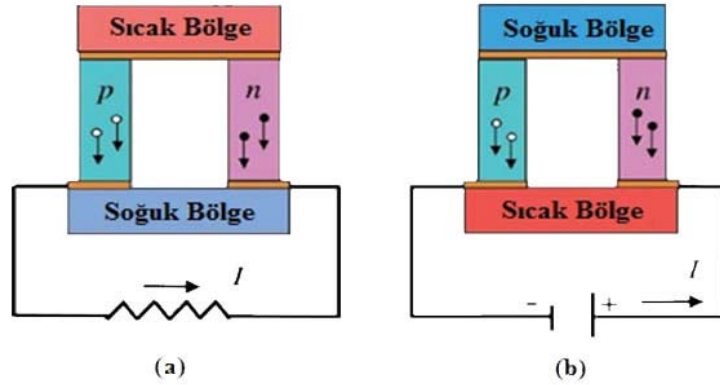
### 1.1.2. Peltier Etkisi

Peltier etkisi, iki farklı metal tel ekleminden bir akım geçirilmesi durumunda, akım yönüne bağlı olarak ısınma veya soğuma olacağını açıklamaktadır [17,18]. Oluşturulan eklemeler üzerinden akım geçirildiğinde eklemelerde Joule ısısı oluşur. Bu ısı eklemelerin bir ucunda emilirken bir diğer uca salınır [19]. Transfer edilen ısı miktarı devreden geçirilen akımla doğru orantılıdır:

$$Q = \Pi I \quad (1.3)$$

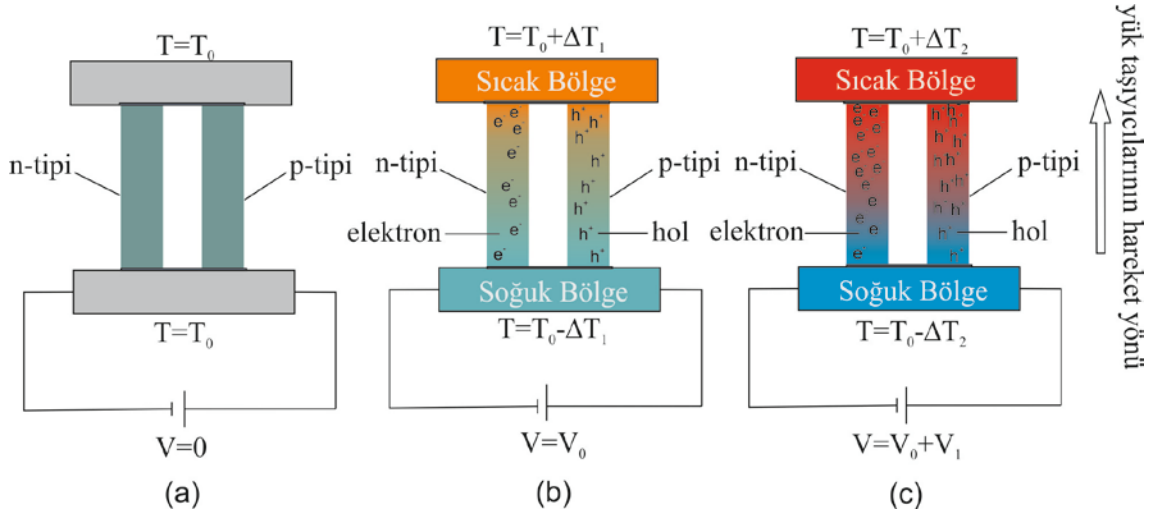
burada Q, birim zamanda transfer edilen ısı miktarı, I; devreden geçen akım,  $\Pi$ ; Peltier katsayısıdır. Peltier katsayısı, bir malzemede birim yük başına ne kadarlık ısı taşındığını gösterir.

Peltier etkisi, genel olarak bakıldığında Seebeck etkisinin tam tersi olarak da algılanabilir [20]. (şekil 1.3 (a) ve (b))



Şekil 1. 3. (a) Seebeck Etkisi, (b) Peltier Etkisi [20].

Dışarıdan verilen elektriksel güç, elektronların sistem içinde hareket etmeleri için gerekli enerjiyi sağlamakta ve böylece hareket eden elektronlar gerekli enerji düzeyleri arasında ilerlerken beraberinde ısı taşımaktadırlar. Dışarıdan verilen güç arttırılırsa hareketlilik kazanan elektron sayısı da artacağından soğurulan ısı ile açığa çıkan ısı miktarı da artacaktır (şekil1.4).



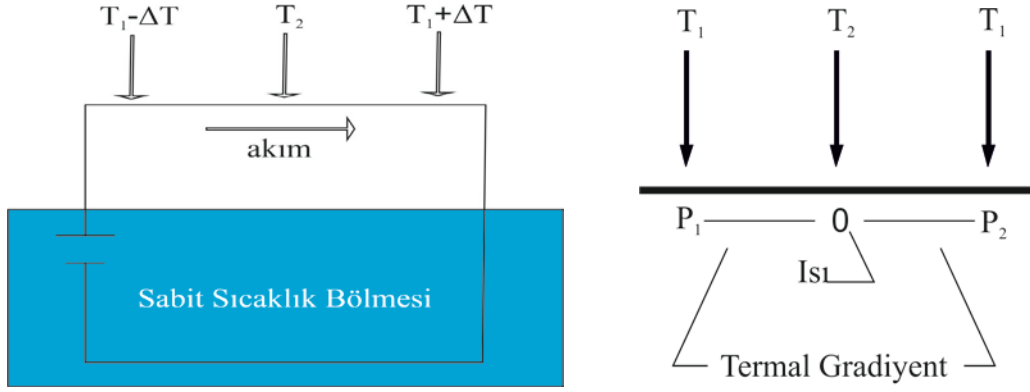
**Şekil 1. 4.** a)  $V=0$  durumu için, b)  $V=V_0$  durumu için, c)  $V=V_0+V_1$  durumu için ( $\Delta T_2 > \Delta T_1$ ) peltier etkileri [20].

Şekil 1.4 de Peltier etkisinde oluşan ısıtma ve soğutma olayının uygulanan gerilime göre değişimi gösterilmiştir. Şekil 1.4 (a)'da ki gibi sisteme potansiyel fark uygulanmaması durumunda herhangi bir akım oluşmayacağından Peltier etkisi gözlenmeyecektir. Şekil 1.4 (b) de ise uygulanan potansiyel fark  $V=V_0$  olması durumunda bir akım meydana gelecek ve yük taşıyıcıları olan elektronlar ve holler akım ile birlikte harekete geçeceklerdir. Bu esnada eklem bölgelerinde oluşacak Joule ısısı ile bir eklemde ısı emilirken diğer eklemde ısı salınacaktır. Şekil 1.4 (c) de ise şekil 1.4 (b) dekine benzer bir durum gözlenecektir. Ancak, artan gerilim ile birlikte devreden geçen akımın büyüklüğünde meydana gelecek artış, daha fazla yük taşıyıcısını harekete geçirecektir. Böylece eklemelerin birinden daha fazla ısı emilirken diğerinden de daha fazla ısı salınacaktır.

Peltier etkisinde devreden geçirilen akım miktarına bağlı olarak ısınma veya soğuma miktarları devreyi oluşturan termoelektrik malzemelerin özelliklerine bağlıdır.

### 1.1.3. Thomson Etkisi

Thomson etkisi, bir iletkenin iki ucunun farklı sıcaklıklarda tutuluyor olması durumunda uygulanan akımın yönüne bağlı olarak iletken üzerinde Joule ısısına ek olarak Thomson ısısının da açığa çıkması olayıdır [21].



**Şekil 1. 5.** Thomson etkisi [22].

Diğer bir deyişle şekil 1.5 ‘de verildiği gibi bir iletkende,  $P_1$  ve  $P_2$  noktaları sabit ve aynı sıcaklıkta iken bu iki nokta arasındaki bir noktada sıcaklık  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) olacak şekilde ayarlandığında ve bu iletkene  $P_1$ - $P_2$  yönünde bir akım verildiğinde oluşacak sıcaklık gradiyentinden dolayı  $P_1$  noktası  $\Delta T$  kadar sıcaklık kaybederken  $P_2$  noktası  $\Delta T$  kadar sıcaklık kazanır [22].

Thomson etkisinin fiziksel olarak formülü denklem (1.4) ile verilmektedir [22];

$$q = MI\Delta T \quad (1.4)$$

burada  $q$ ; Joule ısısı,  $M$ ; Thomson katsayısı,  $I$ ; akım,  $\Delta T$ ; sıcaklık farkıdır.

1854 yılında W. Thomson yaptığı araştırmalar sonucunda bir malzeme üzerinde mutlak Seebeck katsayısını kullanarak Seebeck etkisi ile Peltier etkisi arasındaki ve Seebeck etkisi ile Thomson etkisi arasındaki bağıntıları bulmuştur. Thomson etkisi ve Seebeck etkisi arasındaki bağıntı;

$$M = T \frac{dS}{dT} \quad (1.5)$$

ile verilir. Burada  $M$ ; Thomson katsayısı,  $S$ ; Seebeck katsayısı ve  $T$  mutlak sıcaklıktır [22]. Denklem 1.5’ den anlaşılacağı gibi Seebeck katsayısı ile Thomson katsayısı arasında bir doğru orantı vardır. Yüksek Seebeck katsayısına sahip bir malzeme aynı zamanda yüksek Thomson katsayısına da sahip olmalıdır.

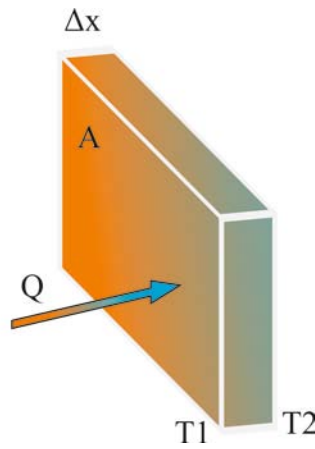
Thomson ikinci bağıntı olarak da Peltier etkisi ile Seebeck etkisi arasındaki bağıntıyı bulmuştur;

$$\Pi = ST \quad (1.6)$$

burada  $\Pi$ ; Peltier katsayısı,  $S$ ; Seebeck katsayısı ve  $T$ ; mutlak sıcaklıktır [22]. Thomson ve Seebeck etkileri arasındaki ilişki gibi Peltier katsayısı ile Seebeck katsayısı arasındaki bu doğru orantı ile yüksek Seebeck katsayısı ile yüksek Peltier katsayısı elde edilir.

#### 1.1.4. Termal İletkenlik

Termal iletkenlik ( $\kappa$ ), bir malzeme üzerinde ısı enerjisinin bir noktadan başka bir noktaya taşınması olayıdır. Termal iletim,  $A$  yüzey alanına sahip bir malzemenin  $\Delta x$  kadarlık bir kesitinde sıcak yüzeyden soğuk yüzeye doğru olmaktadır ve iki yüzey arasında termodinamik dengeye ulaşıncaya kadar devam eder [23,24].



Şekil 1.6. Termal iletim ( $T_1 > T_2$ ) [35].

Bir malzemede termal iletkenlik, taşıyıcılardan gelen termal iletkenlik ( $\kappa_{car}$ ) ve örgü titreşimlerinden gelen yani fononlardan ( $\kappa_{ph}$ ) gelen termal iletkenliğin toplamıdır [23,24].

$$\kappa = \kappa_{car} + \kappa_{ph} \quad \kappa_{car} = L\sigma T = ne\mu LT \quad \kappa_{ph} = -\frac{1}{3}Cvl \quad (1.7)$$

Burada  $\sigma$ ; elektriksel iletkenlik,  $n$ ; taşıyıcı konsantrasyonu,  $e$ ; taşıyıcı yükü,  $L$ ; Lorentz sabiti,  $\mu$ ; mobilite,  $T$ ; sıcaklık,  $C$ ; ısı sığası; ses hızı ve  $l$ ; fononların aldığı ortalama yoldur. İlk olarak taşıyıcılardan gelen katkıyı ( $\kappa_{car}$ ) inceleyecek olursak, malzeme içerisindeki yük taşıyıcıları, dışarıdan uygulanan ısı enerjisini alarak yaptıkları hareket ile enerjiyi malzeme içerisinde bir noktadan başka bir noktaya taşırlar. Yük taşıyıcıları kazandıkları termal enerjiyi joule ısı olarak, ya malzemenin son kısmında ya da malzeme içerisinde karşılaştıkları bir direnç noktasında açığa çıkarırlar. Böylece, termal enerji malzeme üzerinde bir noktadan başkaya bir noktaya taşınmış olur [23,24].

Termal iletkenlik ayrıca malzemenin yapısına göre örgü titreşimleri ile oluşan fononlarla da gerçekleşir. Örgüyü oluşturan atomlar ısı enerjisi alarak titreşim yaparlar ve bu titreşimler sonucu fononlar oluşur. Fononlar, termal enerjiyi iletirken termal iletkenlik ( $\kappa_{ph}$ ) denklem 1.7' de verildiği gibi iletim ses hızı ile doğru orantılı olduğundan hız hemen hemen sabittir. Sıcak bölgede meydana gelen fononlar atomik etkileşimler ile örgü içerisinde soğuk uca doğru ilerlerler. Böylece, fononlar yardımı ile termal enerji bir noktadan başka bir noktaya taşınmış olur [23].

Süperiletken malzemelerde süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) altındaki sıcaklık değerlerinde termal iletkenlik sadece elektronlar ile gerçekleşirken metallerde termal iletkenlik elektronlarla beraber elektronlara göre daha az bir miktarda fononların katkısıyla gerçekleşir. Yarıiletken malzemelerde metallere göre fononların termal iletkenliğe katkısı daha fazladır. Yalıtkan malzemelerde ise elektronik iletim gerçekleşmediğinden dolayı termal iletim yalnızca fononlar ile gerçekleşmektedir [23].

### 1.1.5. Termoelektrik Verimlilik ve ZT Katsayısı

Termoelektrik malzemelerin üzerine yapılan araştırmalar ve malzemelerin tasarımları, termoelektrik verimlilik ve üretilen cihazların verimliliğini arttırmak üzerinedir. Termoelektrik malzemenin verimliliği ( $\eta$ ) [25], elektriksel gücün ( $P$ ) termal güce ( $Q$ ) oranı olarak verilmektedir.

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{T_H - T_C}{T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1.8)$$

Burada  $T_H$  ve  $T_C$  sırası ile sıcak ve soğuk yüzeylerin sıcaklıklarıdır. Verimlilik malzemenin özellikleri ile boyutsuz parametre olan  $ZT$  katsayısına bağlıdır [26]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.9)$$

denklemleri ile verilir. Burada  $S$ ; Seebeck katsayısı,  $\sigma$ ; elektriksel iletkenlik,  $\kappa$ ; termal iletkenlik ve  $T$ ; sıcaklıktır.

Termoelektrik malzemeler için yüksek verimlilik, yüksek  $ZT$  katsayısı ile elde edilecektir. Yüksek  $ZT$  katsayısı, yüksek Seebeck katsayısı ( $S$ ), yüksek elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ) ve düşük termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) ile elde edilir. Fakat bu üç parametre birbirinden bağımsız olarak değiştirilemez. Parametrelerden herhangi birindeki artma ya da azalma diğer parametrelerde de artma veya azalma şeklinde etkisini göstermektedir. Örneğin elektriksel iletkenliği arttırmak için taşıyıcı konsantrasyonundaki meydana getirilecek bir artış aynı zamanda Seebeck katsayısında bir düşüş olarak etkisini gösterecektir [26].

Seebeck katsayısı ( $S$ ) ve elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ );

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.10)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (1.11)$$

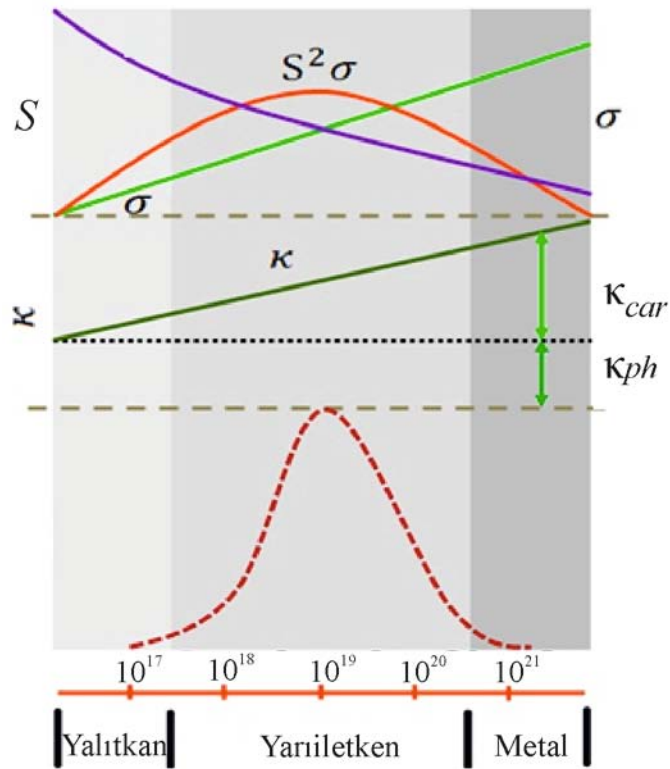
denklemleri ile verilir. Burada  $n$ ; taşıyıcı konsantrasyonu,  $e$ ; elektron yükü,  $\mu$ ; mobilite,  $k_B$ ; Boltzman sabiti,  $h$ ; Planck sabiti ve  $T$ ; sıcaklıktır. Seebeck katsayısı ( $S$ ), elektriksel iletkenlik katsayısı ( $\sigma$ ) ve termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) iki değişken parametre, taşıyıcı konsantrasyonu ve sıcaklık ile birbirlerini etkiledikleri görülmektedir [26].

Denklem (1.7), (1.10) ve (1.11) ve şekil 1.6 incelendiğinde oda sıcaklığında taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelecek bir artış ile  $\sigma$  ve  $\kappa$ 'da artış olurken  $S$  azalır. Bu durum boyutsuz  $ZT$  katsayısında azalmaya neden olacaktır. Sıcaklıkta meydana gelecek bir artışta ise  $S$  ile  $\kappa$ 'da artma meydana gelmektedir.  $S$  değerinin

artıyor olmasına karşın ZT katsayısı ile ters orantılı olan  $\kappa$  değerinin artması ile ZT katsayısında yine azalma meydana gelecektir [26].

### 1.1.6. Yalıtkan, Metal, Yarıiletken ve Süperiletken Malzemelerin Termoelektrik Özellikleri

Fiziksel özellikleri bakımından yalıtkan, metal, yarıiletken ve süperiletken olarak adlandırdığımız malzemelerin termoelektrik performansları kendilerine özgü özelliklerinden dolayı birbirinden farklıdır [23,27].



**Şekil 1.7** Taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak oda sıcaklığında yalıtkan, yarıiletken ve metallerin termoelektrik özellikleri [27].

Yalıtkanlarda oda sıcaklığında denklem (1.10)' dan anlaşılacağı gibi düşük taşıyıcı konsantrasyonu ile Seebeck katsayısı (S) büyüktür. Yalıtkanlarda elektriksel ( $\sigma$ ) iletkenlik hemen hemen sıfırdır. Elektronik katkı olmamasından dolayı termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) en düşük yalıtkanlarda gözlenmektedir. Yalıtkanlarda sıcaklığın artması ile Seebeck katsayısında ve aynı zamanda termal iletkenlik katsayısında bir artma olacaktır. Yalıtkanlar için bu üç katsayıya bakılarak boyutsuz ZT katsayısının çok düşük olduğu



görülmektedir. Yani yalıtkanların termoelektrik performans olarak iyi değildirler [23,27].

Yarıiletkenler yalıtkanlara göre biraz daha küçük Seebeck katsayısına sahip iken daha yüksek elektriksel iletkenlik katsayısına ve elektronik katkının artması ile birlikte daha yüksek termal iletkenlik katsayısına sahiptirler. Sıcaklığa bağlı olarak yarıiletkenlerde Seebeck katsayısında ve termal iletkenlik katsayısında artış gözlenecektir [23,27].

Metallerde taşıyıcı konsantrasyonu büyük olduğundan elektriksel iletkenlik yarıiletkenlere göre daha yüksektir. Yük taşıyıcı konsantrasyonunu artması ile termal iletkenlikte artma meydana gelir. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ile metallerde elektriksel iletkenlik artarken denklem (1.10) dan görüleceği gibi düşük Seebeck katsayısı ve yüksek termal iletkenlik katsayısı elde edilmektedir. Bu durumda boyutsuz ZT faktörü katsayısı da düşük olmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda metallerde boyutsuz ZT katsayısının, yarıiletkenlere göre daha küçük, yalıtkanlardan ise biraz daha büyük olduğu belirlenmiştir [23,27].

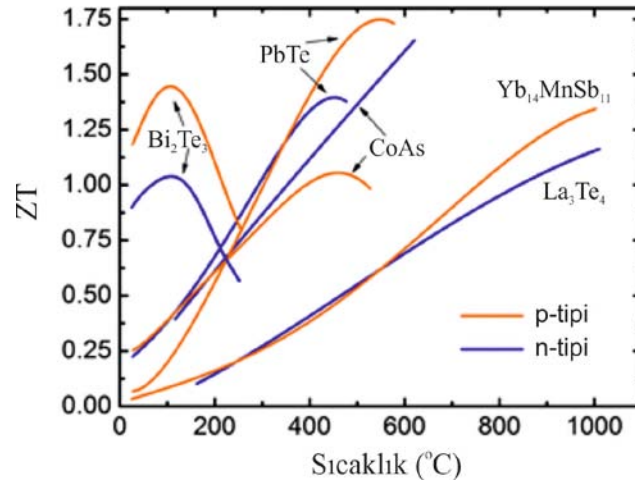
Süperiletkenlerde süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının ( $T_c$ ) altında elektriksel iletkenliğe karşı gösterilen direncin yok sayılacak kadar küçük olmasından dolayı bu malzemeler yüksek elektriksel iletkenlik katsayısına sahiptir. Bununla birlikte, süperiletken malzemelerde fonon titreşimlerinin de yine yok sayılacak düzeyde olmasından dolayı termal iletkenlik yalnızca yük taşıyıcıları olan elektronlarla gerçekleşmektedir. Bu malzemelerin yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmaları ve direncin yok sayılacak büyüklükte olmasından dolayı, termal iletkenlik katsayısı diğer malzemelere göre çok daha büyüktür. Termal iletkenlik katsayısının boyutsuz ZT katsayısı ile ters orantılı olduğunu göz önünde bulundurulduğunda süperiletken malzemelerin metallere göre daha düşük ZT katsayısına sahip olduğu görülmektedir [23,27].

### **1.1.7. Termoelektrik Malzemeler**

Termoelektrik cihazlar yapılırken malzeme seçiminde termoelektrik malzemenin yüksek ZT katsayısına sahip olması, malzemenin termoelektrik uygulamasında sıcaklık aralığının maksimum genişlikte olması, üretilen malzemenin çevreye ve insan sağlığına zarar vermemesi, kolayca elde edilebilir ve düşük maliyetli olması istenir [28].

Bir malzemenin iyi bir termoelektrik özelliğe sahip olduğunu söylemek için ZT katsayısının minimum 1 civarında olması beklenir. Bugüne kadar yapılan araştırmalar sonucunda teorik olarak ZT katsayısı maksimum 14 olarak elde edilmesine rağmen deneysel olarak yapılan çalışmalarda ulaşılan maksimum ZT katsayısı değeri yaklaşık olarak 4-5 aralığında değiştiği bulunmuştur [29].

Silisyum-germanyum (Si-Ge) alaşımlarının, p ve n-tipleri yüksek termal iletkenlik katsayısına sahip olmalarından dolayı düşük ZT katsayısına (~0,6) sahiptirler [28]. Yarımetal Bizmut-Tellür ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) oda sıcaklığında yüksek ZT katsayısına (~1) sahip olmasına karşın bu malzemenin üretim aşamasındaki zorluklar ve oksitlenmesi durumunda termoelektrik performansındaki düşüş nedeni ile teknolojik uygulamaları yaygın değildir.  $\text{CoSb}_3$  alaşımı teknolojik uygulamalarında yüksek termoelektrik performans göstermesi ve sıcaklık aralığının geniş olmasına rağmen, ZT~0.8 olması, üretim maliyeti ve oksitlenme sorunları nedeniyle teknolojik uygulamalar açısından tercih edilmemektedir [31,32].



**Şekil 1. 8.** p ve n-tipi bazı termoelektrik malzemelerin ZT katsayıları [33].

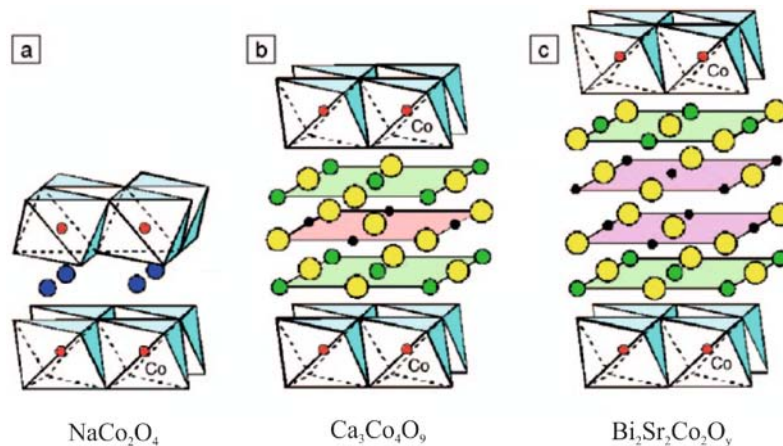
Şekil 1.8 de p-tipi ve n-tipi bazı termoelektrik malzemelerin ZT-T değişim grafikleri verilmiştir. Bu malzemelerin üretimindeki zorluklar, maliyetleri, zehirli bileşikler içermesi, yüksek verimlilik sergiledikleri sıcaklık bölgelerinin darlığı, yüksek sıcaklıklarda erimeleri ve hava ortamındaki teknolojik uygulamalarının oksitlenme durumlarından dolayı kullanımları sınırlıdır.

Maliyet, üretim, hava ortamında kararlı bir şekilde uygulanabilirlik ve çevreye zarar verme açısından bakıldığı zaman oksit bazlı termoelektrik malzemeler daha avantajlı görülmektedir. Fakat ilk keşfedilen oksit bazlı termoelektrik malzemelerin ZT katsayıları, çok düşük olmasından dolayı genel olarak teknolojik uygulamalar açısından tercih edilmemişlerdir.

Ancak, 1997 yılında  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  termoelektrik malzemesinin yüksek termoelektrik güç faktörüne ( $S^2/\rho$ ) sahip olduğunun keşfedilmesi ile oksit bazlı termoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır ve günümüzde hızlı bir şekilde devam etmektedir [34].

### 1.1.7.1. Kobalt Oksit Bazlı Termoelektrik Malzemeler

I. Terasaki liderliğindeki Japon araştırma grubu, kobalt oksit bazlı ( $\text{Co}_2\text{O}$ ) malzemeler üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda, bu tür malzemelerin güçlü termoelektrik davranış sergilediğini keşfetmiştir [34]. Oksit bazlı malzemelerin termoelektrik performansının kötü olduğu düşünülürken bu gelişme, bilim çevrelerinde büyük bir dikkat çekmiştir. 2000 yılında A.C. Masset ve arkadaşları,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesi ile oda sıcaklığında yüksek termoelektrik güç elde etmesi ve 2002 yılında R. Funahashi ve arkadaşlarının  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesi ile yüksek sıcaklıkta 1.1' in üzerinde ZT katsayısı elde etmesi kobalt oksit bazlı ( $\text{Co}_2\text{O}$ ) termoelektrik malzeme üretimi üzerine çalışmaları hızlandırmıştır [35,36].



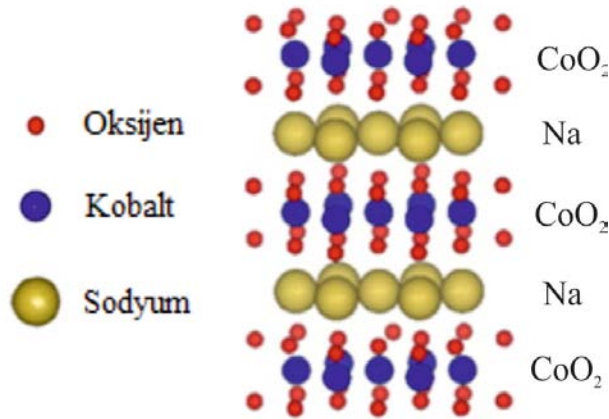
**Şekil 1. 9.**  $\text{CoO}_2$ -bazlı termoelektrik oksitler; a)  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  b)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  c)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  [37].

Yapılan çalışmalar sonucunda kobalt içeren oksit bazlı termoelektrik malzemeler 3 farklı formda karşımıza çıkmaktadır:  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ . Şekil 1.9’ da  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  termoelektrik malzemelerinin kristal yapıları gösterilmektedir. Bu malzemelerin ortak noktası, oksit tabanlı olmalarının yanı sıra kristal yapıları şekil 1.9’ da görüldüğü gibi tabakalı yapı sergilemektedir. Bu durum eksensel olarak termoelektrik performanslarının değiştiğini göstermektedir [38].

#### 1.1.7.1.1. $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ Termoelektrik Malzemesi

1997 yılında I. Terasaki ve arkadaşları  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  tek kristal malzemesi üzerine yaptığı çalışma ile bu malzemenin oda sıcaklığında yüksek termoelektrik güç faktörüne ( $S^2/\rho$ ) sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu malzeme ile yüksek termoelektrik güç faktörü elde edilmesi, bugüne kadar ki oksit bazlı malzemelerin düşük termoelektrik performans sergilediği yönündeki ön yargının kırılmasında etkili olmuştur [34].

Terasaki ve arkadaşları, oda sıcaklığında  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  tek kristal malzemesinin mikroyapısal özelliklerini incelediğinde c-ekseni boyunca tabakalı bir yapıdan oluştuğunu ve malzemenin  $\text{CoO}_2$  ve Na tabakalarının birbirine bağlanması ile meydana geldiği göstermektedir.

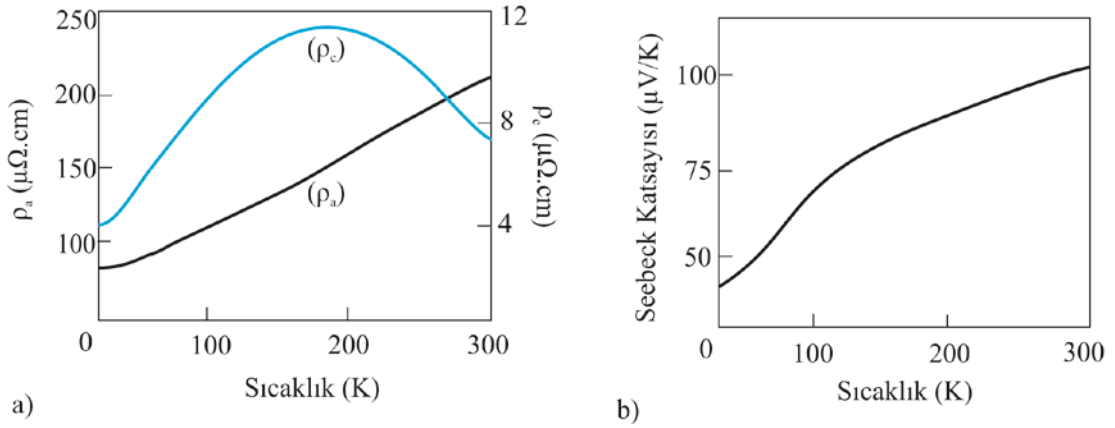


Şekil 1. 10.  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  kristal yapısı [39].

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  sisteminin şekil 1.10’ da görüldüğü gibi tabakalı bir yapıya sahip olması termoelektrik verimliliğin artması bakımından avantaj sağlamaktadır. Yapıyı oluşturan  $\text{CoO}_2$  tabakası yüksek elektriksel iletkenlik sağlarken Na tabakası yalıtkanaya yakın özellik sergileyerek malzemenin yüksek Seebeck katsayısına (S) sahip olmasında

rol oynamaktadır. Tabakalı yapılarda genel olarak fonon etkileşimleri ve fonon saçılmalarının azalması sonucunda termal iletkenlikte de azalma gerçekleşmektedir [34].

Terasaki, 5-300K sıcaklık aralığında  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin taşıyıcı özelliklerini incelediğinde şekil 1.11’ de verildiği gibi 300 K sıcaklıkta, öz direnci  $200 \mu\Omega.\text{cm}$  , Seebeck katsayısını ise  $100 \mu\text{V}/\text{K}$  olduğunu bulmuştur [34].



**Şekil 1.11.** a) c-eksenine dik ( $\rho_a$ ) ve c-eksenine paralel ( $\rho_c$ ) öz direnç ölçüm sonuçları, b) Seebeck katsayısı (S) ölçüm sonucu [34].

c-ekseni boyunca ölçülen direnç, 200-600 K sıcaklık aralığında yarıiletken özellik göstermekte ve 5-200 K sıcaklık aralığında ise metalik özellik sergilemektedir, şekil 1.11.a. Bu durum, Terasaki ve arkadaşları tarafından c-ekseni boyunca ortalama serbest yola göre tabakalar arası uzaklığın değişken bir yapı sergilemesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır [34].

Şekil 1.11.b’ deki Seebeck katsayısı ölçüm sonucuna bakıldığında Seebeck katsayısının pozitif değerler aldığı görülmektedir. Bu sonuç  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin p-tipi bir malzeme olduğunu göstermektedir [34].

Şekil 1.11’ deki Seebeck katsayısı (S) ve öz direnç ( $\rho$ ) değerleri kullanılarak termoelektrik güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) hesaplandığında malzemenin 300 K sıcaklıkta  $50 \mu\text{W}/\text{K}^2.\text{cm}$  değerine sahip olduğu bulunmuştur. Oda sıcaklığında  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  termoelektrik malzemesinin  $40 \mu\text{W}/\text{K}^2.\text{cm}$  büyüklüğünde termoelektrik güç faktörüne sahip olduğu

göz önüne alındığında  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin yüksek termoelektrik güç faktörüne sahip olduğu görülmektedir [34].

I. Terasaki ve arkadaşları, yüksek termoelektrik güç, düşük direnç ve yüksek termoelektrik güç faktörü ile  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin potansiyel bir termoelektrik malzemesi olduğunu belirlemişlerdir [34].

Literatüre göz attığımızda  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  termoelektrik malzemesi ile ilgili önemli çalışmalar aşağıda verilmiştir.

2001 yılında K. Kurosaki ve arkadaşları  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesine titanyum (Ti), rodyum (Rh) ve paladyum (Pd) elementlerini kobaltın (Co) yerine katkılayarak malzemenin termoelektrik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir [40]. Yapılan çalışmada,  $\text{NaCo}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$  (M=Ti, Rh, Pd) kompozisyonundaki örnekleri, sinterleme ve sonrasında sıcak pres yöntemi ile ürettikten sonra termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayıları ölçümlerini incelenmiştir. Üretilen malzemenin termal iletkenliği, ısı kapasitesi ölçülerek hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda bütün katkılamaların malzemenin Seebeck katsayısını ve ZT katsayısını arttırdığı görülmüştür. Yapılan katkılamalara bağlı olarak ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında  $\text{NaCo}_{1.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_4$  kompozisyonu ile 723 K de Seebeck katsayısı  $\sim 140 \mu\text{V/K}$ , termal iletkenlik katsayısı  $2.65 \text{ W/mK}$  ve en yüksek ZT katsayısı 0,045 olarak elde edilmiştir.

2007 yılında K. Park ve arkadaşları yaptığı çalışma ile  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesine kobalt (Co) yerine Çinko (Zn) katkılayarak malzemenin termoelektrik özelliklerini incelemiştir [41]. Yapılan çalışmada  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn})_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) kompozisyonu, sinterleme tekniği ile üretmişlerdir.  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn})_2\text{O}_4$  örneklerinin elektriksel iletkenlikleri Zn katkılanması ile birlikte önemli miktarda artma göstermiş ve 723-1073 K sıcaklıkları arasındaki bütün sıcaklık bölgelerinde bütün örnekler için Seebeck katsayılarının pozitif olduğu bulunmuştur. 1073 K'de  $\text{Na}(\text{Co}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{O}_4$  kompozisyonu ile termoelektrik güç faktörü ( $S^2/\rho$ )  $1.7 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ , Seebeck katsayısı  $415 \mu\text{V/K}$  ve elektriksel iletkenlik  $127 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre  $x=0.5$  lik Zn katkılanması ile  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  malzemesinin termoelektrik özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüştür.

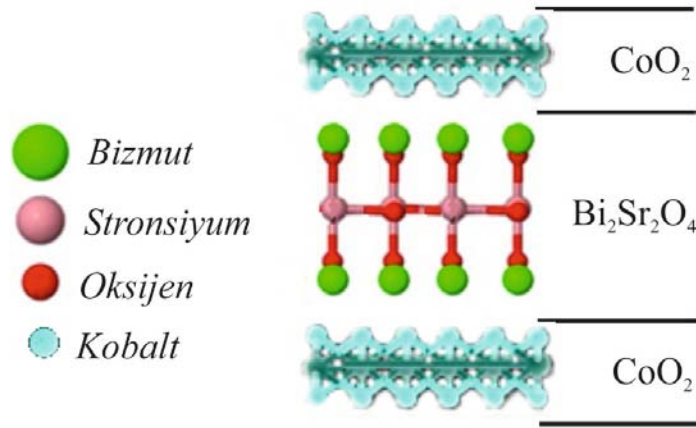
2011 yılında L. Ying ve arkadaşları yaptıkları çalışmada stronsiyum (Sr) ve lityum (Li) katkılamalarının  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  sisteminin termoelektrik özellikleri üzerine

etkisini incelemişlerdir [42]. Yapılan çalışmada  $(\text{Na}_{1-y}\text{M}_y)_{1.4}\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Sr},\text{Li}$ ) ( $0 \leq y \leq 0.4$ ) kompozisyonu sol-jel metodu ile üretilmiştir. Deneysel sonuçlara göre  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  sisteminin Sr veya Li katkılamaları ile termoelektrik performanslarının arttığı görülmüştür. Li için  $y=0.1$  katkılaması ile 288 K sıcaklıkta elektriksel iletkenlik katsayısı  $30.119 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , Seebeck katsayısı  $172.28 \mu\text{V}/\text{K}$  ve  $7.44 \text{ mW}/\text{mK}^2$  ile  $y=0.4$  katkılamasında en yüksek termoelektrik güç faktörü elde edilmiştir.

#### 1.1.7.1.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ Termoelektrik Malzemesi

2002 yılında R. Funahashi ve M. Shikano'nun yüksek sıcaklık (5-1000K)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  whiskerlar üzerine yaptıkları çalışma ile hava ortamında düşük direnç, düşük termal iletkenlik ve yüksek termoelektrik güç katsayısı elde etmeleri bu malzemenin yüksek sıcaklıklar için iyi bir termoelektrik malzeme olduğunu ortaya koymuştur [36].

Funahashi ve arkadaşı,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesinin kristal yapısı üzerine yaptıkları araştırmada yapının monoklinik  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$  sistemi ile monoklinik  $\text{CoO}_2$  sisteminin c-ekseni boyunca birbirine bağlanması ile oluştuğunu belirlemişlerdir [36].

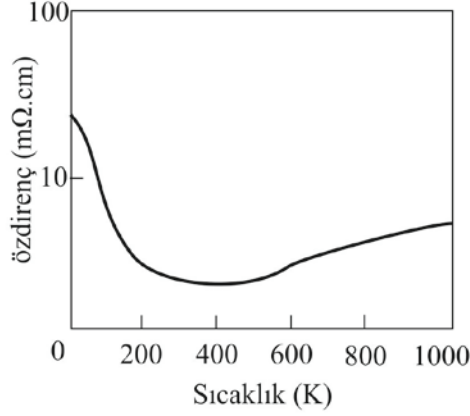


Şekil 1.12.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesinin kristal yapısı [36,43].

Şekil 1.12' de görüldüğü gibi  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesi şekil 1.10' da verilen  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  termoelektrik malzemesi gibi tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu tarz tabakalı yapıların termal iletkenliğin azaltılıp elektriksel iletkenliğin

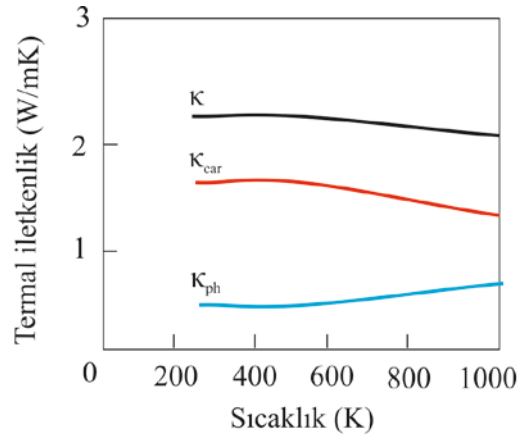
arttırılmasında önemli bir rol oynayarak termoelektrik performans açısından avantaj sağladığı düşünülmektedir [36].

R. Funahashi ve arkadaşları, 5-1000K sıcaklık aralığında  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesinin taşıyıcı özelliklerini incelediğinde malzemenin düşük direnç yapısına sahip olduğu görülmektedir [36].



Şekil 1.13.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesinin ( $\rho$ - $T$ ) grafiği [36].

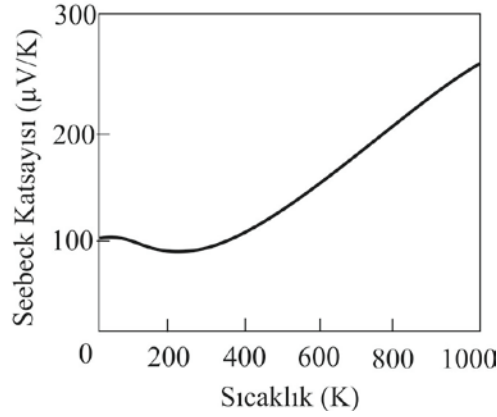
Şekil 1.13' de direncin sıcaklığa bağlılığı grafiğine göre malzeme oda sıcaklığında  $\sim 2.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  büyüklüğünde bir elektriksel direnç göstermektedir. Genel olarak malzemenin direnç değeri 200 K' den 600 K' ne kadar sıcaklık aralığında artan sıcaklık ile artış göstermektedir. Yarıiletken malzeme özelliği gösteren  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  sistemi  $\sim 155 \text{ K}$ ' den düşük sıcaklıklarda elektriksel direncin artması ile birlikte yalıtkan malzeme özelliği göstermektedir [36]. Şekil 1.14'de görüldüğü gibi.



Şekil 1.14  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesinin ( $\kappa$  -  $T$ ) grafiği [36].



Bu şekilde  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  sisteminin termal iletkenliğine yük taşıyıcılarından ve fononlardan gelen katkı ayrı ayrı görülmektedir. Malzemenin termal iletkenlik katsayısının ( $\kappa$ ) oda sıcaklığında  $\sim 2.3$  W/mK olduğu bulunmuştur. R. Funahashi ve arkadaşı, yaptığı çalışmada  $\sim 2.3$  W/mK seviyesindeki termal iletkenlik katsayısının Wiedderman-Franz yasasından  $\sim 1.9$  W/mK' lik elektronik katkı ( $\kappa_{\text{car}}$ ) ile gerçekleştiğini, toplam termal iletkenlik katsayısından elektronik katkının çıkarılması ile  $\sim 0.4$  W/mK kadarının da fononlar ( $\kappa_{\text{ph}}$ ) ile gerçekleştiğini göstermiştir [36].

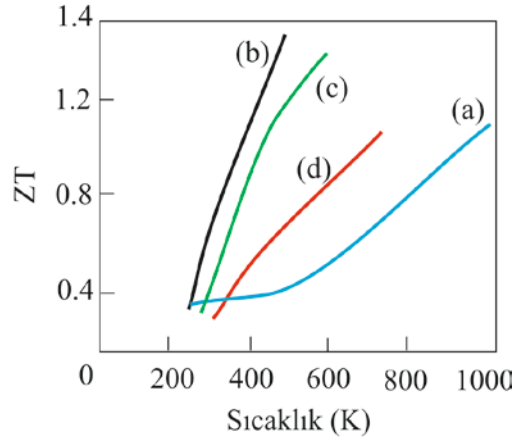


**Şekil 1.15.**  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesinin (S - T) grafiği [36].

Şekil 1.15' de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  sistemine ait S-T grafiği verilmektedir. Grafiğe göre malzemenin Seebeck katsayısı artan sıcaklık ile birlikte artış göstermektedir. Seebeck katsayısı 973 K sıcaklıkta maksimum değerine  $290 \mu\text{V/K}$  ulaşılmıştır. Seebeck katsayısının pozitif olması malzemenin p-tipi iletkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır [36].

Yüksek sıcaklıkta  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  whisker malzemesi ile elde edilen yüksek Seebeck katsayısı ZT katsayısına da yansımaktadır. 973 K sıcaklıkta elde edilen değerlerle ZT katsayısı hesaplandığında  $\sim 1.1$  büyüklüğünde bir ZT değeri elde edilmektedir [36].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  whiskerların bu ZT değeri ile yüksek sıcaklıkta çok iyi bir termoelektrik malzeme olduğu görülmektedir. Funahashi, yaptığı çalışmada bazı yüksek ZT katsayısına sahip malzemeler ile  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  whisker malzemesinin ZT katsayılarını sıcaklığa bağlı olarak şekil 1.16' daki gibi karşılaştırılmıştır [36].



**Şekil 1.16.** Sıcaklığa bağlı olarak değişik malzemelerin ZT katsayılarının karşılaştırılması a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  (hava ortamında), b)  $\text{TeAgGeSb}$  (vakum yada Ar ortamında), c)  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  (vakum yada Ar ortamında), d) Si-Ge alaşımı (vakum yada Ar ortamında) [36].

Şekil 1.16’ da görülen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  malzemesi dışındaki malzemeler ya vakumlanmış ortamda ya da Argon (Ar) gazının olduğu ortamlarda çok iyi termoelektrik performanslar sergilemektedir. Bu malzemelerin termoelektrik performansları hava ortamında oksitlenme nedeniyle belirgin bir şekilde azalma göstermektedir [36].

2002 yılında F. Chen ve arkadaşları yaptıkları hidrostatik basınç altında  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  whisker çalışması ile 5-300K sıcaklık aralığında malzemenin taşıyıcı özelliklerini incelemişlerdir [44].  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  whiskerlar cam seramik yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen whiskerların, 0-1.2 GPa lık basınç seviyesine kadar dirençleri ve Seebeck katsayılarındaki değişim incelenmiştir. Oda sıcaklığında, basınç olmayan ortamda Seebeck katsayısının değeri  $\sim 95 \mu\text{V/K}$  olarak elde edilirken artan basınç değeri ile birlikte 75-250 K sıcaklık aralığında elektriksel dirençte artma, Seebeck katsayısında düşüş, 250-300K sıcaklık aralığında Seebeck katsayısında artma gözlenmiştir. 1.2 GPa büyüklüğündeki basınç altında en yüksek Seebeck katsayısı  $\sim 100 \mu\text{V/K}$  olarak elde edilmiştir.

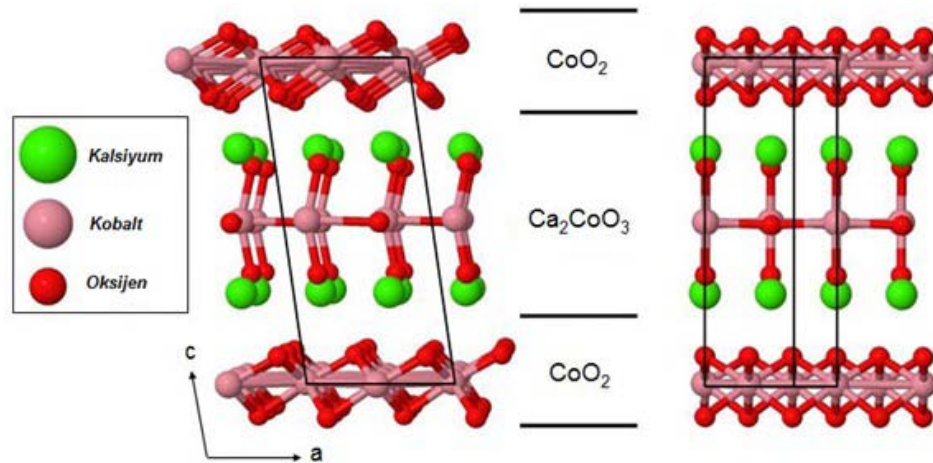
2012 yılında C. Shan ve arkadaşları  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  ince film malzemesinin yüksek sıcaklık termoelektrik performansını incelemişlerdir [45]. Filmler  $\text{LaAlO}_3(001)$  üzerine

darbeli lazer çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. 300-1000 K sıcaklıkları arasında ölçülen Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik katsayıları sıcaklık artışı ile birlikte artış göstermiştir. 980 K’ de özdirencin ( $\rho$ ) 4.8 m $\Omega$ .cm, Seebeck katsayısı (S) 202  $\mu$ V/K ve güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) 0.85 mW/K<sup>2</sup> olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> ince filmlerinin termoelektrik cihazlarda yüksek sıcaklık uygulamaları için bir potansiyel olduğunu göstermektedir.

### 1.1.7.1.3. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Termoelektrik Malzemesi

2000 yılında A.C. Masset ve arkadaşları “*Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>*” çalışması ile yarıiletken Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> malzemesinin termoelektrik özelliğe sahip olduğunu bulmuştur. Masset ve arkadaşları yaptığı çalışmada 5-700 K sıcaklıkları arasında Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> malzemesinin manyetik özelliklerini, 5-300 K sıcaklıkları arasında ise malzemenin taşıyıcı özelliklerini incelemişlerdir [35].

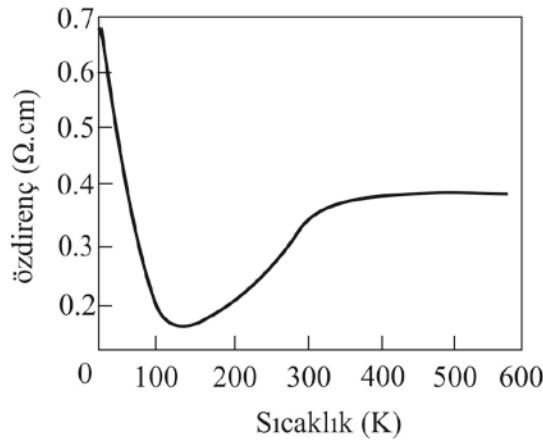
Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sistemi iç içe geçmiş iki monoklinik hücreden oluşmaktadır: c-ekseni boyunca kayatuzu tabakalı Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> birinci hücre ile CdI<sub>2</sub>-tipi CoO<sub>2</sub> tabakalı ikinci hücre, şekil 1.17. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sistemi şekil 1.10’ da verilen NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sistemine benzer şekilde tabakalı bir yapıya sahiptir [35].



Şekil 1. 17. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sisteminin kristal yapısı [35,43].

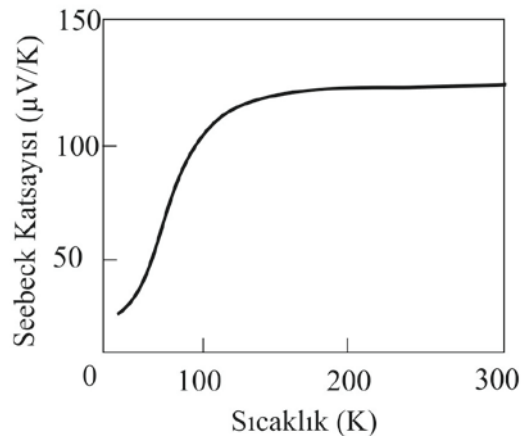
Şekil 1.17’de görülen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  kristal yapısında a, b, c birim hücre parametreleri sırası ile  $a=4.8376 \text{ \AA}$ ,  $c=10.883 \text{ \AA}$ ,  $\beta=98.06^\circ$ ,  $b_1=4.5565 \text{ \AA}$ ,  $b_2=2.8189 \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir. Burada,  $b_1$ ;  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  sistemine,  $b_2$ ;  $\text{CoO}_2$  sistemine ait parametrelerdir [35].

A.C. Masset ve arkadaşları, 5-600 K sıcaklık aralığında yaptıkları direnç ölçüm sonuçlarına göre  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin azalan sıcaklık ile birlikte 75 K civarında metalik-yalıtkan direnç değerine sergilediğini bulmuşlardır şekil 1.18 [35].



Şekil 1.18.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin ( $\rho - T$ ) grafiği [35].

Yapılan ölçümde oda sıcaklığında,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin öz direncinin  $0.036 \text{ \Omega.cm}$  olarak elde edilmesi malzemenin düşük direnç yapısına sahip olduğunu göstermektedir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin Seebeck katsayısını (S) oda sıcaklığında  $125 \text{ mV/K}$  olarak bulunmuştur [35].



Şekil 1.19.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin (S - T) grafiği [35].

Şekil 1.19' da görüldüğü gibi Seebeck katsayısı 5-150 K sıcaklık aralığında sıcaklığın artması ile artış göstermektedir. Daha sonra 300 K' ne kadar doyuma gitmiştir. 5-300 K sıcaklık aralığında yapılan ölçümde Seebeck katsayısı değerinin pozitif olması  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Parametre	Birim	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{NaCo}_2\text{O}_4$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
$\rho$ (özdirenç)	m $\Omega$ .cm	1	0.2	0.25	0.36
S  (Seebeck katsayısı)	$\mu\text{V/K}$	200	100	95	125
$S^2/\rho$ (Güç Faktörü)	$\mu\text{W/K}^2\text{.cm}$	40	50	36.1	43.4

**Tablo 1.1.** Oda sıcaklığında yüksek termoelektrik performanslı ( $ZT \sim 1$ )  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  termoelektrik malzemesi ile  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  termoelektrik malzemelerinin termoelektrik güç faktörlerinin karşılaştırılması [34-36].

Tablo 1.1' de verildiği gibi oda sıcaklığında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemi diğer malzemelere göre daha yüksek elektriksel direnç ( $\rho$ ) göstermesine rağmen diğer oksitli sistemlerden daha yüksek Seebeck katsayısına ( $S$ ) sahiptir. Bu iki değer dikkate alınarak sistemin termoelektrik güç faktörleri hesaplandığında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  termoelektrik sisteminin,  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  sisteminene göre daha düşük güç faktörü ve  $\sim 1$   $ZT$  katsayısına sahip  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  termoelektrik sisteminden daha yüksek güç faktörüne sahip olduğu görülmektedir.

A.C. Masset ve arkadaşları, oda sıcaklığında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ince film malzemesinde  $\sim 43.4 \text{ W/mK}^2$  büyüklüğünde termoelektrik güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) ile yüksek performanslı termoelektrik sistem olma özelliğini taşıdığını rapor etmişlerdir [35].

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  termoelektrik sistemi ile ilgili literatürde yapılan bazı önemli çalışmalar aşağıda verilmektedir.

2001 yılında J. Nan ve arkadaşları yaptığı çalışma ile  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) yerine sodyum (Na) elementi katkılayarak Sodyum elementinin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir [46]. Yapılan çalışmada

$(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x})(3)\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) kompozisyonu örnekleri sol-jel metodu ile hazırlanmasının ardından düşük sıcaklık sinterleme tekniği ile elde edilmiştir. 973 K sıcaklıkta  $x=0.05$  katkılama seviyesi için Seebeck katsayısının  $431.7 \mu\text{V/K}$ ,  $x=0.15$  katkılama seviyesi için termal iletkenlik katsayısının  $1.73 \text{ W/mK}$  olduğu bulunmuştur. Katkılamalar sonucunda elektriksel iletkenlik, güç faktörü ve termal iletkenlik, sıcaklık ile artış eğilimi göstermektedir. ZT katsayısı değerinin, 973 K sıcaklıkta  $x=0.15$  katkılaması için  $ZT 1.1 \times 10^{-4}$  olduğu bulunmuştur.

2001 yılında L. Siwen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada stronsiyum (Sr) elementinin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin termoelektrik özelliklerine etkisini incelemiştir [47]. Yapılan deneyde  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) elektriksel özellikleri ile Seebeck katsayıları oda sıcaklığından 973 K değerine kadar ölçülmüştür. Bütün örneklerin  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  fazına sahip olduğu olduğu görülmüştür. Örneklerde elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayıları değerleri artan sıcaklık ile birlikte artış göstermektedir.  $x < 0.5$  katkılamalarında Seebeck katsayısında ve güç faktöründe ( $S^2/\rho$ ) düşüş gerçekleşirken  $x > 0.5$  katkılamalarında artış gözlenmiştir.  $x=1$  olduğunda katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinden daha düşük termal iletkenlik katsayısı elde edilmiştir. 973 K de  $\text{Ca}_2\text{SrCo}_4\text{O}_9$  sistemi ( $x=1$ ) için termal iletkenlik katsayısının  $1.39 \text{ W/mK}^2$ , Seebeck katsayısının  $145 \mu\text{V/K}$  ve Z katsayısının  $0,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  olduğu bulunmuştur.

2003 yılında D. Wang ve arkadaşları europyum (Eu) elementinin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin yüksek sıcaklık termoelektrik özelliklerine etkisini araştırmışlardır [48]. Yapılan çalışmada sol-jel ve spark plazma sinterleme tekniği ile  $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.15, 0.3$  ve  $0.45$ ) polikristal örnekleri üretilmiştir. Çalışmada Eu katkılaması ile birlikte elektriksel direnç ve termoelektrik güçte artış elde edilmiştir. Bu artışın sebebinin yüksek miktardaki boşluk (hole) konsantrasyonunun Eu elementi katkılaması ile azalmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.  $x=0.15$  ve  $x=0.3$  katkılamaları ile daha düşük termal iletkenlik elde edilmiştir. 1000 K sıcaklıkta  $x=0.3$  örneğinde termal iletkenlik  $1.6 \text{ W/K}$ , Seebeck katsayı  $\sim 193 \mu\text{V/K}$  ve ZT katsayısı 0.3 olarak bulunmuştur.

2003 yılında Y. Masuda ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) yerine belirli oranlarda bizmut (Bi) ve sodyum (Na) elementlerini katkılayarak bu elementlerin termoelektrik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir [49]. Yapılan çalışmada tane büyütme tekniği ve sıcak pres yöntemi ile

Bi ve Na katkılamaları yapılarak örnekler üretilmiştir. Kristal yapı analizlerinde Co-O ve Ca-Co-O tabakalarının c-ekseni boyunca yöneldiği ve bu tabakalarda elektriksel iletkenliğin artırıldığı gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada  $\text{Ca}_{2.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonunda 1073 K sıcaklıkta termal iletkenlik katsayısı 3.47 W/mK, güç faktörü  $5.9 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$  ve ZT katsayısı 0.18 olarak elde edilmiştir.

2005 yılında M. Mikami ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ile  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine gümüş (Ag) elementi katkılayarak gümüş elementinin termoelektrik özelliklere etkisini incelemiştir [50]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  bileşiği katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda Ag parçacıklarının  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  tanecikleri boyunca büyük miktarda yayıldığı görülmüştür. Elektriksel direnç ( $\rho$ ), Ag katkılması ile azalmıştır. Dirençte meydana gelen azalma, Ag parçacıklarının oksit taneciklerinin arasına girerek iletkenlikte artış sağlamasından kaynaklanmaktadır. Seebeck katsayısı (S) değeri ise Ag katkılmasına bağlı olarak azalma sergilemiştir. Hem özdirenç hem de Seebeck katsayısında elde edilen azalmaya rağmen güç faktöründe ( $S^2/\rho$ ) %10 luk bir artış sağlanmıştır. 1073 K de güç faktörünün %10 luk Ag katkılması ile  $1 \text{ mW/mK}^2$  olduğu bulunmuştur.

2005 yılında P. Limelette ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin elektriksel direnç özelliğini incelemiştir [51]. Yapılan çalışmada dört kontak yöntemi ile yapılan ölçümlerde minimum 63 K ile maksimum 140 K sıcaklıkları arasında sistem fermi likit özelliği gösterdiğini ortaya koymaktadır.  $\rho = \rho_0 + AT^2$  formülünden  $A \approx 3.63 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm/K}^2$  koherent olmayan metal özellik göstermektedir. Öz ısı sommerfeld katsayısı  $\gamma = 93 \text{ mJ/molK}^2$  ve Woods oranı  $A/\gamma = 0.45 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{K}^2/\text{mJ}^2\text{mol}^{-2}$  olarak elde edilmiştir. P. Limelette bu tür bir elektriksel direnç davranışın malzeme içerisindeki serbest haldeki  $\text{Co}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+4}$  iyonlarından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

2005 yılında D. Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kobalt (Co) elementi yerine belirli oranlarda manganez (Mn) elementi katkılması yaparak malzemenin termoelektrik özelliklerini incelemiştir [52]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Mn}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_9$  ( $x=0-0.9$ ) kompozisyonlu örnekler, sol-jel metodu ile üretilip 380 K den 5 K'ne doğru termoelektrik özellikleri incelenmiştir. 80 K'den yüksek sıcaklıklarda Mn katkılması ile Seebeck katsayısında artma, 5-380 K sıcaklık aralığında ise termal iletkenlikte azalma gözlenmiştir. Oda sıcaklığında  $x=0.9$  katkılması için termal

iletkenlik 1.7 W/mK, Seebeck katsayısı 138 $\mu$ V/K ve ZT katsayısı 0.068 olarak belirlenmiştir.

2006 yılında Y.Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kalsiyum (Ca) yerine belirli oranlarda gümüş (Ag) katkılayarak Ag elementinin termoelektrik özelliklere etkisini incelemiştirlerdir [53]. Yapılan çalışmada, polikristal  $Ca_{3-x}Ag_xCo_4O_9$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) örnekleri katı-hal reaksiyon metodu ile hazırlanıp 300-1000 K sıcaklık aralığında termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Ca yerine Ag katkılanması ile dirençte azalma, termal iletkenlikte ise artma meydana gelmiştir.  $x=0.3$  katkılanmasında 1000 K de güç faktörü 700  $\mu$ W/mK<sup>2</sup>, ZT=0.3 olarak elde edilmiştir.

2007 yılında M. Prevel ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $Ca_3Co_4O_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) elementi yerine praseodim (Pr), neodyum (Nd), europyum (Eu), disporisyum (Dy) ve yiterbiyum (Yb) elementleri katkılayarak bu elementlerin  $Ca_3Co_4O_9$  sisteminin termoelektrik güç performansı üzerine etkilerini incelemiştirlerdir [54]. Yapılan çalışmada  $Ca_{2.5}(RE)_{0.5}Co_4O_9$  (RE: Pr, Nd, Eu, Dy ve Yb) kompozisyonlu bulk malzeme seramikleri üretilmiştir. Katkılanan elementlerin termoelektrik sistemin üzerindeki mikroyapısal ve termoelektrik etkileri incelenmiştir. Yapılan bütün katkılanmalarda 5-400 K sıcaklık aralığında dirençte ve Seebeck katsayılarında (S) artma gözlenmiştir. 300 K sıcaklıkta Yb elementi katkılanması ile birlikte en yüksek Seebeck katsayısı 180  $\mu$ V/K olarak elde edilmiştir.

2008 yılında Y.Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kalsiyum Ca yerine bizmut (Bi) ve gümüş (Ag) elementleri katkılanmaları sonucunda örneklerin termoelektrik performanslarını incelemiştirlerdir [55]. Yapılan çalışmada  $Ca_{0.95}Bi_{0.05}Co_4O_9/Ag$  kompozisyonlu toz örnekler poliakrilamid jel metodu ile sentezlenmesinin ardından spark plazma sinterlemesi tekniği ile üretilmiştir. Ca yerine Bi ve Ag katkılanması  $Ca_3Co_4O_9$  sisteminin termoelektrik özelliklerini arttırmaktadır. Mikroyapı analizlerinde Ag elementinin tanecik bağında olduğu gözlenmiştir. Katkılanmalar ile birlikte elektriksel iletkenlikte artma, Seebeck katsayısında ise azalma sağlanmıştır.  $x= 0.05$  katkılanması ile güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) ise 973 K de  $5.5 \times 10^{-4}$  W/mK<sup>2</sup> elde edilip elektriksel iletkenlikte meydana gelen artış ile birlikte artmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda termoelektrik güç faktöründe katkısız  $Ca_3Co_4O_9$ ' a göre yaklaşık %15 lik bir artış sağlanmıştır.



2008 yılında Y. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) elementi yerine gümüş (Ag) elementi katkılayarak sistemin termoelektrik özelliklerini incelemişlerdir [56]. Yapılan çalışmada soğuk pres tekniği ile üretilen Ag katkılı  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  seramiğinin oda sıcaklığından 1000 K' e kadar termoelektrik özellikleri incelenmiştir. 300-1000 K sıcaklık aralığında artan sıcaklık, dirençte düşme,  $x=0.1-0.3$  katkılarında Seebeck katsayısında artma, %3.5 ile %20 lik Ag katkılamaında ise Seebeck katsayısında düşme gözlenmiştir.  $\text{Ca}_{2.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  kompozisyonu için 1000 K' de en iyi performans yakalanmış, 218  $\mu\text{V}/\text{K}$  Seebeck katsayısı, 3.7  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  elektriksel iletkenlik katsayısı ve 0.5 ZT katsayısına ulaşılmıştır.

2008 yılında G. Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) elementi yerine ayrı ayrı ve birlikte sodyum (Na) ve neodyum (Nd) elementlerini katkılayarak bu katkılarının termoelektrik performansa etkisini incelemişlerdir [57]. Yapılan çalışmada polikristal  $\text{Ca}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0-0.3$ ;  $y=0-0.1$ ) kompozisyonlu örnekleri sol-jel metodu ve akabinde sıcak pres yöntemi ile üretilmiştir. XRD analizinde toz örneklerin tek fazdan oluştuğu gözlenmiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine yapılan Nd katkılması ile  $\text{Ca}_{2.9}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonunda elektriksel iletkenliğin düştüğü, termal iletkenlik ve Seebeck katsayısında artış meydana geldiği bulunmuştur. Nd ve Na katkılarını ayrı ayrı karşılaştırıldığında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ' un termal iletkenliğinde düşüş sağlanmıştır. 1073 K de  $\text{Ca}_{2.6}\text{Nd}_{0.3}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonu için ZT katsayısı 0.29 olarak elde edilmiştir.

2009 yılında N.V. Nong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kobalt (Co) yerine galyum (Ga) elementi katkılayarak bu katkılamanın termoelektrik performansa etkisini incelemişlerdir [58]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) kompozisyonlu termoelektrik sistemi katı-hal reaksiyon yöntemi ve arkasından sıcak pres yöntemi ile üretilmiştir. Termoelektrik özellikler oda sıcaklığından 1200 K' e kadar ölçülmüştür. Bu çalışmada, Ga katkılamaının elektriksel iletkenliği ve Seebeck katsayısını arttırdığı göstermiştir. 600 K' den büyük sıcaklıklarda Ga katkılı örnekler Ga katkılı olmayan örneklere göre daha düşük termal iletkenlik katsayısına sahiptir. 1073 K' de  $x=0.05$  örneği ile termal iletkenlik katsayısı  $\sim 1.7 \times 10^{-4}$   $\text{W}/\text{mK}$ , maksimum güç faktörü  $5.7 \times 10^{-4}$   $\text{W}/\text{mK}^2$ , Z katsayısı  $3.37 \times 10^{-4}$   $\text{K}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Böylece Co yerine katkılanan Ga ile malzemenin termoelektrik performansı artırılmıştır.

2009 yılında D. Kenfaui ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonlu örnekleri üreterek bu örneklerin geniş sıcaklık aralığında (5-850 K) termoelektrik özelliklerini incelemişlerdir [59]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  termoelektrik sistemi, geleneksel sinterleme, sıcak pres ve spark plazma sinterleme işlemleri ile elde edilmiştir. Termoelektrik özellikleri 5-850 K arasında incelenen sistemin güç faktörü ( $S^2/\rho$ ), 850 K sıcaklıkta  $550 \mu\text{W}/\text{mK}^2$  olarak bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucunda malzemenin termoelektrik özellikleri üzerinde mekanik ve doku özelliklerinin etkisi olduğu görülmektedir.

2009 yılında H.Q. Liu ve arkadaşları  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) yerine yitrium (Y) elementi katkılayarak Y katkılmasının termoelektrik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir [60]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.15, 0.25, 0.3$ ) kompozisyonlu seramikleri poliakrilamid jel ve spark plazma sinterlemesinin kombinasyonu ile üretilmiştir. Y katkılması ile taşıyıcı konsantrasyonu düşmüş ve Seebeck katsayısında artış sağlanmış, termal iletkenlik de safsızlık saçılmalarının etkisinde azalmıştır. Y katkılması ile sistemin termoelektrik özelliğinde artış sağlanmıştır. 973 K' de  $\text{Ca}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonu için Seebeck katsayısı  $172 \mu\text{V}/\text{K}$  ve ZT katsayısı 0.22 olarak elde edilmiştir.

2010 yılında F. Delorme ve arkadaşları yaptığı çalışma ile  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) kompozisyonundaki polikristal örnekleri katı-hal reaksiyon yöntemi ve spark plazma sinterlemesi ile üretmiştir [61]. Yapılan çalışmada örneklerin termoelektrik özellikleri 650-1000 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. En yüksek Sr katkılmasında  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  fazı ortaya çıkmaktadır. Kalsiyum (Ca) yerine stronsiyum (Sr) katkılması Seebeck katsayısına önemli bir etkisi olmadığı,  $x=0.005$  lik katkılama da güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) ve elektriksel iletkenlik değerlerinde artış sağlandığı görülmektedir. 1000 K sıcaklıkta elektriksel iletkenlik  $12.18 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{m}$ , güç faktörü  $3.95 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$  ve ZT katsayısı 0.22 olarak belirlenmiştir.

2010 yılında K. Park arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kalsiyum (Ca) elementi yerine düşük miktarda bakır (Cu) elementi katkıladıktan sonra malzeme aspartik asit ( $\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), alanin ( $\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ ), glutamik asit ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ ), glisin ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) ve üre ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) çözeltileri kullanılarak nano boyutlu  $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$  tozlar halinde üreterek termoelektrik performanslarını incelemişlerdir [62]. Üretilen tozların sinterleme işleminden sonra

termoelektrik özellikleri incelendiğinde aspartik asitli  $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonu, üretilen diğer örneklerle göre daha yüksek termoelektrik performans sergilemiştir. 1073 K' de en yüksek termoelektrik güç faktörü  $8.05 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$  olarak elde edilmiştir.

2010 yılında N.V. Nong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kalsiyum (Ca) yerine disporsiyum (Dy), holmiyum (Ho) ve lutesyum (Lu) elementleri katkılayarak  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin termoelektrik performansını incelemiştir [63]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  (Ln=Dy, Ho ve Lu) kompozisyonlu örnekler katı-hal reaksiyon metodu kullanılarak sentezlenmiş ve örneklerle 1123 K' de 2 saat boyunca 60 MPa lık bir basınç uygulanmıştır. Yapılan çalışmada termoelektrik özellikler oda sıcaklığından 1200 K sıcaklığına kadar incelenmiştir. Ca yerine Ln katkılamaları ile örneklerin elektriksel dirençleri ile birlikte Seebeck katsayılarında artış gözlenmiştir. Ln katkılı örnekler, katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine göre daha düşük termal iletkenlik katsayısı göstermiştir. En yüksek ZT katsayısının 1073 K' de  $\text{Ca}_{2.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinde 0.36 olduğu bulunmuştur.

2012 yılında C.H. Lim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine kalsiyum (Ca) yerine gümüş (Ag) ve bizmut (Bi) elementleri katkılayarak malzemenin termoelektrik özelliklerini incelemiştir [64]. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örnekleri spark plazma sinterleme tekniği ile üretilmiştir. Maksimum güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) 1180 K' de  $\text{Ca}_{2.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  kompozisyonunda  $5.88 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$  ve ZT katsayısı 0.3 olarak elde edilmiştir.

Literatürde  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine yapılan katkılamalar ile sistemin taşıyıcı (transport) özelliklerindeki değişim tablo 1.2' de verilmektedir.

Katılanan element	Seebeck Katsayısı (S)	Özdirenç ( $\rho$ )	Güç Faktörü ( $S^2/\rho$ )	Sıcaklık
	( $\mu\text{V/K}$ )	( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )	( $\mu\text{W/mK}^2$ )	(K)
<b>Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub></b>	<b>125</b>	<b>3.6</b>	<b>43.2</b>	<b>300</b>
<b>Sr</b>	<b>145</b>	<b>5.4</b>	<b>39.5</b>	<b>973</b>
<b>Ag</b>	<b>218</b>	<b>3.7</b>	<b>55</b>	<b>1000</b>
<b>Ga</b>	<b>205</b>	<b>8.2</b>	<b>57</b>	<b>1073</b>
<b>Bi+Na</b>	<b>180</b>	<b>5.5</b>	<b>59</b>	<b>973</b>
<b>Na</b>	<b>155</b>	<b>11</b>	<b>22</b>	<b>1073</b>
<b>Dy</b>	<b>180</b>	<b>14</b>	<b>34</b>	<b>1125</b>
<b>Ho</b>	<b>182</b>	<b>13.8</b>	<b>36</b>	<b>1075</b>
<b>Lu</b>	<b>185</b>	<b>13.5</b>	<b>40</b>	<b>1025</b>
<b>Er</b>	<b>177.5</b>	<b>14.3</b>	<b>32.8</b>	<b>1125</b>

**Tablo 1.2.** Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sistemine yapılan bazı katkılar ile Seebeck katsayısı (S), özdirenç ( $\rho$ ) ve termoelektrik güç faktöründe ( $S^2/\rho$ ) meydana gelen değişimler.

Tablo 1.2’ de görüldüğü gibi en yüksek Seebeck katsayısı Ga katkılıması ile elde edilirken ancak en düşük özdirenç değeri katkısız Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sisteminde elde edilmiştir. Tabloda verilen katkılama elementleri için en yüksek güç faktörü Bi+Na katkılımasında elde edilmiştir. Burada, Ga ve Bi+Na katkılımaları güç faktörü açısından yakın değerlere sahiptir. Dolayısıyla teknolojik açıdan bu katkılar daha uygun görülmektedir.

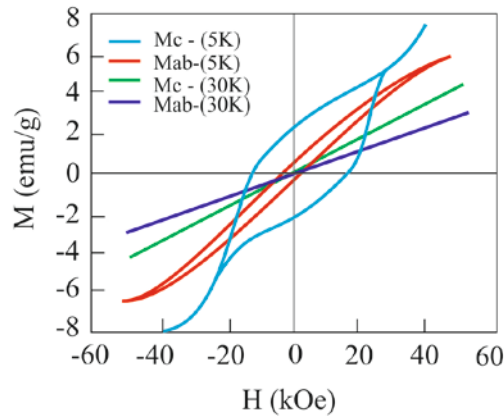
#### 1.1.7.1.4. Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Termoelektrik Sisteminin Manyetik Özellikleri

Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sisteminin manyetik özellikleri üzerine yapılan araştırmalarda, bu malzemenin 5-400 K sıcaklık aralığında genel olarak sıcaklıktaki düşüş ile birlikte spin geçişleri ve paramanyetik-ferrimanyetik faz geçişleri gözlenmiştir. Sistem, ~375-400K sıcaklık aralığında yüksek spin (high-spin) durumundan geçiş spin (intermediate-spin) durumuna, ~375-30K sıcaklık aralığında geçiş spin durumundan düşük spin (low-spin) durumuna geçiş yapmakta, ~19-400K sıcaklık aralığında paramanyetik faz gözlenmekte

ve düşen sıcaklık ile birlikte ~19K sıcaklığında ise paramanyetik fazdan ferrimanyetik faza geçiş yapmaktadır [65].

2003 yılında J. Sugiyama ve arkadaşlarının  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  tek kristal sisteminin manyetik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada, 55kOe büyüklükteki manyetik alan altında sıcaklığa bağlı olarak manyetik moment (M) ve manyetik alınganlığı ( $\chi$ ) ölçülmüş, 400 K' den düşük sıcaklıklarda spin geçişleri ve manyetik faz geçişleri şeklinde 3 farklı manyetik geçiş olduğu belirlenmiştir [65].

J. Sugiyama ve arkadaşları, ~380 K sıcaklıkta paramanyetik fazda yüksek spin+geçiş spininden (HS+IS) geçiş spin+düşük spin (IS+LS) durumuna, 27 K de paramanyetik fazda yetersiz spin yoğunluk dalgası (SWD), 19 K de paramanyetik fazdan ferrimanyetik faza geçiş olduğunu bulmuşlardır [65].

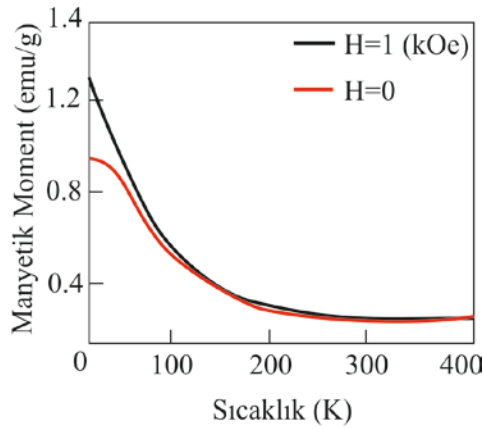


**Şekil 1.20.**  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin 5 ve 30 K sabit sıcaklıklarında M-H' leri [65].

5 K ve 30 K sabit sıcaklıklarında sistemin ab düzlemine bağlı olarak M-H grafiği sonuçlarına bakıldığı zaman, 5 K sabit sıcaklıkta uygulanan manyetik alanın ab düzlemine dik ( $H_{\perp ab}$ ) olması durumunda histerisiz eğrisi gözlenmiştir. Manyetik alan ab düzlemine paralel ( $H_{\parallel ab}$ ) olması durumunda ise daha dar histerisiz eğrisi görülmüştür. Sugiyama ve arkadaşlarının görüşüne göre; c-ekseni boyunca  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ' un kristal yapısı göz önüne alındığında ferrimanyetizma,  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  ve  $\text{CoO}_2$  sistemleri arasında tabaka bağlanmasından ortaya çıktığı düşünülmektedir [65].

2006 yılında B. C. Zhao ve arkadaşları  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde kobalt (Co) yerine belirli oranlarda titanyum (Ti) elementi katkılmasının ardından malzemenin manyetik özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) kompozisyonlu tek kristal örnekler akı tekniği (flux technique) ile büyütülmüştür. Ti katkılmasına bağlı olarak manyetik momentte artış sağlanırken 50 K' de  $x=0.8$  katkılması hariç bütün örneklerde Curie-Weiss tipi davranış gözlenmiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneği 19 K' de ferrimanyetik geçiş göstermekte ancak, Ti elementinin katkılanması ile birlikte bu geçiş sıcaklığı yükselmiştir. Manyetik özelliklerdeki bu değişikliğin  $\text{CoO}_2$  tabakalarındaki  $\text{Co}^{+2}$  iyonlarının  $\text{Ti}^{+4}$  iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür [66].

2008 yılında R. Moubah ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ince filmlerinin manyetik özelliklerini incelemiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ince filmleri, safir altlıklar üzerinde darbeli lazer yöntemi ile üretildikten sonra filmlerin manyetik alınganlıkları ( $\chi$ ) c-ekseni boyunca 1 kOe ve sıfır manyetik alan altında ölçülmüştür (şekil 1.21). 1 kOe lik manyetik alan altında 0 alan altındakine benzer şekilde spin geçişleri ve manyetik faz geçişi gözlenmiştir [67].

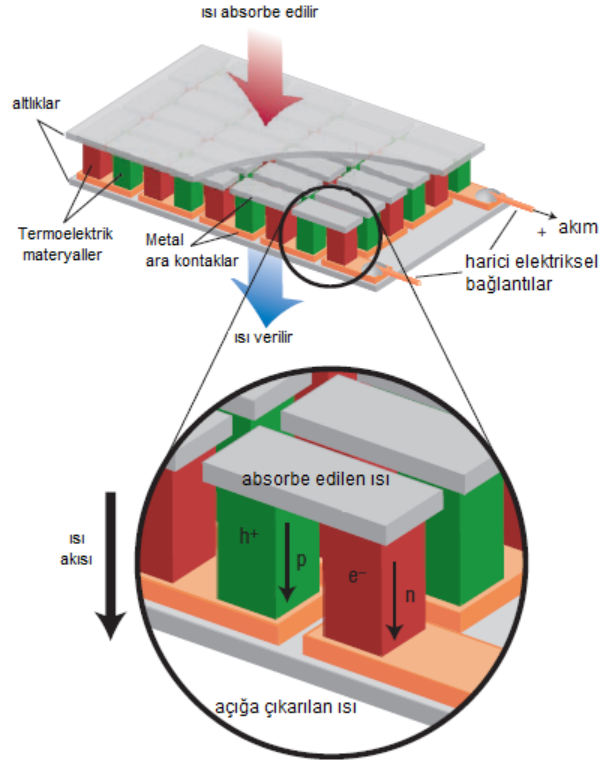


**Şekil 1.21.** Safir altlıklar üzerine büyütülen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ince filminin M-T grafiği [67].

### 1.1.8. Termoelektrik Cihazlar ve Uygulamaları

Termoelektrik malzemelerin oluşan sıcaklık farkından elektrik enerjisi üretilmesi ya da termoelektrik malzemedan akım geçirerek ısıtma veya soğutma özellikleri kullanılarak günümüzde çeşitli termoelektrik cihazlar üretilmektedir.

Termoelektrik malzemelerin teknolojiye en önemli uygulamalarından biri termoelektrik modüllerdir. Termoelektrik modüller şekil 1.22’ de gösterildiği gibi boyutlarına göre yüzlerce termoelektrik özelliğe sahip malzemelerin birbirine kontak ettirilmesi ile elde edilmektedir.



Şekil 1.22. Termoelektrik modülün yapısı [68].

Modül üretimi, p-tipi ve n-tipi termoelektrik malzemelerin uçları ard arda (p-n-p-n-p-...) olacak şekilde seri olarak birbirine kontak yapılması ile elde edilir. Modül üretiminde kullanılan termoelektrik malzemelerin uçları ya birbirine direkt kontak ettirilir ya da düşük dirençli bir iletken yardımı ile kontak sağlanır. Yapılan kontaklar kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir ve genellikle bu kontaklar malzemelerin yapısına göre kontak noktalarına ısı verilerek gerçekleşir [68]. Üretilen termoelektrik modüller, hem Seebeck hem de Peltier etkisine uygun şekilde çalışabilmektedir [67,68].



**Şekil 1.23.** Termoelektrik modüllerin bazı uygulamaları; a) termoelektrik bileklikte, b) otomobillerin egzoz sistemlerinde, c) buzdolaplarında, d) termoelektrik botta [71-73].

Şekil 1.23’ de termoelektrik modüllerin bazı teknolojik uygulamaları görülmektedir. Modüllerin teknolojik uygulamalarına kısaca bakacak olursak;

- Günlük hayatta kullanılabilir tarzda saat ve bot tasarımları şeklinde vücut sıcaklığı ile dış ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkından elektrik enerjisi üretilmekte ve bir batarya yardımı ile üretilen bu enerji kullanılmak üzere depolanmaktadır (şekil 1.23 a, d).
- Seebeck etkisi ile otomobillerin egzoz ve motor sistemlerinde kullanılarak açığa çıkan atık ısı enerjisinden faydalanıp elektrik enerjisi üretilmektedir. Üretilen bu enerji daha sonra otomobilin motor yâda iç donanım sistemlerinde kullanılarak maddi açıdan tasarruf sağlanmaktadır (şekil 1.23 b).



- Soğutucu dolaplarda Peltier etkisi ile dolapların istenilen düzeyde soğutma işlemi sağlanmaktadır (şekil 1.23 c).
- Yangın söndürme sistemlerinde, yangın çıkması durumunda oluşacak ısı ile elektrik akımı üretilmekte ve üretilen akım ile söndürme sistemi aktif duruma geçirilerek sistemin çalışması sağlanmaktadır.
- Optik lensler yardımı ile güneş ışınlarının bir noktada toplanması ile ısı elde edilip elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu şekilde basit taşınabilir cihazlar üretilmektedir.
- Elektronik cihazlara monte edilerek modülden akım geçirilmesi sonucu Peltier etkisi ile cihazlarda soğutma olayı gerçekleşmektedir.
- Sıcaklık banyolarında Peltier etkisinden faydalanılarak istenilen sıcaklık, akım seviyesine göre ayarlanabilmektedir.

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

Yapılan tez çalışmasında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  stokiyometrisine sahip sistemde kalsiyum (Ca) elementi yerine 0.5, 0.75 ve 1 oranlarında bor (B) ve antimon (Sb) elementlerini katkılanmış ve bu elementlerin,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin termoelektrik ve manyetik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Üretilen malzemelerin XRD, SEM-EDX, M-H, M-T, R-T, S-T,  $\kappa$ -T ve ZT analizleri yapılarak katkılamların etkisi araştırılmıştır.

### 2.1. Örneklerin Hazırlanması

Katıhal reaksiyon yöntemi ile  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_2\text{SbCo}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_2\text{BCo}_4\text{O}_9$  kompozisyonundaki örnekleri hazırlanmak için %99,99 saflıktaki  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  kimyasal bileşikleri uygun stokiyometrik oranlarda tartıldıktan sonra bir agat havanda, 1.5-2 saat süre ile oda sıcaklığında homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırıldı. Bunun sonucunda elde edilen toz karışıma hava ortamında  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 24 saatlik ısıtım işlemi uygulanmıştır. İlk ısıtım işlemi sonrası elde edilen malzemeler yaklaşık olarak 1 saatlik öğütme işleminden sonra 0.5 ve 1 cm çapında 5 ton basınç altında pelet formuna getirilmiştir. Üretilen peletlere  $\text{O}_2$  ortamında  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik sıcaklıkta 36 saatlik ısıtım işlemi uygulanarak malzemelerin üretimleri tamamlanmıştır.

### 2.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Üretilen malzemelerin kristal yapı analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirildi. Bu yöntemin temeli Bragg yansımalarına dayanmaktadır. Hazırlanan numunelerin X-ışını analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler  $2\theta=3-80^\circ$  aralığında  $3^\circ/\text{dk}$  sabit tarama hızında alınmıştır. Örneklerin kristal parametreleri MDI Jade 6.0 Crystal Refinement programı ve referans verilerle karşılaştırılarak belirlendi.

### **2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ve Enerji Dağılımı X-Işınları (EDX) Analizi**

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektron demetinin numune yüzeyinden yansması sonucu görüntü elde edilmesi prensibine dayanır. Yüksek enerjili demet elektronlarının numunedeki atomların dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda, düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Yine yörünge elektronları ile olan etkileşim sonucunda yörüngelerinden kopan veya enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanırlar. Numune yüzeyine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu şekilde oluşan elektronlar geri saçılmış elektronlar olarak isimlendirilir ve geri saçılan elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Söz konusu bu saçılmalar bir dedektör yardımıyla toplanarak örnek yüzey görüntüsü elde edilmiş olur.

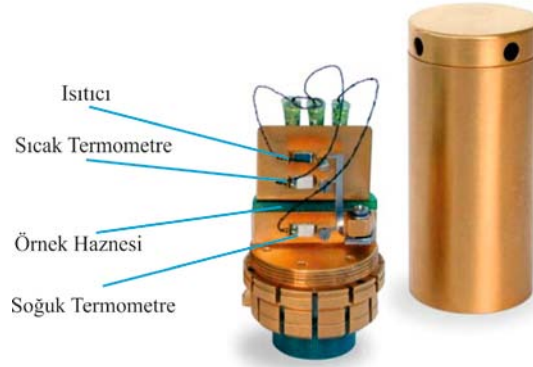
Ayrıca, numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. EDX analizi için filamentten gelen elektron demetinin örnek yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boylarında x-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda ve açıda saçılırlar. Bu x-ışınlarını kullanarak yapı içerisinde oluşan fazların ve % atomik dağılımlarının belirlenmesi Leo Evo-40xVP sistemi ile kombine çalışan Bruker Dedector kullanılarak yapılmıştır.

Üretilen örnekler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) dedektörle 3 nm ayırma gücüne sahip BSD (Back Scattering Detector) ve XVP modunda ise 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip mikroskopla gerçekleştirilmiştir.

### **2.4 Transport (S-T, $\kappa$ -T, $\rho$ -T ve ZT Katsayısı) Ölçümleri**

Malzemenin termoelektrik özelliklerinin ölçümü İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan termal iletim özellik aparatı ile kombine QUANTUM DESIGN PPMS cihazında yapıldı. Cihazın çalışma prensibi, iki kontak yöntemi ile kontaklar arası sıcaklık farkı oluşturulması sonucu ölçümlerin alınmasına dayanır. Örneğin iki ucu arasında oluşturulan sıcaklık farkı ile sıcak

bölgedeki yük taşıyıcılarının ısı enerjisini absorblayarak soğuk bölgeye doğru hareketlenmeleri sonucu iki kontak arası oluşan potansiyel fark, ısı iletimi ve direncin değişen sıcaklığa bağlı olarak ölçülerek bilgisayar yazılımı yardımı ile malzemenin Seebeck katsayısı (S), termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) ve öz direncin ( $\rho$ ) hesaplanır.



**Şekil 2.1.** PPMS Termal taşıyıcı aparatı.

Şekil 2.1 deki gibi örnek, alttan ve üstten iki kontak metodu ile hazneye yerleştirilir. Ölçüm yapılacak olan örneğe kontaklar, düşük dirence sahip epoxy (silver paste) yardımı ile yapılır. Yapılacak ölçümlerde örneğin üst tarafı, bir ısıtıcı ve bir termometre yardımı ile belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu süreçte numunenin alt tarafına bağlı olan diğer bir termometre ile iki kontak arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Seebeck katsayısı (S), iki kontak arasında oluşturulan potansiyel farkın sıcaklık farkına oranı olan  $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$  formülü ile hesaplanır.

Özdirenç ölçümü, kontaklara AC akım uygulanarak numunenin direncinin ölçülmesinin ardından numune boyutlarına göre  $\rho = \frac{R.L}{A}$  formülü ile elde edilir. Hesaplama R, direnç, L; numunenin uzunluğu ve A numunenin kesit alanıdır.

Termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) ölçümü, numuneye düşük frekanslı kare dalga ısı pulsları gönderilmesi ve ardından ısıtıcının numuneyi ısıtmak için harcadığı gücün belirlenmesi ile kontaklar arası oluşan sıcaklık farkı ve numunenin geometrisinden numunenin termal iletkenlik ( $\kappa$ ) ölçümü yapılır. Termal iletkenlik katsayısının ölçümü ise  $\kappa = K \frac{L}{A}$  formülü ile sağlanır. Hesaplama K, termal iletkenlik, L; numunenin uzunluğu ve A numunenin kesit alanıdır.

Seebeck katsayısı, termal iletkenlik katsayısı ve özdirencin ölçümü sonrası bilgisayar yazılımı ile malzemenin ZT katsayısı ( $ZT=S^2T/\kappa\rho$ ) hesaplanarak malzemenin termoelektrik verimliliği hakkında bilgi elde edilir.

## **2.5. Manyetik Ölçümler (M-T ve M-H)**

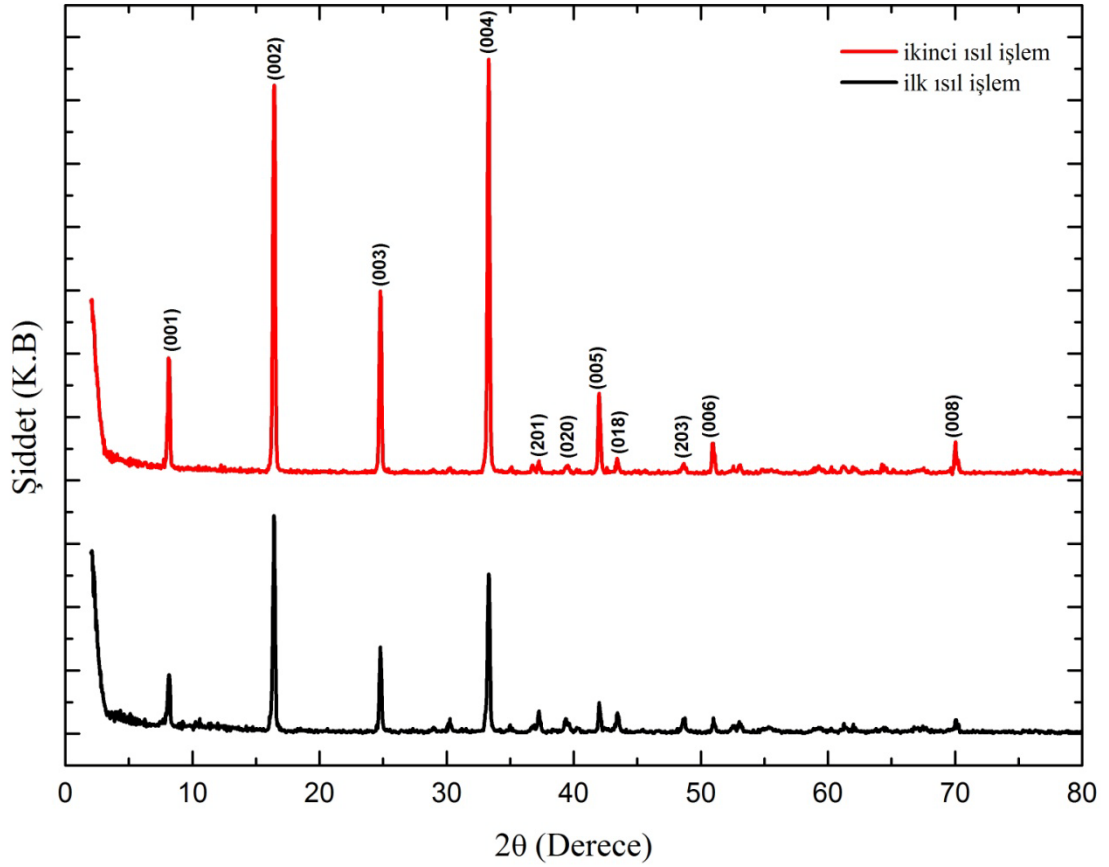
Üretilen malzemelerin manyetizasyon-manyetik alan (M-H) ve manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ölçümleri QUANTUM DESIGN PPMS cihazının manyetik ölçüm aparatı ile gerçekleştirilmiştir. Her iki ölçüm için numunelerin ağırlıkları belirlenmiş ve grafikler emu/gr cinsinden çizilmiştir. M-H ölçümleri -9 ile 9 Tesla alan aralığında ve 5-10-77-300 K sabit sıcaklık değerlerinde alınmıştır. M-T ölçümleri ise 5-300 K sıcaklık aralığında 0 Oe alan altında alınmıştır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri

##### 3.1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Malzemesinin XRD Analizi

İlk olarak  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{Co}_2\text{O}_3$  bileşikleri ile hazırlanan  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün X-ışınları analizi yapılmıştır. Hava ortamında 900 °C 'lik ilk ısıl işlem sonrası elde edilen örneklere daha sonra  $\text{O}_2$  ortamında 36 saatlik ikinci ısıl işlem yapılması ile üretilen örneklere ait x-ışını kırınım desenleri şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Isıl işlemler sonucunda  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneklerinin XRD desenleri.

XDR analizlerinde örneklerin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazından oluştuğu belirlenmiştir. Örneklerde herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. X-ışınları kırınım desenleri incelendiği zaman (001), (002), (003), (004) ve (005) piklerinin oldukça dar ve yüksek şiddete sahip olduğu görülmektedir. En şiddetli yansıma (002) ve (004) düzlemlerinden elde edilmiştir. Genelde örneklerin c-eksensel yönelimine sahip olduğu görülmüştür.

İkinci ısıl işlem ile birlikte pikler daha şiddetli hale gelmiştir. Piklerin dar ve şiddetli olması yüksek dereceden kristalleşme olduğunu göstermektedir.

İkinci ısıl işlem uygulandığında (001), (002), (003), (004) ve (005) piklerinin şiddetlerinde diğer piklere göre daha yüksek artış sağlanmıştır. Bu sonuç malzemenin kalitesi hakkında bizlere bilgi sağlamaktadır. Bu örnekte de c-ekseni boyunca yönlenme olduğu gözlenmiştir. XRD kırınım deseni kullanılarak  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'a ait malzemesinin birim hücre kristal parametreleri "rietvelt-refinement" yöntemine göre hesaplanmış ve sonuçlar tablo 3.1'de verilmiştir.

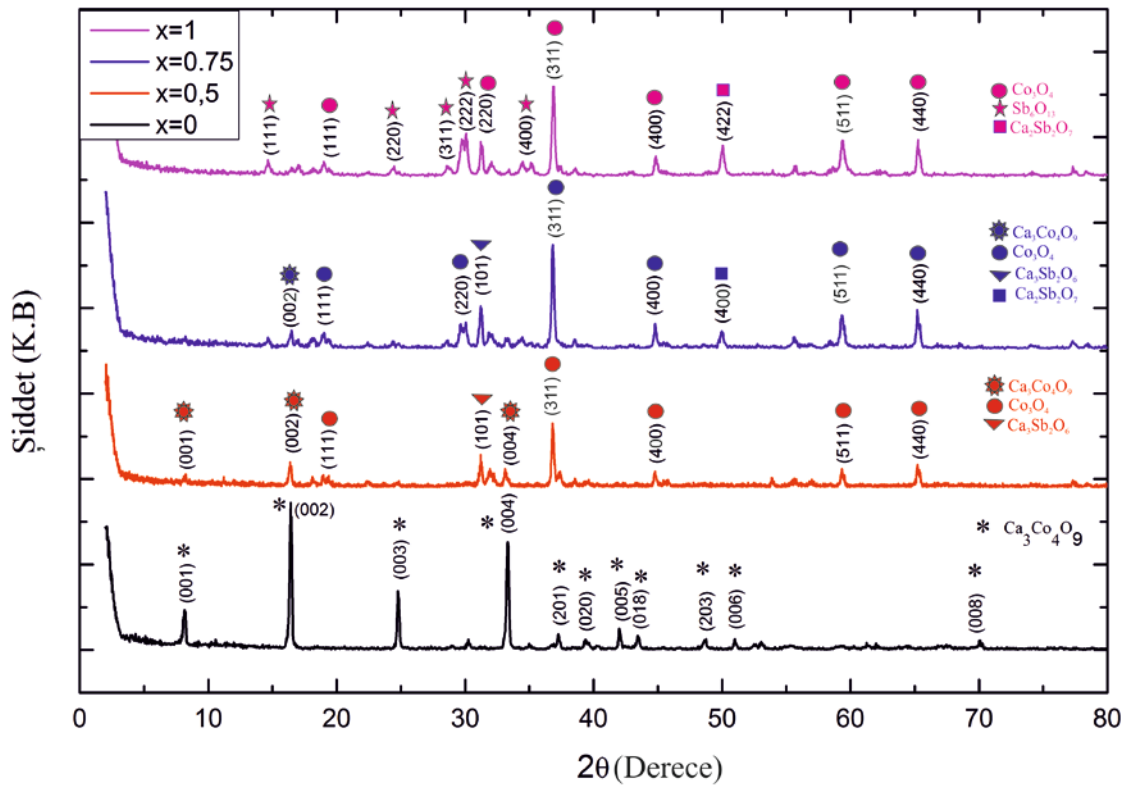
Örnek	Kristal Yapısı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
İlk ısıl işlem Sonrası	Monoklinik	4.812	4.503	10.739	232.697	90	90.386	90
İkinci ısıl işlem sonrası	Monoklinik	4.761	4.299	10.757	220.169	90	90.486	90

**Tablo 3.1.** Katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneklerin kristal parametreleri.

Tablo 3.1 de görüldüğü gibi  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  monoklinik simetridedir a, b ve c birim hücre parametrelerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. ve  $\gamma$  birim hücre açılarının birbirine eşit ve  $90^\circ$  olduğu ve  $\beta$  açısının ise  $90^\circ$  'den farklı olarak elde edilmiştir. İkinci ısıl işlem sonrası birim hücre hacminde (V) azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu azalma yapıyı oluşturan taneciklerin boyutlarında meydana gelen artıştan kaynaklanmıştır. Katkısız malzemenin birim hücre parametrelerinin  $a=4.8376$  Å,  $b=4.5565$  Å,  $c=10.883$  Å,  $\beta=98.06^\circ$  olduğu bilinmektedir. Üretilen örneklere ait kristal parametreleri literatürden alınan katkısız malzemenin kristal örgü parametreleri ile uyum içerisinde.

### 3.1.2 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) Kompozisyonuna Ait XRD Analizleri

Sb katkılanmasının  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemi üzerine etkilerini araştırmak amacı ile  $\text{CaCoO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bileşikleri kullanılarak  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örnekler üretilmiştir.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin XRD desenleri şekil 3.2’ de ve kristal parametreleri ise Tablo 3.2’ de verilmiştir.



şekil 3.2.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu toz numunelerin XRD desenleri.

Üretilen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ un tek fazdan oluştuğu gözlenirken, Sb elementinin malzemeye katkılanması ile yapılan faz analizlerinde yapının  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazları olmak üzere iki ana fazdan oluştuğu belirlenmiştir.  $x=0.5$  katkılanmasında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  piklerinin yanında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Ca}_3\text{Sb}_2\text{O}_6$  fazlarına ait pikler ortaya çıkmıştır.  $x=0.5$  katkılanmasında elde edilen fazların pik şiddetlerinin ana faz olan  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazının pik şiddetlerine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir ve sadece (001), (002) ve (004) düzlemlerinden yansıma elde edilmiştir.

$x=0.75$  katkılanmasında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Ca}_3\text{Sb}_2\text{O}_6$  pikleri ile birlikte  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  fazına ait pikler ortaya çıkmıştır.  $x=0.75$  katkılanmasında  $x=0.5$  katkılanmasına



göre ana faz olan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazına ait piklerin şiddetlerinde artış meydana geldiği görülmüştür. Bir diğer faz olan  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazına ait piklerin şiddetlerinde ise düşüş meydana geldiği açıkça görülmektedir.

En yüksek katkılama olan  $x=1$  katkılamasında ise ana faz olan  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazına ait pikler tamamen kaybolmuştur. Yapıda  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  fazlarının yanında  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  fazı ortaya çıkmıştır.  $x=1$  katkılamasında baskın fazın  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazı olduğu görülmüştür. Ortaya çıkan  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  fazının ortaya çıkması ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazına ait piklerin şiddetlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür.

Elde edilen kırınım desenleri ve bunların faz analizlerine bakıldığında Sb elementinin katkılamasındaki artış ile Sb elementinin Ca-Co bileşiklerinin oluşumunu engellediği bulunmuştur. Özellikle  $x=1$  katkılamasında Sb katkısının yapının tamamıyla değişmesine neden olduğu görülmüştür. Sb katkılamasına bağlı olarak malzemenin kristal örgü parametreleri Tablo 3.2' de verilmiştir.

Başlangıç Kompozisyonu	Kristal Yapı	Faz	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$	Kübik	$\text{Co}_3\text{O}_4$	8.078	8.078	8.078	90	90	90
$\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$	Monoklinik	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4.8222	4.5136	10.6676	90	89.6206	90
$\text{Ca}_{2.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$	Kübik	$\text{Co}_3\text{O}_4$	8.0817	8.0817	8.0817	90	90	90
$\text{Ca}_{2.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$	Monoklinik	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4.0862	4.0022	10.0923	90	91.0081	90
$\text{Ca}_2\text{Sb}_1\text{Co}_4\text{O}_9$	Kübik	$\text{Co}_3\text{O}_4$	8.0777	8.0777	8.0777	90	90	90
$\text{Ca}_2\text{Sb}_1\text{Co}_4\text{O}_9$	Monoklinik	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4.1038	4.0146	10.0992	90	90.7774	90

**Tablo 3.2.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu sistemin kristal örgü parametreleri.

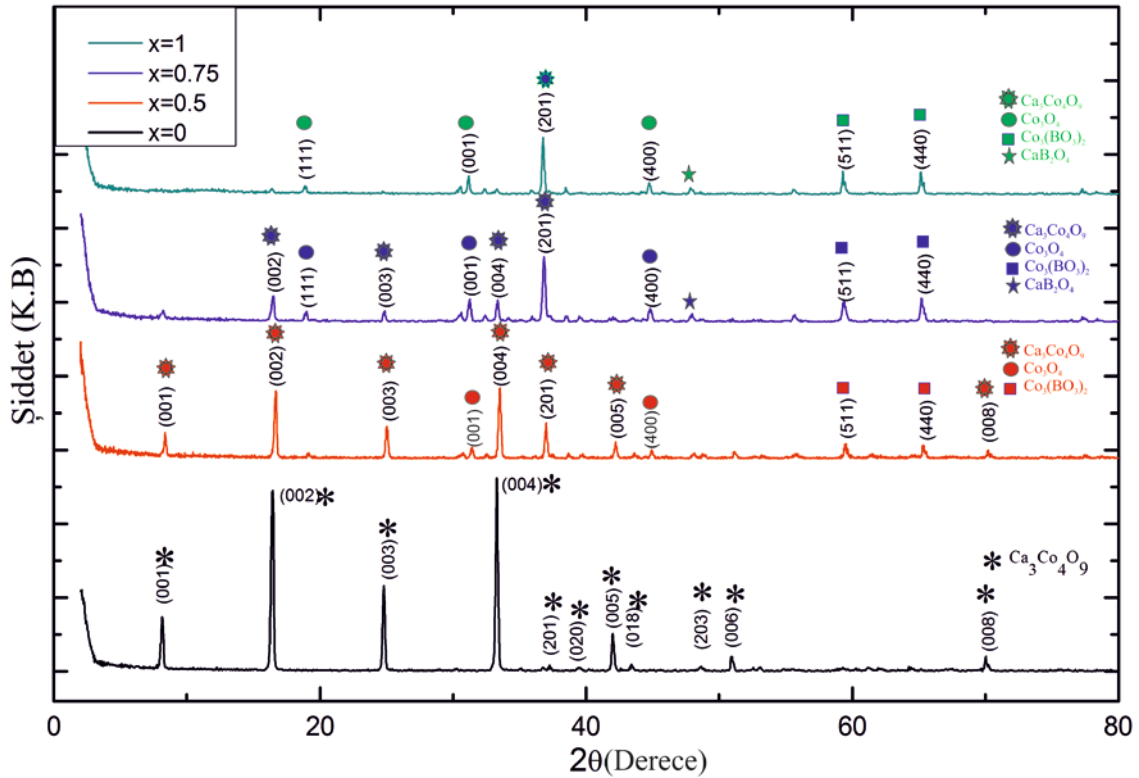
Sb elementinin katkılamasına bağlı olarak malzemede  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  baskın fazlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Fazların kristal parametreleri incelendiğinde yapının  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kübik ( $a=b=c$  ve  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) kristal yapısı ile  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  monoklinik ( $a\neq b\neq c$  ve  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta\neq 90^\circ$ ) kristal yapısından oluştuğu gözlenmiştir.

Bu fazlara ait kristal parametreleri hesaplandığında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazına ait a,b,c parametrelerinde  $x=0.75$  katkılamasında  $x=0.5$  katkılamasına göre artış sağlanmıştır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazına ait parametrelerde elde edilen bu artış miktarı etkisini  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazının parametrelerinde düşüş olarak göstermiştir.  $x=1$  katkılamasında ise  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazının a, b, c parametrelerinin  $x=0.75$  katkılamasına göre biraz daha azaldığı görülmüştür. Bunun

sebebinin ise  $x=1$  katkılamaında ortaya çıkan  $Sb_6O_{13}$  fazından kaynaklandığı düşünölmüştür.

### 3.1.3 $Ca_{3-x}B_xCo_4O_9$ ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) Kompozisyonuna Ait XRD Analizi

Bor (B) elementinin  $Ca_3Co_4O_9$  malzemesi üzerine etkilerini araştırmak amacı ile  $CaCoO_3$ ,  $Co_2O_3$  ve  $B_2O_3$  bileşiklerini kullanarak  $Ca_{3-x}B_xCo_4O_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örnekleler üretilmiştir.  $Ca_{3-x}B_xCo_4O_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklelerin XRD desenleri şekil 3.3’ de, kristal örgü parametreleri ise Tablo 3.3’ de verilmiştir.



şekil 3.3.  $Ca_{3-x}B_xCo_4O_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu numunelerin XRD desenleri.

şekil 3.3’ de B katkılması sonrası elde edilen XRD desenleri gösterilmektedir.  $x=0.5$  katkılması için ana faz olan  $Ca_3Co_4O_9$  fazının büyük oranda korunduğu fakat en yüksek pik şiddetlerine sahip olan (002), (003) ve (004) piklerinin şiddetlerinde düşüş gerçekteştiği görölmüştür.  $x=0.5$  katkılamaında  $Ca_3Co_4O_9$  ana fazı ile birlikte  $Co_3O_4$  ve  $Co_3(BO_3)_2$  fazına ait piklerinin oluştuğu görölmüştür.  $x=0.75$  katkılamaında ise yapıda  $CaB_2O_4$  fazına ait oluşum gözlenirken ana faz olan  $Ca_3Co_4O_9$  fazına ait piklerin

şiddetlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Meydana gelen bu azalma  $x=0.75$  katkılamasında ana fazın  $x=0.5$  katkılamasına göre biraz daha bozulduğunu göstermiştir.  $x=1$  katkılamasında ise yapıda  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  ve  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  fazlarına ek olarak yeni bir faz oluşumu gözlenmemiştir. Elde edilen pik şiddetleri incelendiğinde ise  $x=0.5$  ve  $0.75$  katkılamalarına göre  $x=1$  katkılamasında pik şiddetlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda  $x=1$  katkılamasında safsızlık fazlarının baskın hale gelmeye başlayarak ana faz  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un deformasyonunu hızlandırdığı görülmüştür.

Başlangıç Kompozisyonu	Kristal Yapı	Faz	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$	Kübik	$\text{Co}_3\text{O}_4$	8.082	8.082	8.082	90	90	90
$\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$	Monoklinik	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4.7221	4.4545	10.6351	90	91.2252	90
$\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$	Kübik	$\text{Co}_3\text{O}_4$	8.0794	8.0794	8.0794	90	90	90
$\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$	Monoklinik	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4.774	4.777	10.7027	90	91.5162	90
$\text{Ca}_2\text{B}_1\text{Co}_4\text{O}_9$	Kübik	$\text{Co}_3\text{O}_4$	8.0722	8.0722	8.0722	90	90	90
$\text{Ca}_2\text{B}_1\text{Co}_4\text{O}_9$	Monoklinik	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4.7986	4.4535	10.7156	90	90.8755	90

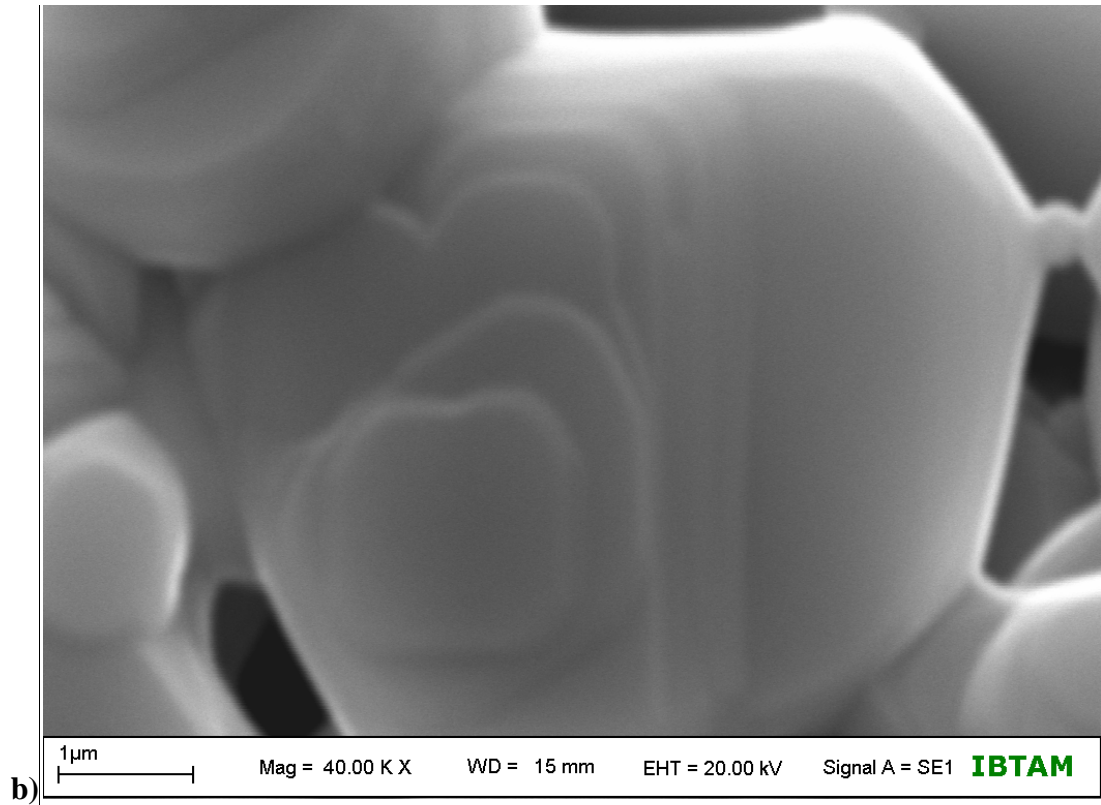
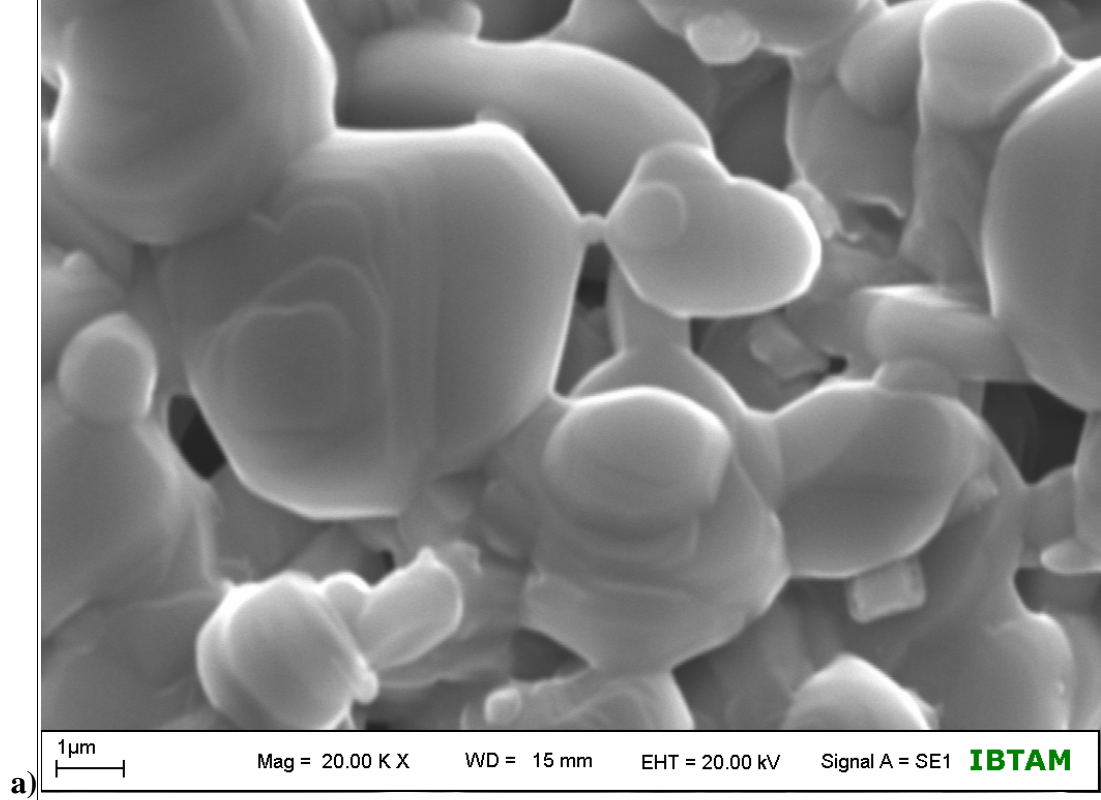
**Tablo 3.3.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin kristal parametreleri.

Tablo 3.3 incelendiği zaman B elementinin katkılamasına bağlı olarak malzemede  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ana fazlarının olduğu görülmüştür. Fazların kristal parametreleri incelendiğinde yapının  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kübik ( $a=b=c$  ve  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) kristal yapısı ile  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  monoklinik ( $a \neq b \neq c$  ve  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ ) kristal yapısından oluştuğu gözlenmiştir.

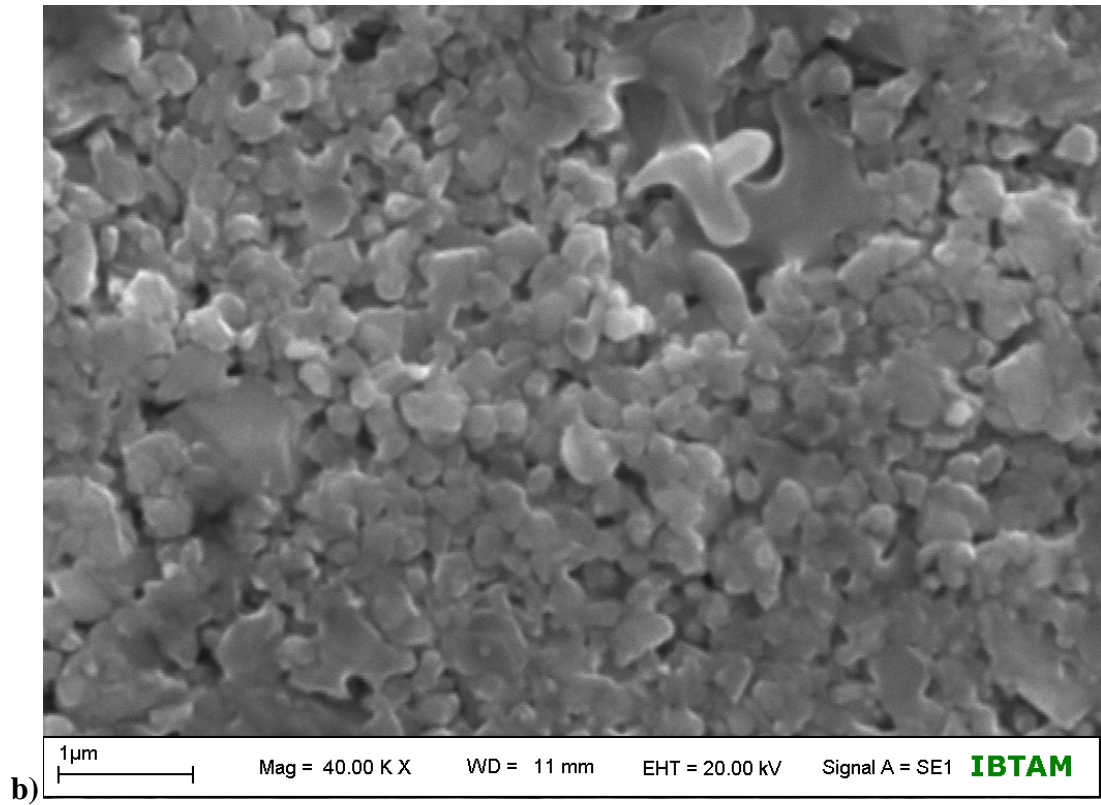
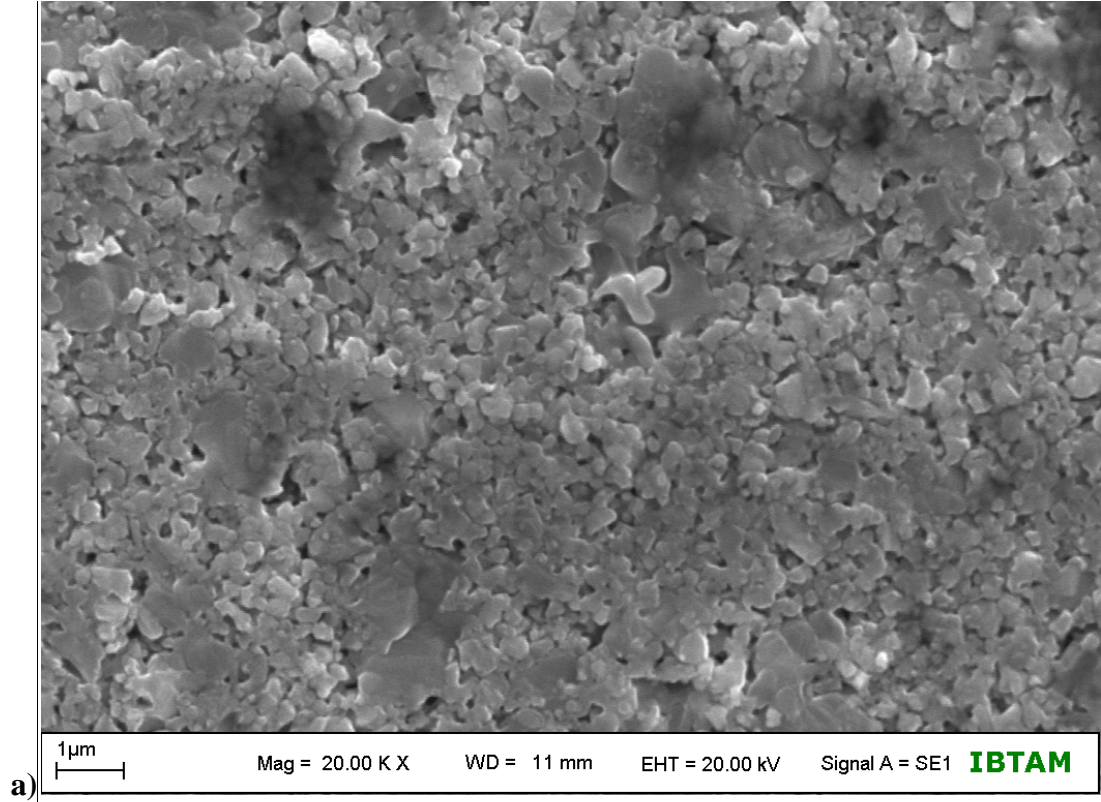
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazına ait a,b,c parametrelerinde  $x=0.75$  katkılamasında  $x=0.5$  katkılamasına göre artma sağlanmıştır.  $x=1$  katkılamasında  $x=0.75$  katkılamasına göre,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ana fazının a, b, c parametreleri azalmış,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ana fazının parametrelerinde ise bir artma olduğu görülmüştür.

### 3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-Işınları (EDX) Sonuçları

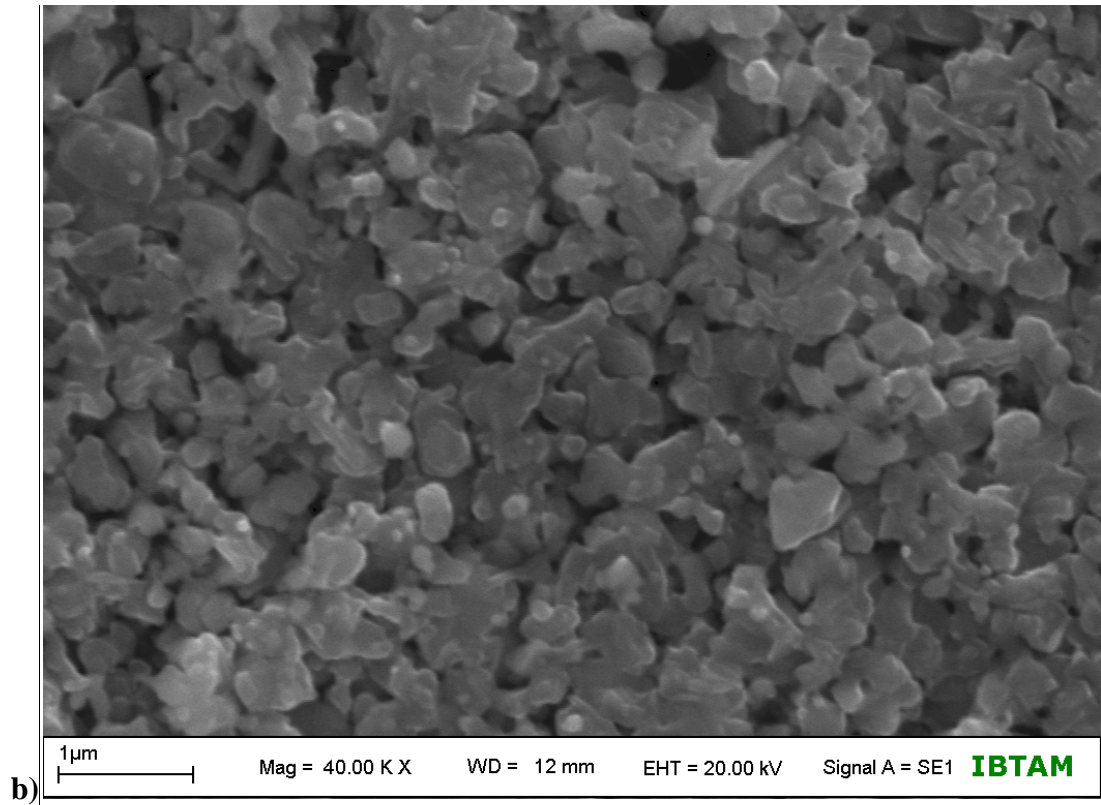
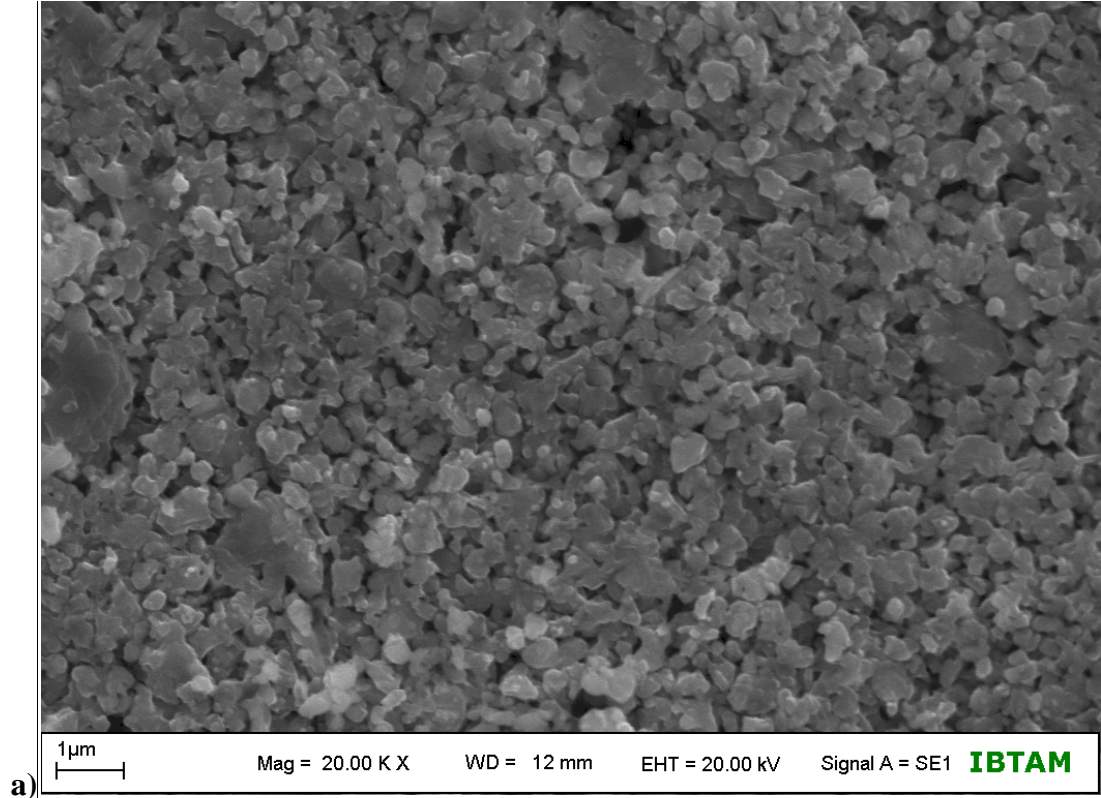
Üretmiş olduğumuz katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.4-3.7' de verilmiştir.



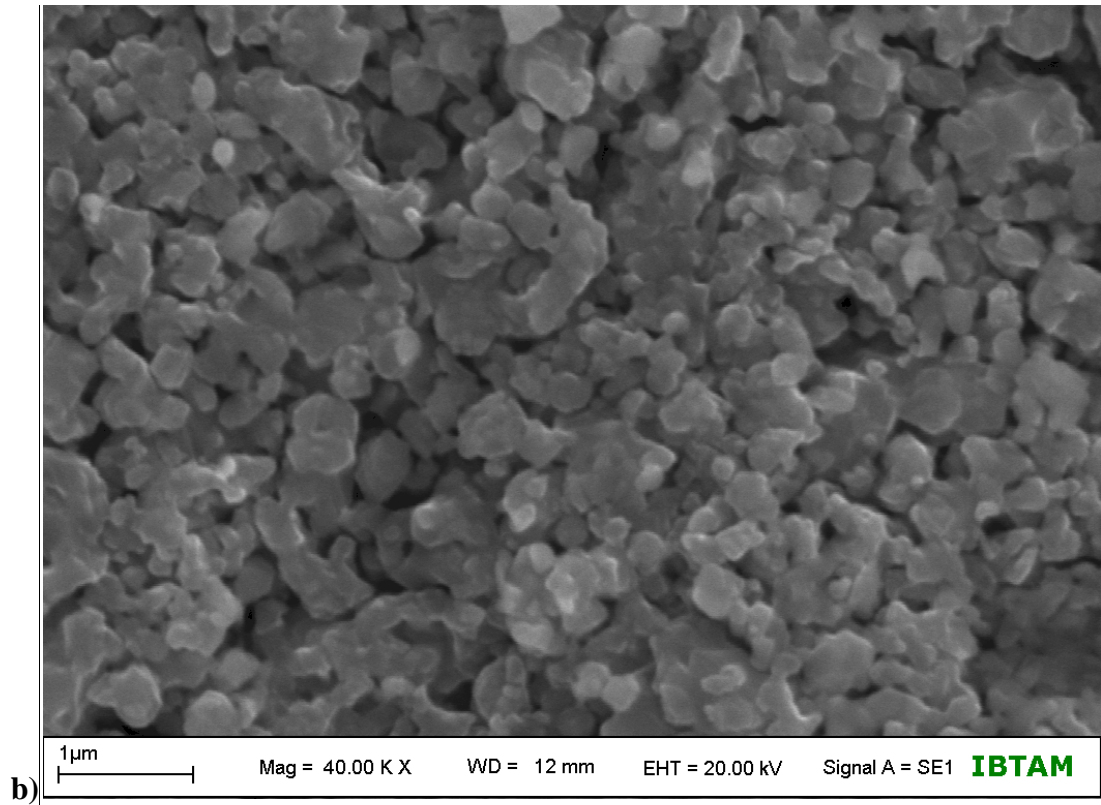
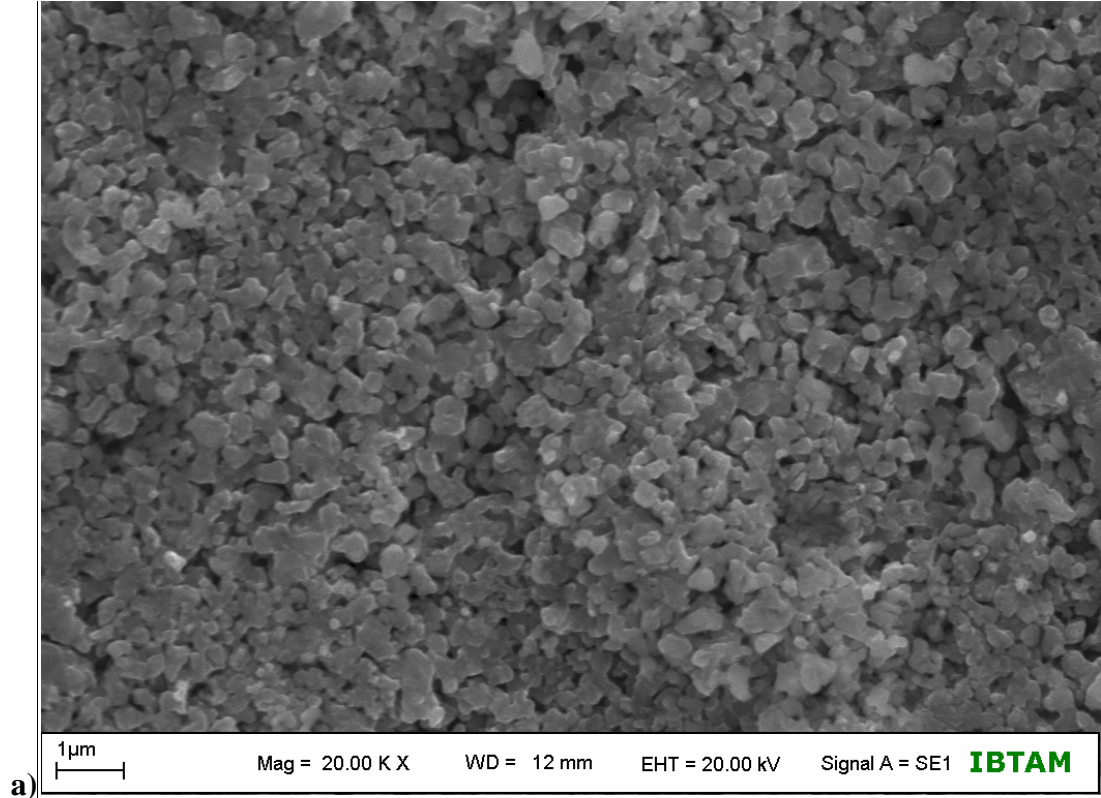
**Şekil 3.4.** Katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları. a) 20.000, b) 40.000 büyütme.



Şekil 3.5.  $\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme



**Şekil 3.6.**  $\text{Ca}_{2.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme

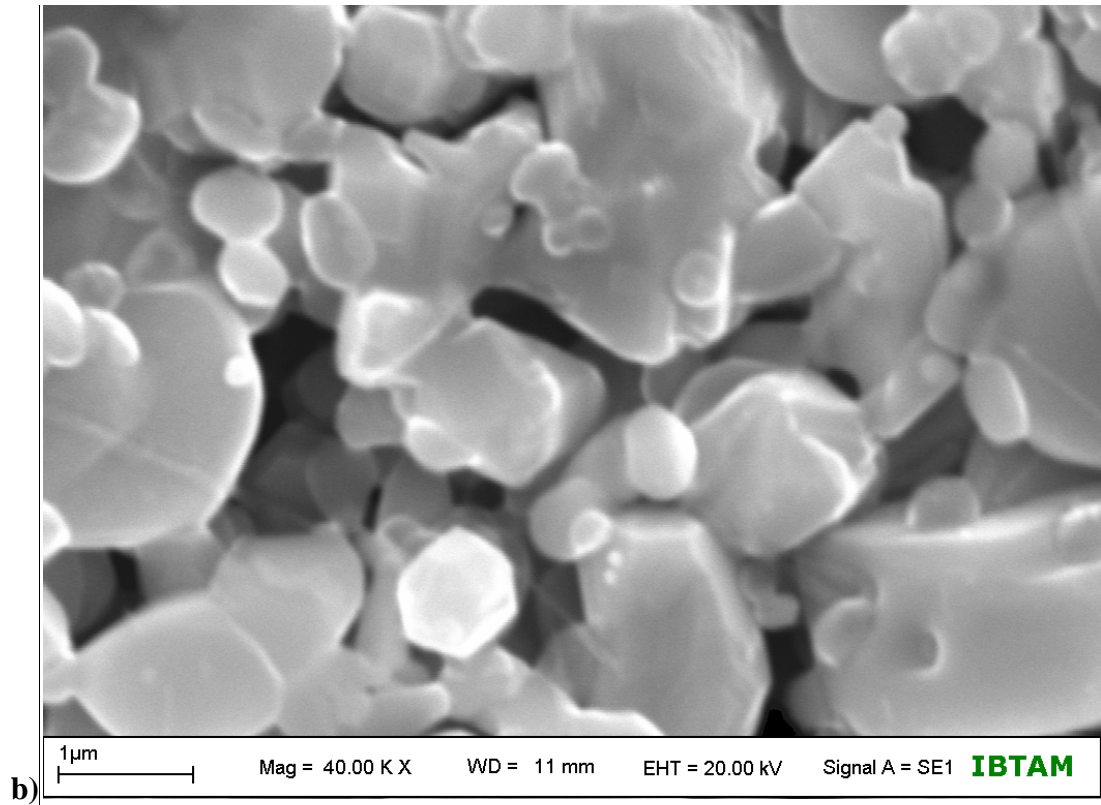


Şekil 3.7.  $\text{Ca}_2\text{Sb}_1\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme

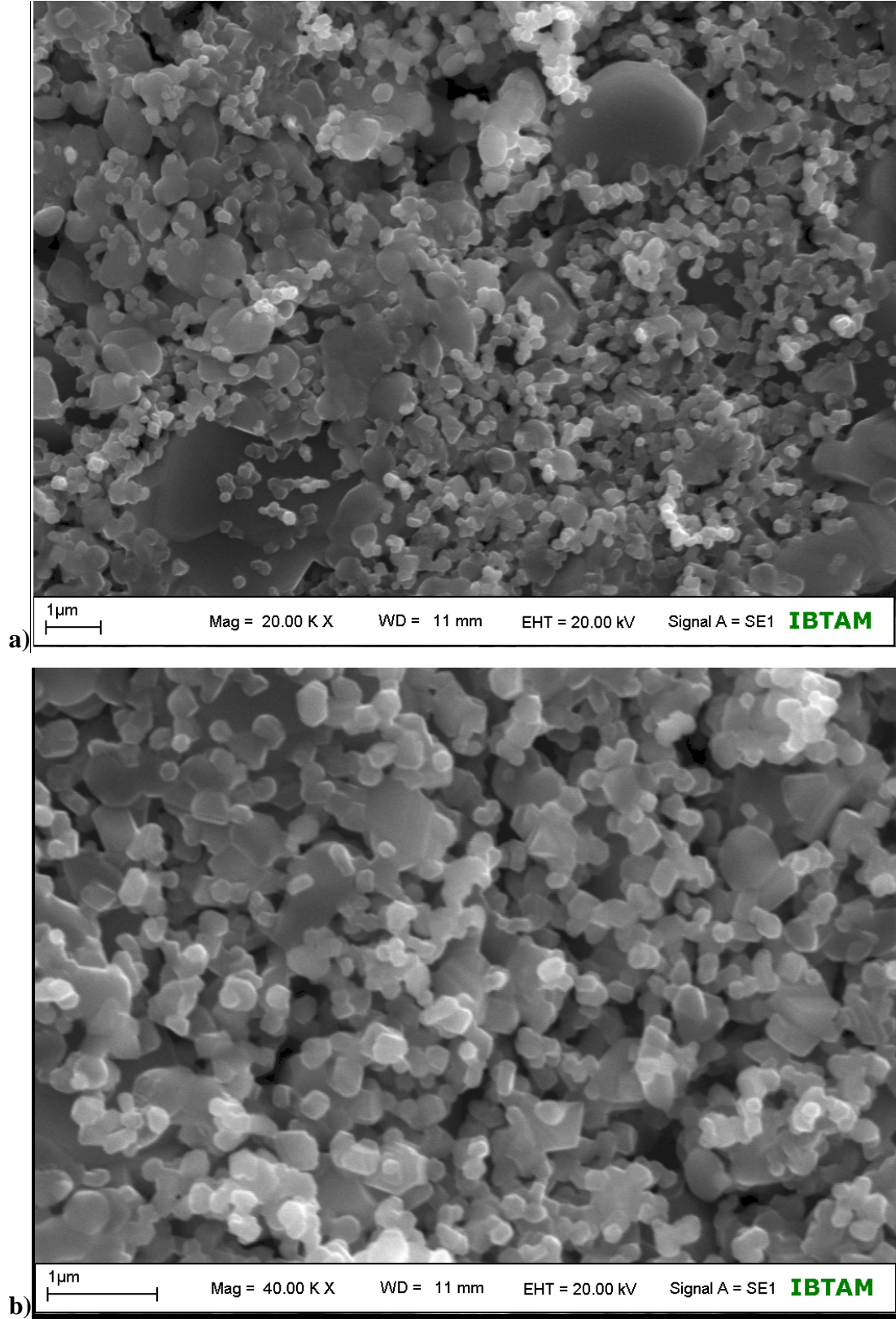
Şekil 3.4' de katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ' a ait olan SEM fotoğrafları görülmektedir. Üretilen bu örneğin büyük tanecikli yapıdan oluştuğu belirlenmiştir. Ortalama tanecik boyutu  $5\mu\text{m}$  civarındadır. Sb katkılılaması yapıldığında tanecik boyutlarının küçüldüğü görülmüştür, şekil 3.5-3.7. Ortalama olarak  $x=0.5$  katkılı örnekteki tanecik boyutu  $0.45\mu\text{m}$ ,  $x=0.75$  katkılı örnekte tanecik boyutu  $0.25\mu\text{m}$  ve  $x=1$  katkılı örnekte tanecik boyutu  $0.12\mu\text{m}$  civarındadır. Bu durum  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine katkılanan Sb' nin tanecik ara yüzeyine girerek mikro yapıyı deforme ettiğini ve dolayısı ile tanecik boyutunda azalmaya neden olduğunu ortaya koymaktadır.

$\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu üretilen malzemelerinden elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 3.8-3.10'de verilmiştir.

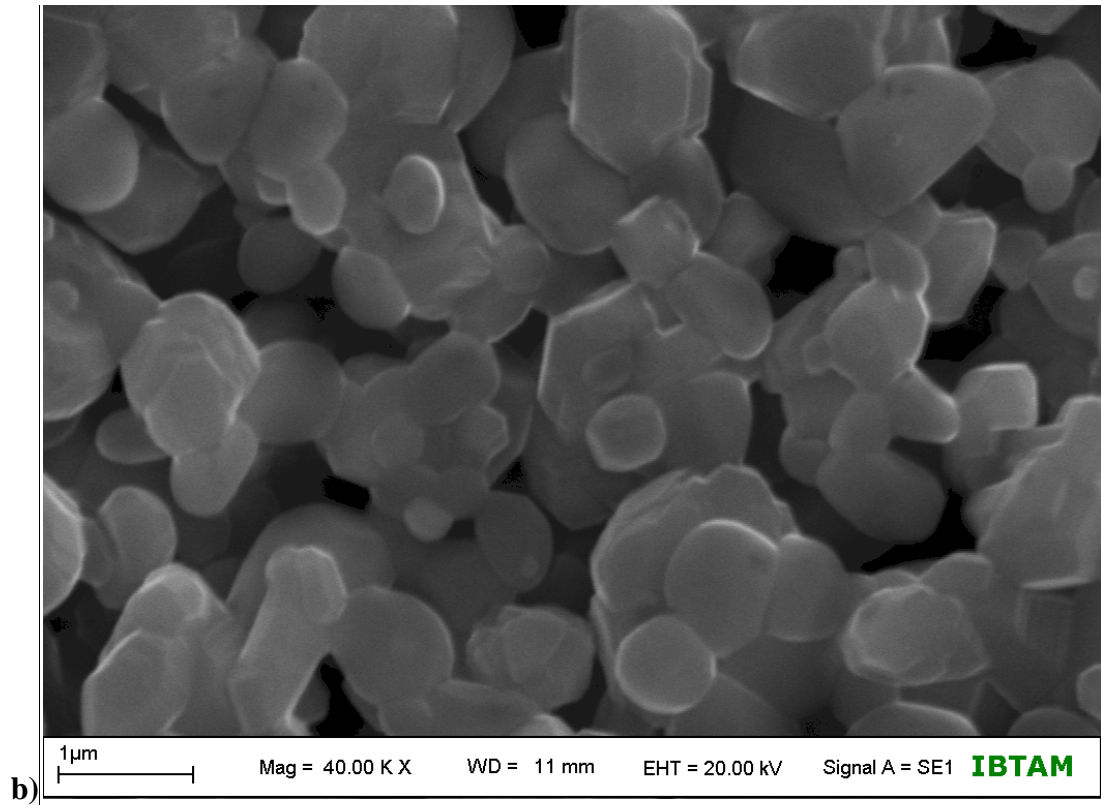
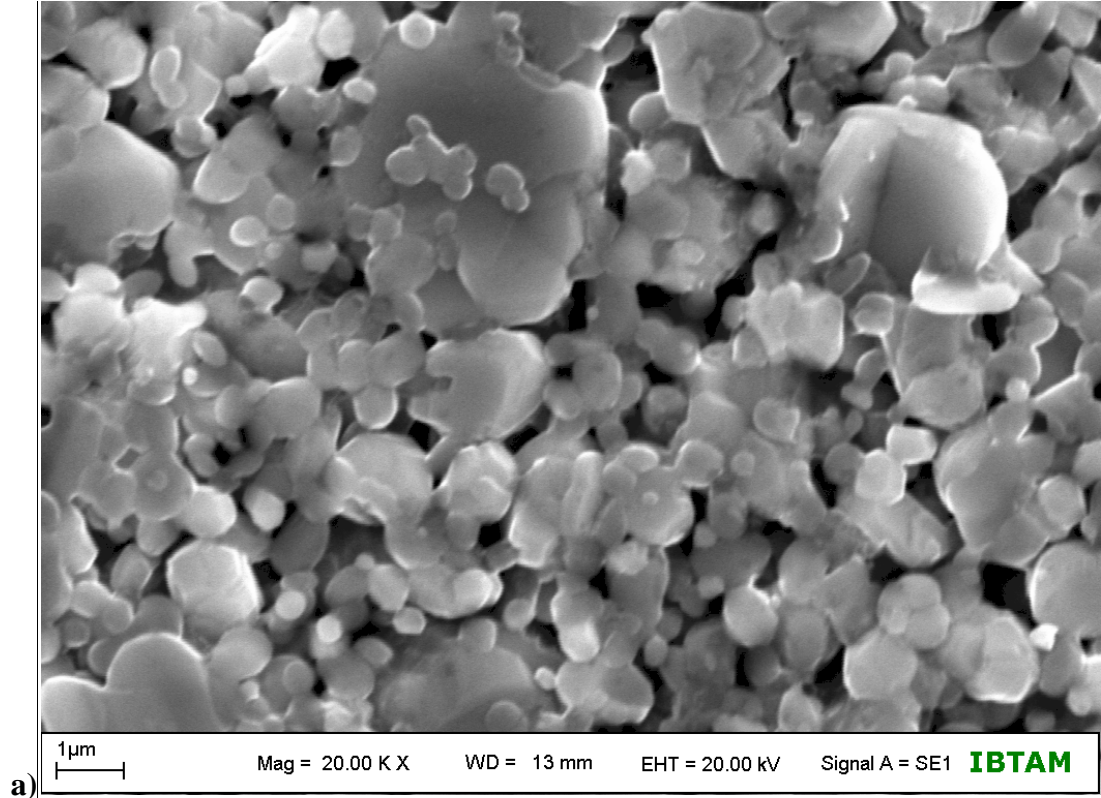




Şekil 3.8.  $\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme



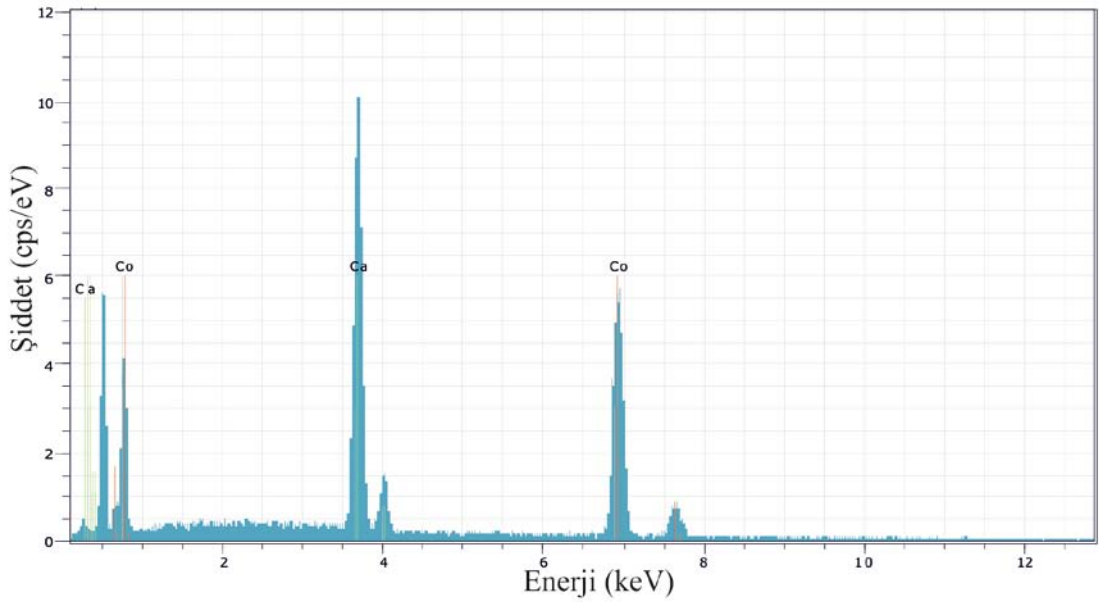
Şekil 3.9.  $\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme



Şekil 3.10.  $\text{Ca}_2\text{B}_1\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları a) 20.000, b) 40.000 büyütme

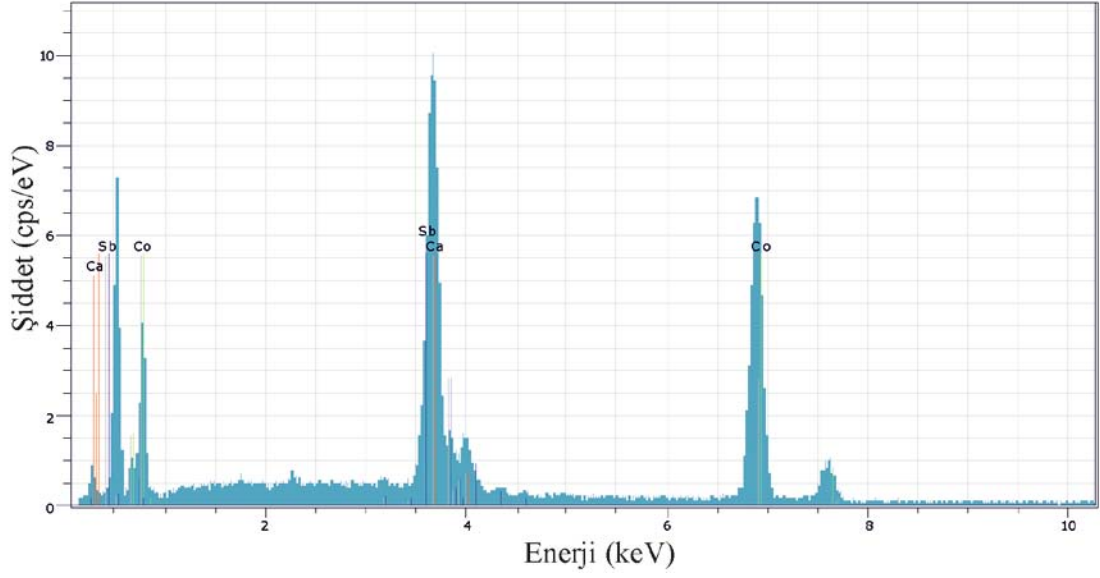
Şekil 3.8-3.10' daki B katkılı  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine ait SEM fotoğrafları verilmektedir. Sb-katkılamasında olduğu gibi B-katkılamasında da yapıdaki taneciklerin küçüldüğü belirlenmiştir. Aynı zamanda gözeneklilik miktarı da katkılama ile artmıştır. Ortalama olarak  $x=0.5$  katkılı örnekteki tanecik boyutu  $1.5 \mu\text{m}$ ,  $x=0.75$  katkılı örnekte tanecik boyutu  $0.5 \mu\text{m}$  ve  $x=1$  katkılı örnekte tanecik boyutu  $1 \mu\text{m}$  büyüklüğünde tanecikler elde edilmiştir. Sb katkılı  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde olduğu gibi B' da direk katkı yapıldığı nokta yerine büyük ihtimalle tanecik ara yüzeyine dahil olmuş ve böylece yapıyı deforme etmiştir.

Katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneği başta olmak üzere Sb ve B katkılı örneklerin EDX analizleri Şekil 3.11-3.17'de verilmiştir.



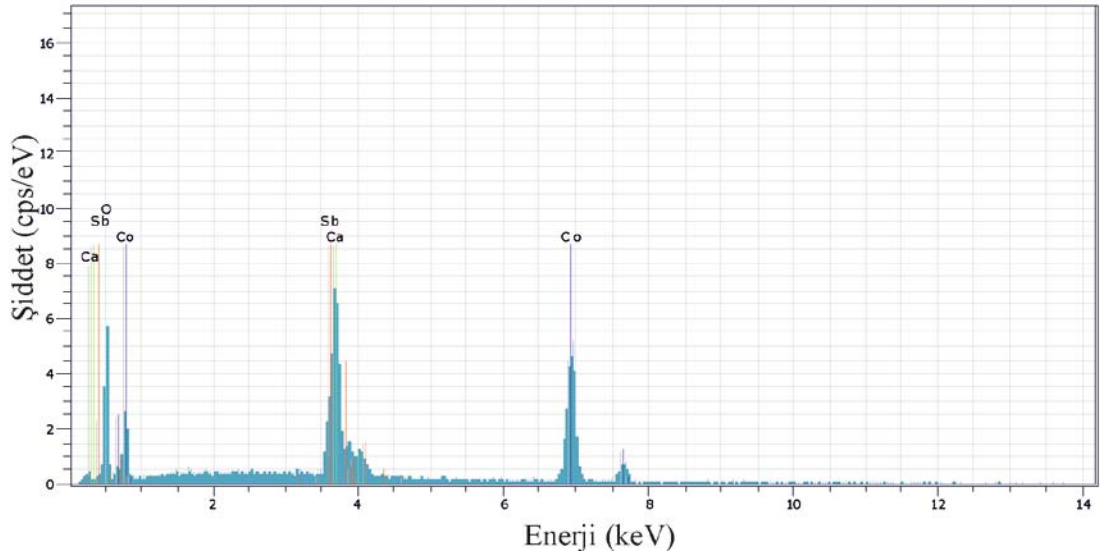
Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	44.61	0.9
Kobalt (Co)	55.39	1.5

Şekil 3.11. Katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.



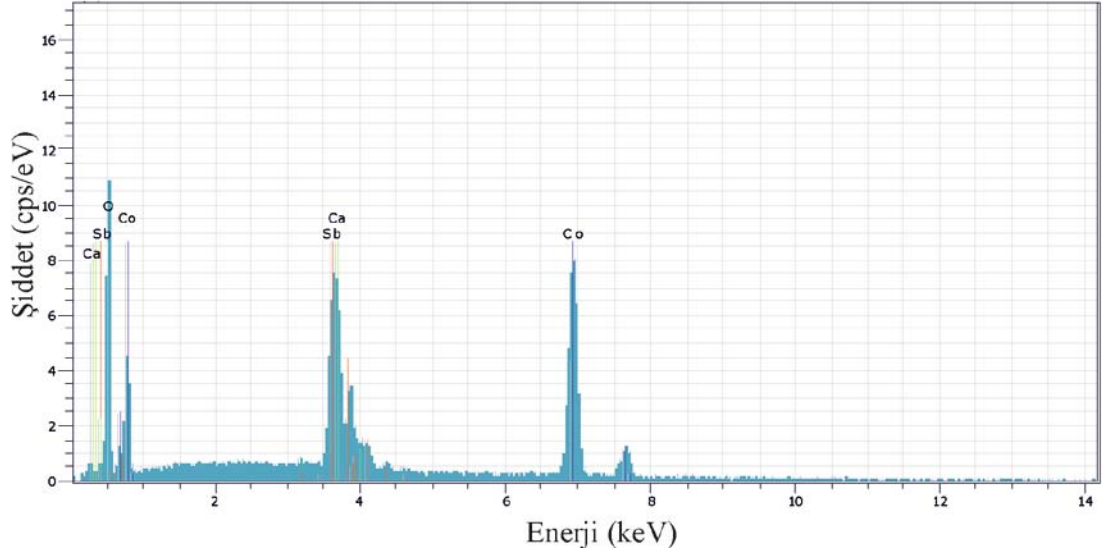
Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	27.57	0.5
Kobalt (Co)	62.46	1.6
Antimon (Sb)	9.97	0.6

Şekil 3.12.  $\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.



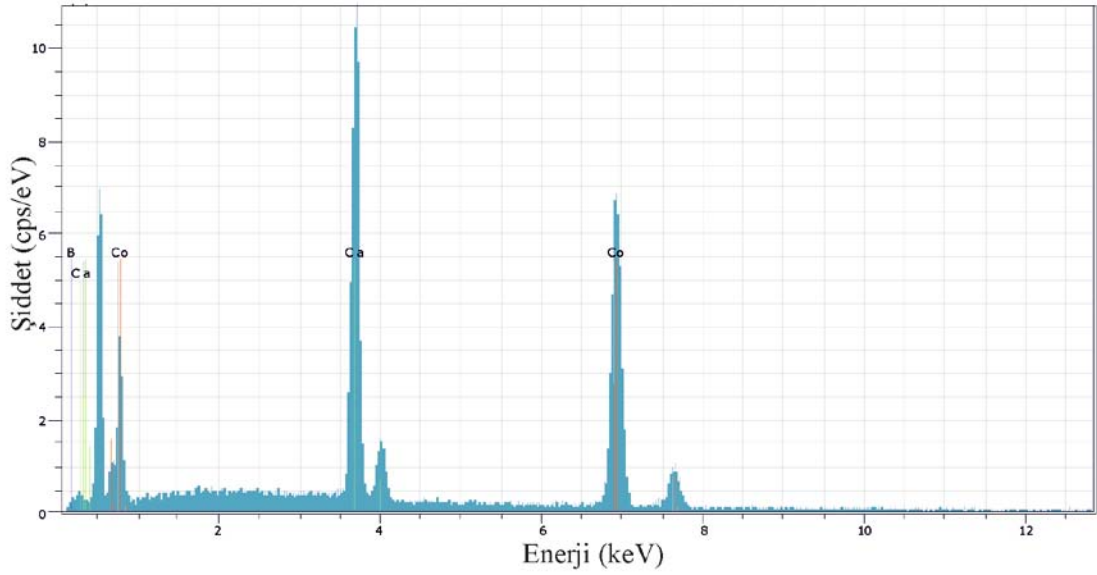
Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	35.06	0.6
Kobalt (Co)	57.38	1.3
Antimon (Sb)	11.59	0.5

Şekil 3.13.  $\text{Ca}_{2.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.



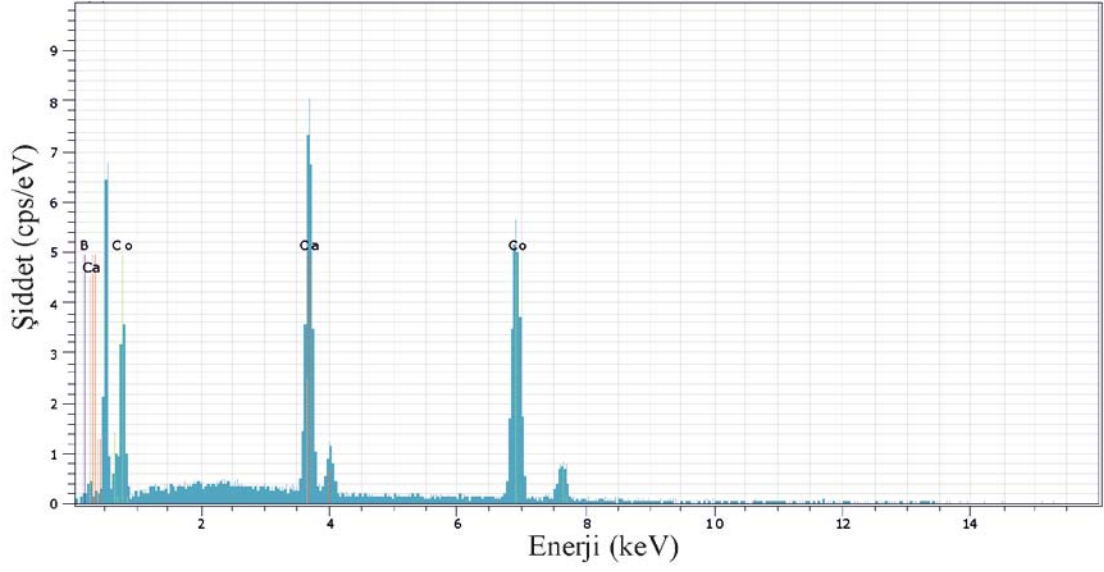
Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	37.80	0.3
Kobalt (Co)	58.44	1.2
Antimon (Sb)	14.22	0.7

Şekil 3.14.  $\text{Ca}_2\text{Sb}_1\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.



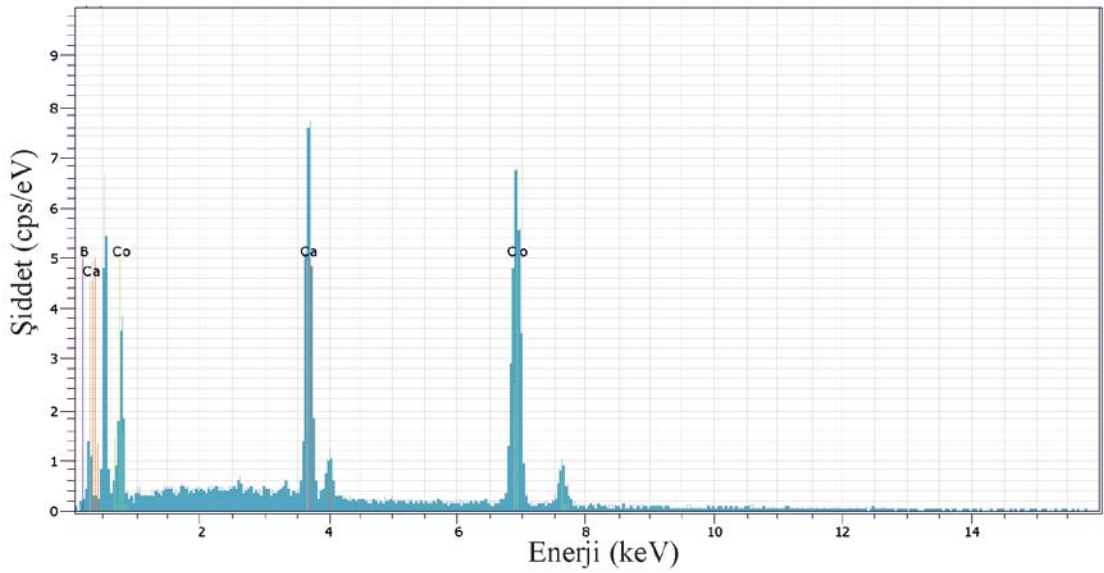
Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	33.96	0.8
Kobalt (Co)	49.27	1.5
Bor (B)	16.77	1

Şekil 3.15.  $\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.



Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	30.38	0.7
Kobalt (Co)	50.01	1.6
Bor (B)	19.61	1.3

Şekil 3.16.  $\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.



Element	Atomik (%)	Hata (%)
Kalsiyum (Ca)	25.85	0.6
Kobalt (Co)	52.02	1.6
Bor (B)	22.13	1.3

Şekil 3.17.  $\text{Ca}_2\text{B}_1\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin EDX verileri.

Yapılan tüm analizler genel EDX analizleri olup alınan ölçümlerde atomik yüzdelere ile bunların hata payları ilgili tablolarda verilmiştir. İlk örneğimiz katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin yapısında Ca ve Co elementlerinin pikleri dışında başka bir elemente ait pik gözlenmemiştir. Sisteme Sb ve B katkılanması yapıldığında Sb ve B elementlerine ait piklere de rastlanmıştır. Sb konsantrasyonunu arttırdıkça Sb ve B' nin atomik yüzdesi de artmıştır. Bu durum XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir

### 3.3 Termoelektrik ( $\rho$ -T, $\kappa$ -T, ST ve ZT Katsayısı) Ölçümler

Üretilen örneklerin termoelektrik verimlilikleri ZT katsayısının ( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ ) büyüklüğüne bağlı olarak belirlenebilmektedir. İyi bir termoelektrik malzeme için ZT katsayısının minimum 1 düzeyinde olması beklenir. ZT katsayısı Seebeck Katsayısı (S), özdirenç ( $\rho$ ), termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) ve sıcaklığa bağlı bir parametredir. Ürettiğimiz örneklerin sıcaklığa bağlı olarak S-T,  $\rho$ -T,  $\kappa$ -T ve ZT katsayıları ölçümleri aşağıda verilmiştir. Düşük sıcaklık (5-300 K) bölgesinde S-T,  $\rho$ -T,  $\kappa$ -T ve ZT katsayıları, yüksek sıcaklık (300-1000 K) bölgesinde ise S-T,  $\rho$ -T ve  $(S^2/\rho)$ -T (güç faktörü) ölçümleri yapılmıştır.

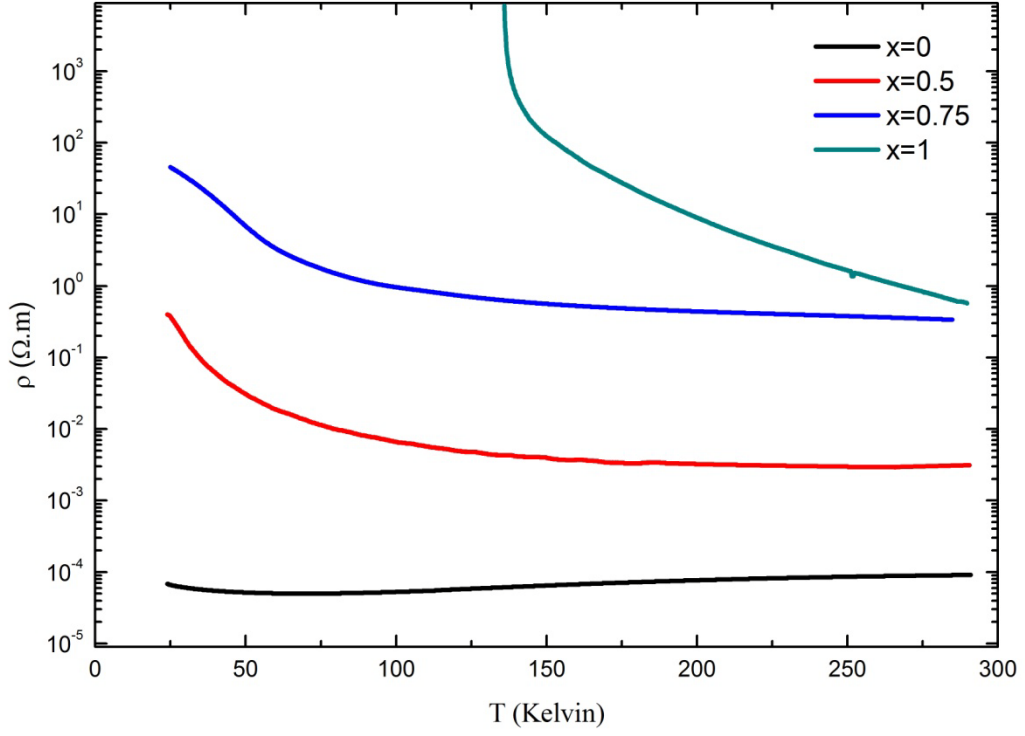
#### 3.3.1 Düşük Sıcaklık (5-300K) Ölçümleri

Yapılan termoelektrik ölçümlerde ilk olarak 5-300 K sıcaklık aralığında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu bütün malzemelerin S-T,  $\rho$ -T,  $\kappa$ -T ve ZT katsayıları ölçümleri yapılmıştır.

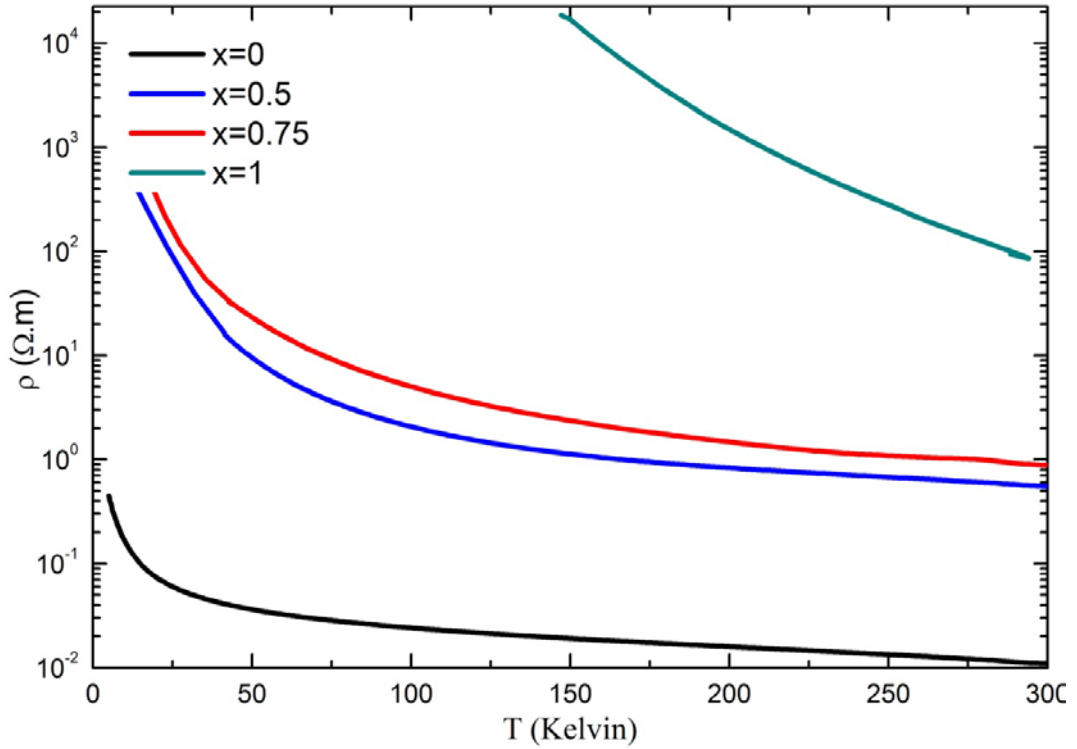
##### 3.3.1.1 Özdirenç ( $\rho$ -T) Ölçüm Sonuçları

Üretilen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5-300 K sıcaklık aralığında iki kontak ve dört kontak yöntemleri ile özdirenç sıcaklığa bağıllığı ( $\rho$ -T) şekil 3.18-3.19' da verilmiştir.





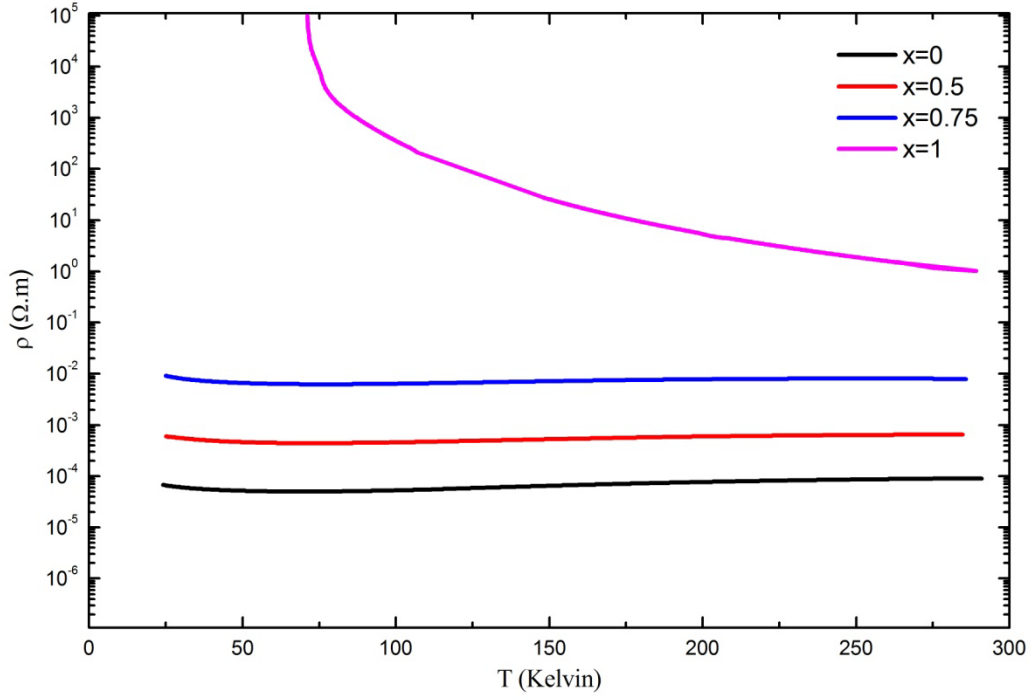
**Şekil 3.18.** Dört kontak yöntemi ile  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin  $\rho$ -T grafiği.



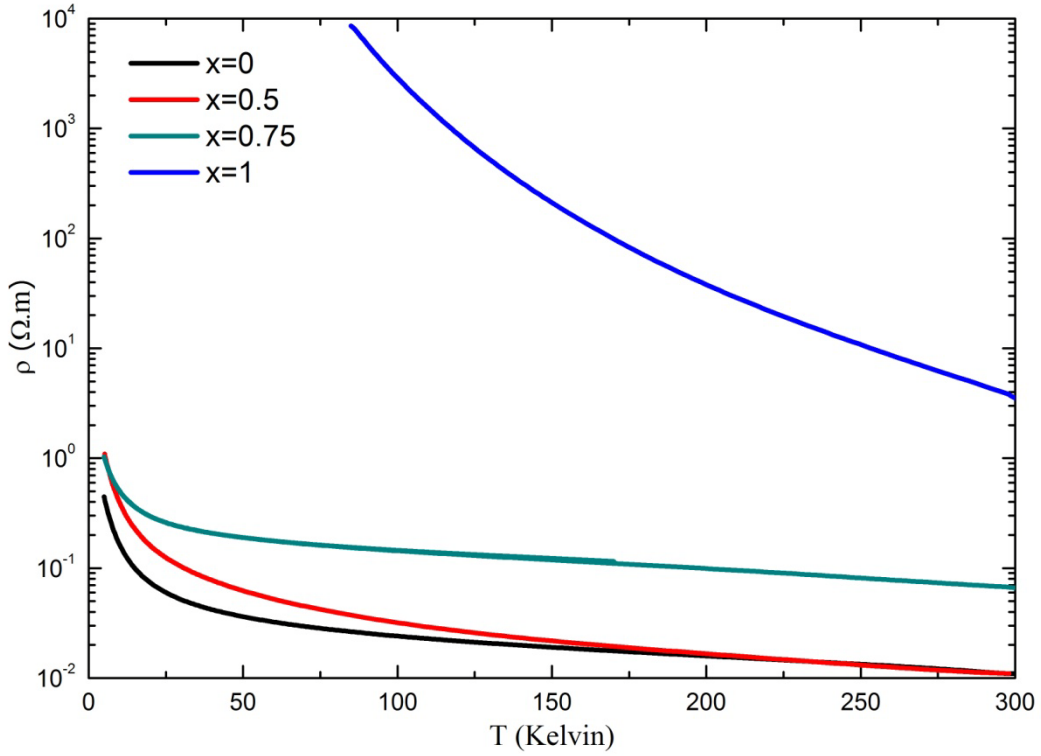
**Şekil 3.19.** İki kontak yöntemi ile  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin  $\rho$ -T grafiği.

Şekil 3.18’de dört kontak yöntemi ile elde edilen  $\rho$ -T incelendiği zaman katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin 75-300 K sıcaklık aralığında metalik ve 5-75 K sıcaklık aralığında ise yarıiletken özellik göstermiştir. 75-300 K sıcaklık aralığında yapı içerisindeki  $\text{Co}^{+3}$  iyonlarının sıcaklığın azalması ile birlikte yapıya elektron vererek  $\text{Co}^{+4}$  haline geçmesinden kaynaklandığı düşünmekteyiz. Şekil 3.20’ de iki kontak yöntemi ile yapılan ölçümlerde  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneği 5-300K sıcaklık aralığında yarıiletken özellik sergilemiştir.

Katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’ un düşük özdirenç yapısına sahip olduğu görülmektedir. Yapıya Sb katkılanması ile sistemin özdirenç değerinde artış meydana gelmiştir.  $x=1$  katkılamasında özdirenç değerinin çok yüksek seviyelere çıktığı görülmüştür. Bu nedenden dolayı, 5-150 K sıcaklık aralığında özdirenç ölçümü yapılamamıştır. Sb- katkılamasının XRD analizleri göz önüne alındığında katkılamalara bağlı olarak yeni fazlar ortaya çıkmış ve mikroyapısal özelliklerin değiştiği görülmüştü. Katkılama ile tanecikler arası zayıf bağlantı kurulmuştur. Aynı zamanda tanecik büyüklüğü azalmış ve gözeneklilik miktarı da artmıştır. Mikroyapı analizlerinde belirtildiği gibi Sb’ nin de tanecik ara yüzeyinde bulunduğu düşünülmektedir. Bu durumların hepsi taşıyıcı mobilitesini azaltmış ve yarıiletken-yalıtkan geçişine sebep olmuştur. Bu sonuçlara bağlı olarak yapıdaki bu değişim özdirenç değerlerinde etkisini artış olarak göstermiştir.



**Şekil 3.20.** Dört kontak yöntemi ile  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin  $\rho$ -T grafiği.



**Şekil 3.21.** İki kontak yöntemi ile  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin  $\rho$ -T grafiği.

Şekil 3.20 ve 3.21’de dört kontak ve iki kontak yöntemi ile yapılan öz direnç ölçümleri incelendiği zaman düşük öz direnç yapısına sahip  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesine katkılanan B elementinin öz dirençte meydana getirdiği değişiklik görülmektedir.

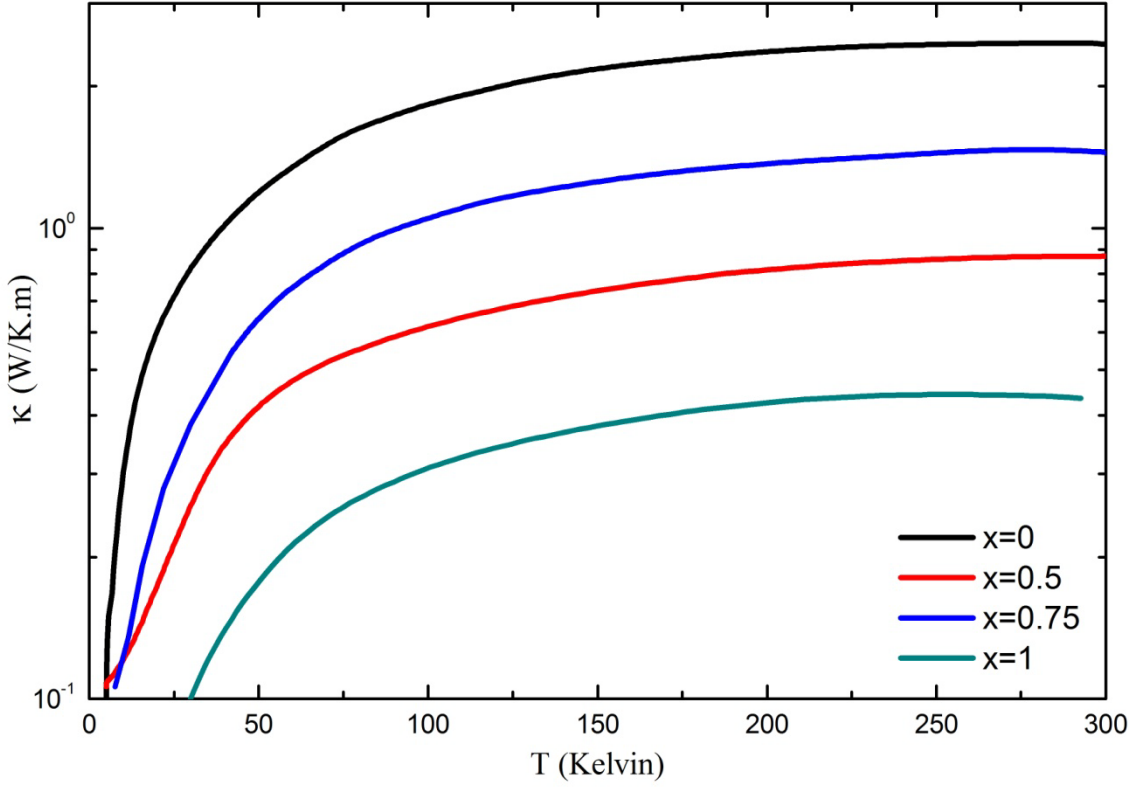
Şekil 3.21’de iki kontak yöntemi ile yapılan ölçüm sonucunda  $x=0.5$  B katkılmasının 250-300K sıcaklık aralığında malzemenin öz direncini çok az miktarda da olsa düşürdüğü 5-225K aralığında ise malzemenin öz direncini diğer seviyelerdeki katkılamalara göre bir miktar yükselttiği görülmüştür. Şekil 3.20’ de dört kontak yöntemi ile yapılan öz direnç ölçümlerinde katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  gibi  $x=0.5$  ve 0.75 oranlarındaki B katkılı örnekler 75-300K arası metalik, 5-75K sıcaklık aralığında yarıiletken özellik göstermiştir.

B’ nin genel olarak yüksek elektriksel dirence sahip olması yapılan katkılamaya bağlı olarak öz direncin artmasına sebep olmuştur.  $x=0.5$ -B katkılamasından büyük katkılamalarda kristal yapı bozularak farklı fazların oluştuğu XRD analizlerinden bilinmektedir. SEM analizlerinde yapılan katkılamaya bağlı olarak yüzey deformasyonu ve tanecikler arası bağlantının azalması direncin artmasında temel etken olarak düşünülmüştür.

Genel olarak katkılama miktarına bağlı olarak öz direnç sıcaklık değişimi yarıiletken türü bir davranış sergilemiştir.

### 3.3.1.2 Termal İletkenlik Katsayısı ( $\kappa$ -T) Ölçüm Sonuçları

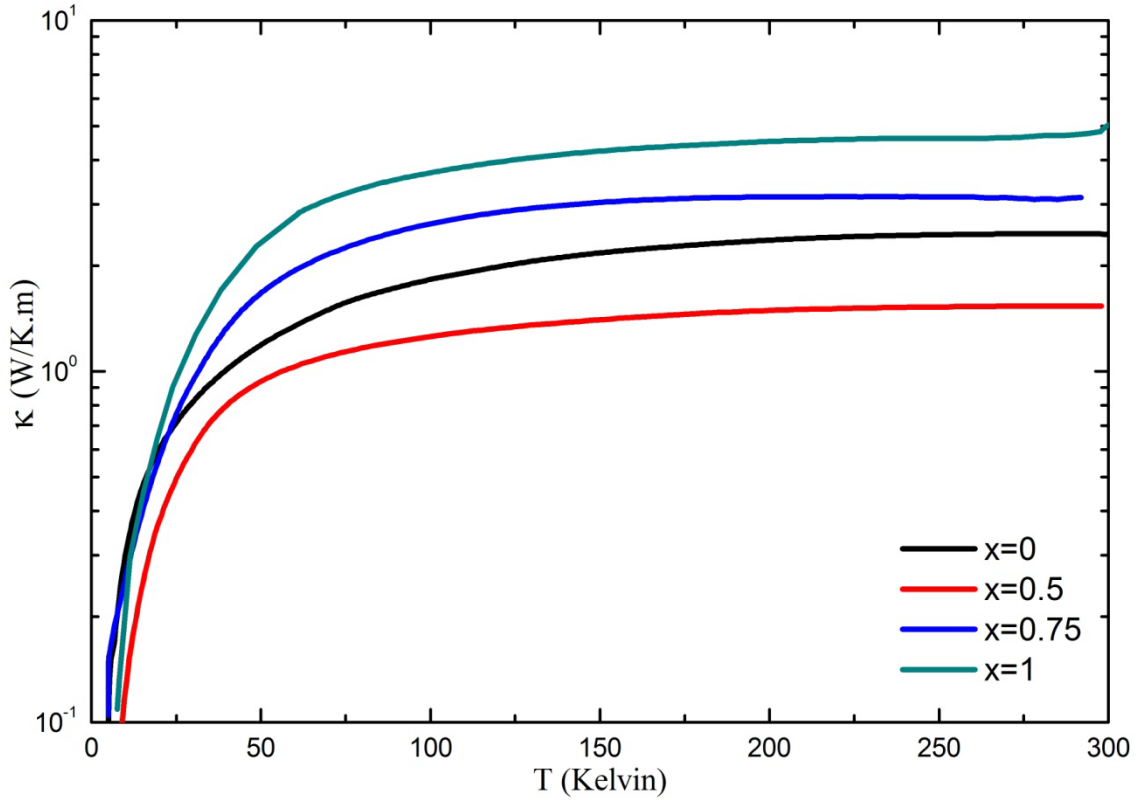
Üretilen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu malzemelerin 5-300 K sıcaklık aralığında iki kontak yöntemi ile termal iletkenlik sonuçları 3.22 ve 3.23’ de verilmiştir.



**Şekil 3.22.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin  $\kappa$ -T grafiği.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin Sb katkılı örneklere oranla daha büyük termal iletkenlik katsayısına sahip olduğu bulunmuştur. Sb elementinin atomik kütlesi ( $M_A= 121,757$  akb) göz önüne alındığında bu elementinin oluşturduğu  $\text{Ca}_3\text{Sb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  ve  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  fazları ile termal titreşimleri azaltarak termal iletkenlik katsayısının düşürülmesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlardan Sb katkı miktarına bağlı olarak termal iletkenlik katsayısının buna doğru orantılı olarak değişmesi beklenir. Fakat  $x=0.5$  katkılmasının  $x=0.75$  katkılmasına göre daha yüksek termal iletkenlik katsayısı elde edilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiği zaman  $x=0.75$  katkılmasının 4 ayrı fazdan oluştuğu gözlenmektedir. Yapıda oluşan bu farklı fazlar malzemede karmaşık bir yapı oluşturması etkisini termal iletkenlik üzerinde göstermiştir.  $x=1$  katkılmasında ise Sb elementinin yapı içerisindeki artışı ile malzeme üzerinde en düşük termal iletkenlik katsayısına ulaşılmıştır.

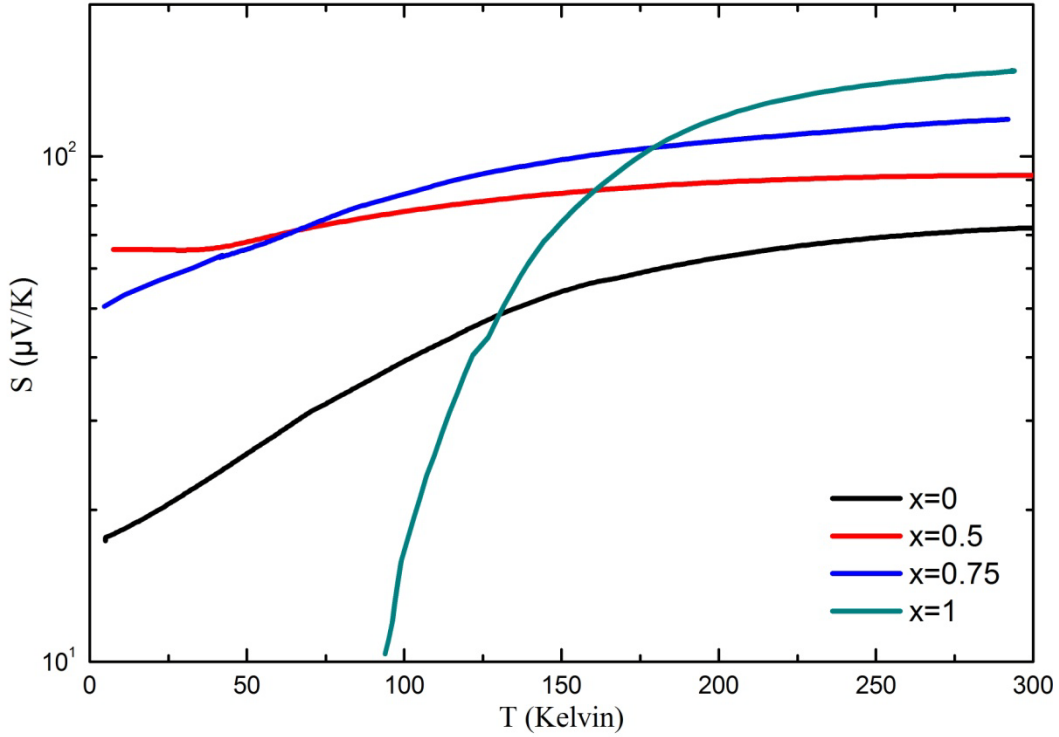


**Şekil 3.23.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin  $\kappa$ -T grafiği.

Şekil 3.23 incelendiğinde katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine B katkılanması yapıldığında  $x=0.5$  katkılanması için termal iletkenlik katsayısının azaldığı,  $x=0.75$  ve 1 katkılanmalarında ise termal iletkenlik katsayısında artış sağlandığı görülmüştür. XRD analizlerinde  $x=0.5$  katkılanmasında B elementinin yapıya girmesi ile yapıda çok büyük bir değişiklik meydana gelmediği görülmüştür. Bu da termal iletkenlik üzerinde etkisini düşüş olarak göstermiştir.  $x=0.75$  ve 1 katkılanmalarında yapının neredeyse tamamıyla değiştiği ve SEM analizlerinden küçük boyutlu tanecik miktarında ve gözeneklilik seviyesinde artış göz önünde bulundurulduğunda tanecikler arası termal etkileşimin artışı termal iletkenlik katsayısı üzerinde etkisini artış olarak göstermiştir.  $x=1$  katkılanmasında yüksek direnç nedeniyle 5-60 K sıcaklık aralığında örneklerden ölçüm alınamamıştır.

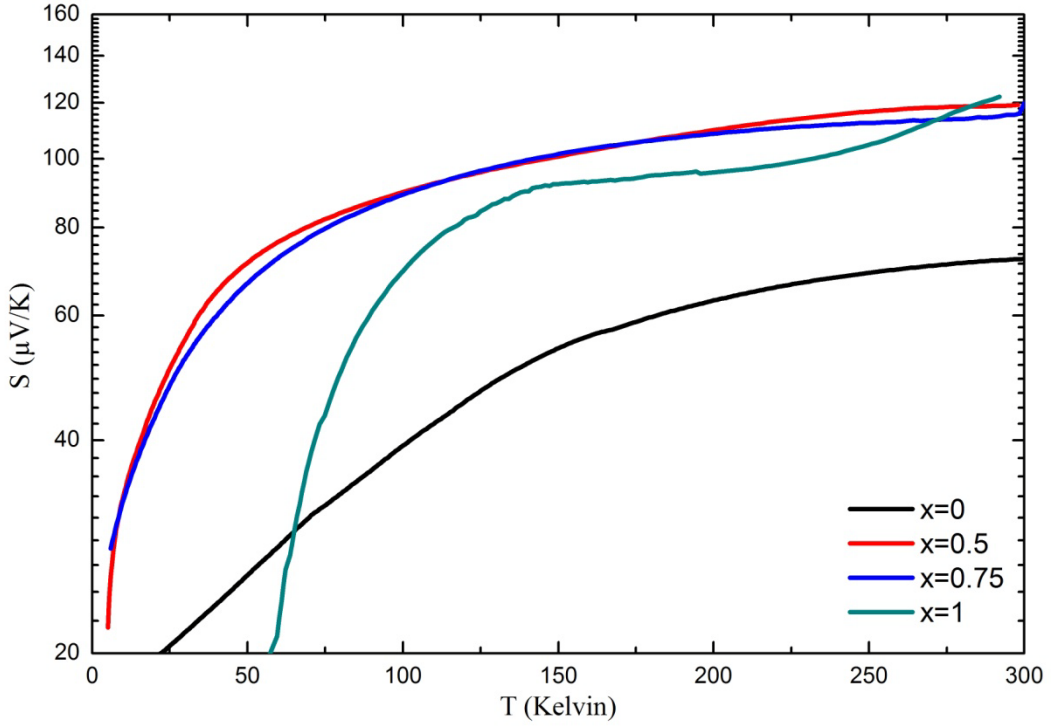
### 3.3.1.3 Seebeck Katsayısı (S-T) Ölçüm Sonuçları

Üretilen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5-300 K sıcaklık aralığında iki kontak yöntemi ile Seebeck katsayısı ölçüm sonuçları Şekil 3.24 ve 3.25’ de verilmiştir.



**Şekil 3.24.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin S-T grafiği.

Şekil 3.24' de Sb-katkılı örneklerin Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Sb elementinin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine katılanması ile Seebeck katsayısında artış elde edildiği görülmüştür. 5-300 K sıcaklık aralığında Seebeck katsayısı değerinin pozitif olarak elde edilmesi ile üretilen örneklerinde yük taşıyıcılarının boşluk (hole) olduğunu yani örneklerin p-tipi malzeme olduğunu göstermektedir. Sb elementinin 5A grubu olması göz önüne alındığında p-tipi bir malzemeye katıldığı zaman boşluk konsantrasyonunu daha da arttırması ile Seebeck katsayısının düşmesi beklenirken elde edilen sonuçlarda Seebeck katsayısının arttığı görülmüştür.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinde Sb katılması sonucu oluşan safsızlık fazları taşıyıcı konsantrasyonu düşürmüş bunun sonucunda da Seebeck katsayılarında artan katkılama miktarına bağlı olarak bir artış olmuştur.



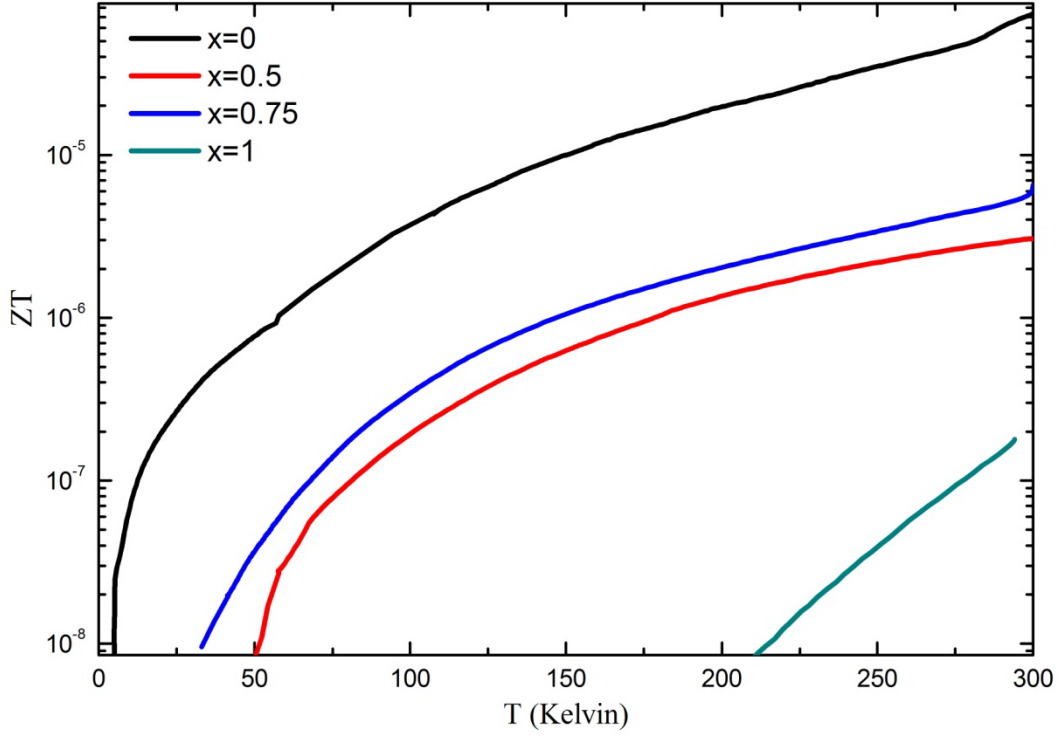
**Şekil 3.25.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin S-T grafiği.

Şekil 3.21’de B-katkılı örneklerin S-T grafikleri verilmiştir. Bütün ölçüm aralığında Seebeck katsayısı pozitif bulunmuştur. Bu durum B-katkılı örneklerin p-tipi iletkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır. B katkılmasına bağlı olarak en yüksek Seebeck katsayısı değerine  $x=0.5$  katkılmasında ulaşılmıştır.  $x=0.75$  katkılmasında ise hemen hemen  $x=0.5$  katkılmasında elde edilen Seebeck katsayısı değerine yakın değerlere ulaşılmıştır. 3A gurubu elementi olan B elementinin yapıya katkılanması ile p-tipi malzeme olan  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin taşıyıcı konsantrasyonun düşürülmesinde etkili olup Seebeck katsayısının artırılmasına sebep olmuştur. En yüksek katkılama miktarı olan  $x=1$  katkılmasında diğer katkılamalara göre daha küçük Seebeck katsayısı ve katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin Seebeck katsayısına göre daha büyük Seebeck katsayısı elde edilmiştir.  $x=1$  katkılmasında yapının tamamen değişmesi göz önüne alındığında bu beklenebilir bir durumdur.

### 3.3.1.4 ZT Katsayısı Ölçüm Sonuçları

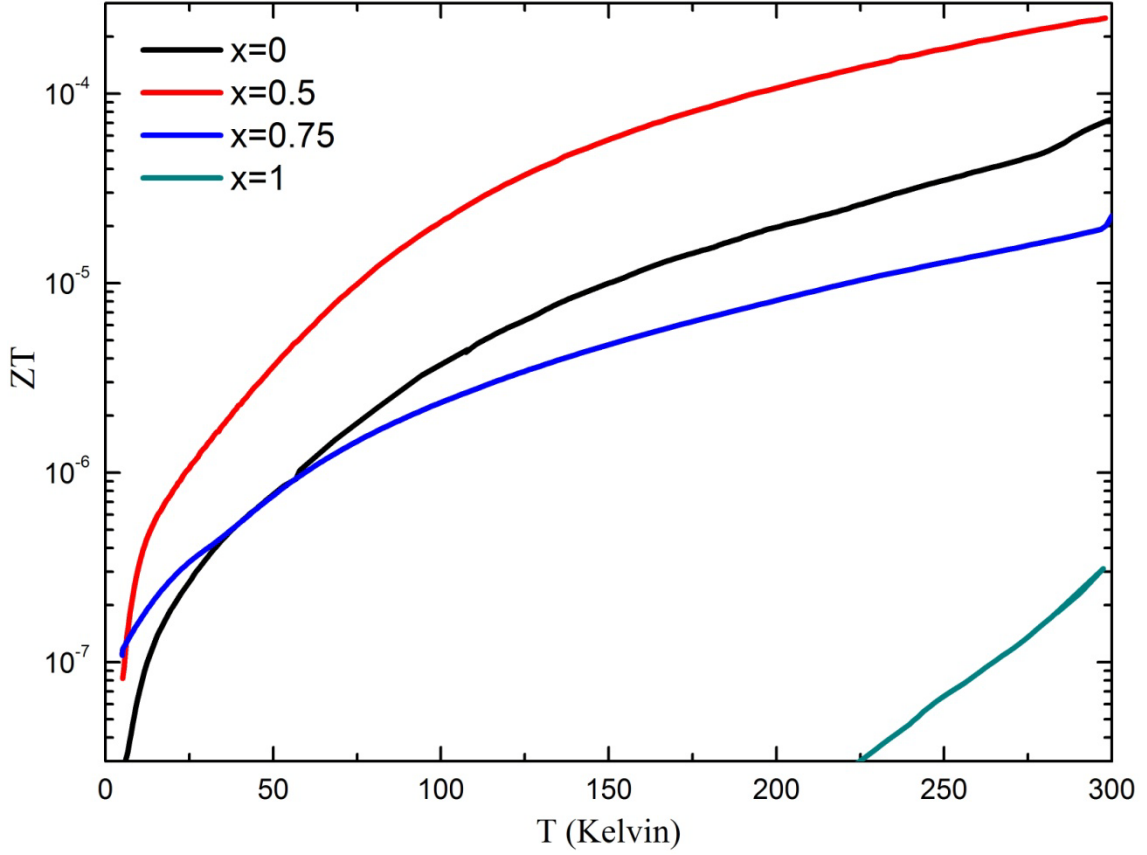
Üretilen  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5-300 K sıcaklık aralığında iki kontak yöntemi ile Seebeck katsayısı ölçüm sonuçları Şekil 3.26-3.27’ de verilmiştir.





**Şekil 3.26.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin ZT-T grafiği.

Şekil 3.26' da, ZT katsayısının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinde sıcaklık azaldıkça ZT katsayısının azaldığı görülmüştür. Sisteme Sb-katkılaması yapıldığında ZT katsayısının büyüklüğünde bir azalma olduğu belirlenmiştir. Özellikle  $x=1$  Sb-katkılı örneklerde bu azalma oldukça şiddetlidir. ZT katsayısının Seebeck katsayısı (S) ile doğru orantılı, Termal iletkenlik katsayısı ( $\kappa$ ) ve özdirenç ( $\rho$ ) ile ters orantılı olduğu göz önünde bulundurulduğu zaman örneklerin Seebeck katsayılarındaki artış ve termal iletkenlik katsayılarındaki düşüş miktarlarının ZT katsayısını olumlu yönde etkilemesi beklenirken Sb elementi katkılaması ile örneklerden elde edilen özdirenç değerlerinin çok yüksek seviyede olması ZT katsayısının düşmesinde etkili olmuştur. Elde edilen bu sonuçlardan Sb' nin bütün katkılama seviyelerinde ZT katsayısını düşürmesi nedeniyle  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin termoelektrik performanslarının katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  termoelektrik örneğine göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



**Şekil 3.27.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin ZT-T grafiği.

Şekil 3.27’de B-katkılı  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminde ZT katsayısının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.  $x=0.5$ -B katkılamaında en yüksek ZT katsayısı değerine ulaşılmıştır.  $x=0.5$  katkılması ile katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin ZT katsayıları karşılaştırıldığı zaman oda sıcaklığında katkısız örnekten yaklaşık 3.5 kat daha büyük ZT katsayısı elde edilmiştir.  $x=0.5$  katkılamaında elde edilen bu sonuç malzemenin öz direcinin diğer malzemelere göre daha düşük olmasından kaynaklanmıştır.  $x=0.75$  ve 1 katkılamalarından elde edilen ZT katsayılarının ana faz  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $x=0.5$  katkılamaına göre daha düşük olması bu katkılamaalarda elde edilen malzemelerin öz direnç değerlerinin yüksek olmasından kaynaklanmıştır. Sonuç olarak  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  polikristal sistemine B elementinin katkılanması ile oda sıcaklığında sadece  $x=0.5$  katkılması ile artış sağlanmıştır.  $x=0.75$ -B katkılamaında ZT katsayısının bir miktar azaldığı görülmüştür. Ancak bu azalma çok büyük değildir. Dolayısı ile  $x=0.75$ -B katkılamaına kadar termoelektrik performansı yüksek malzemeler elde edilebilmektedir.

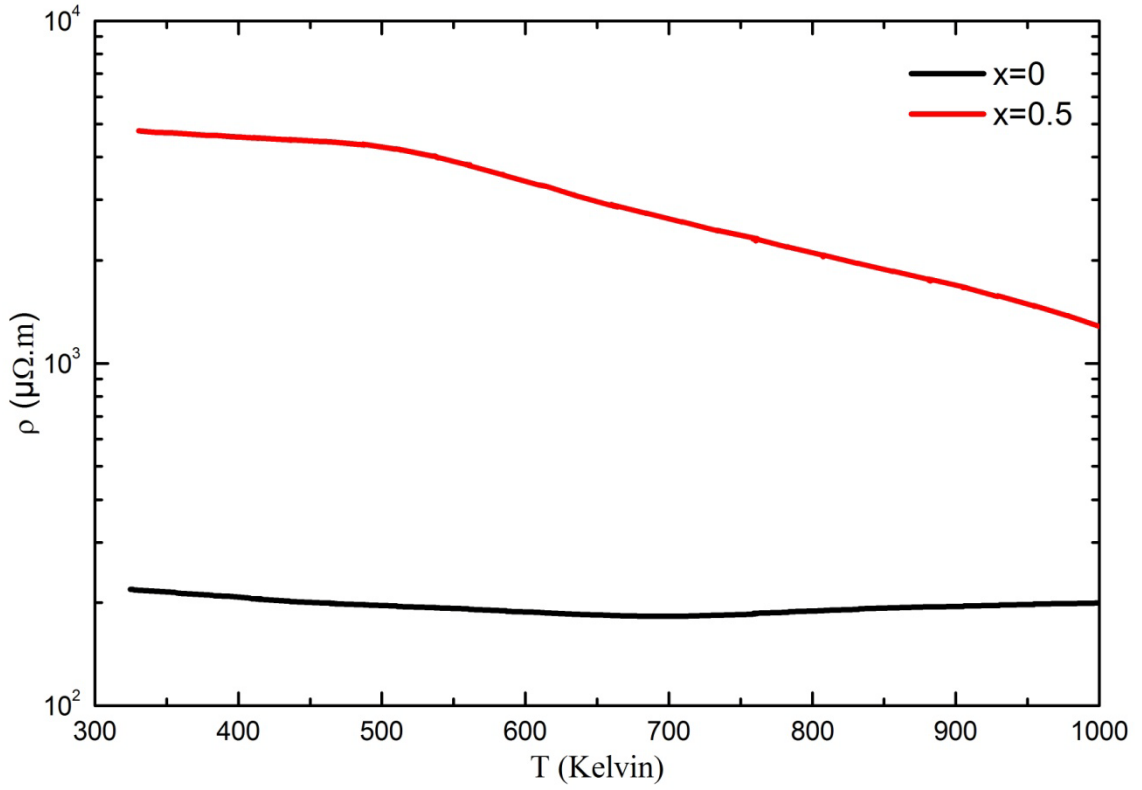
### 3.3.2 Yüksek Sıcaklık (300-1000K) Özdirenç ( $\rho$ -T) Ölçüm Sonuçları

Genel olarak termoelektrik malzemelerin  $\sim 700$  K ve üstü sıcaklıklarda teknolojik olarak kullanıldıkları göz önünde bulundurulduğu zaman, ürettiğimiz  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu bütün örneklerin 300-1000 K sıcaklık aralığında S-T,  $\rho$ -T ve  $S^2/\rho$  (termoelektrik güç faktörü) ölçümleri de yapılmıştır. Malzemelerin termoelektrik performansı hakkında en iyi bilgi ZT katsayısı ile elde edilirken, ZT katsayısının ölçülememesi durumunda performans hakkındaki bilgi termoelektrik güç faktörünün hesaplanmasıyla da elde edilebilir.

Üretilen örneklerin yüksek sıcaklık bölgesindeki ölçümlerinde termal iletkenlik katsayısı ölçümü yapılamadığından için yüksek sıcaklık bölgesindeki termoelektrik performans hakkındaki bilgi termoelektrik güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) ile elde edilmiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine  $x=0.75$  ve 1 Sb katkılması ve  $x=1$  B katkılarında örneklerin yüksek direnç göstermesinden dolayı ölçümler yapılamamıştır.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve 0.5) ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5, 0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin 300-1000K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

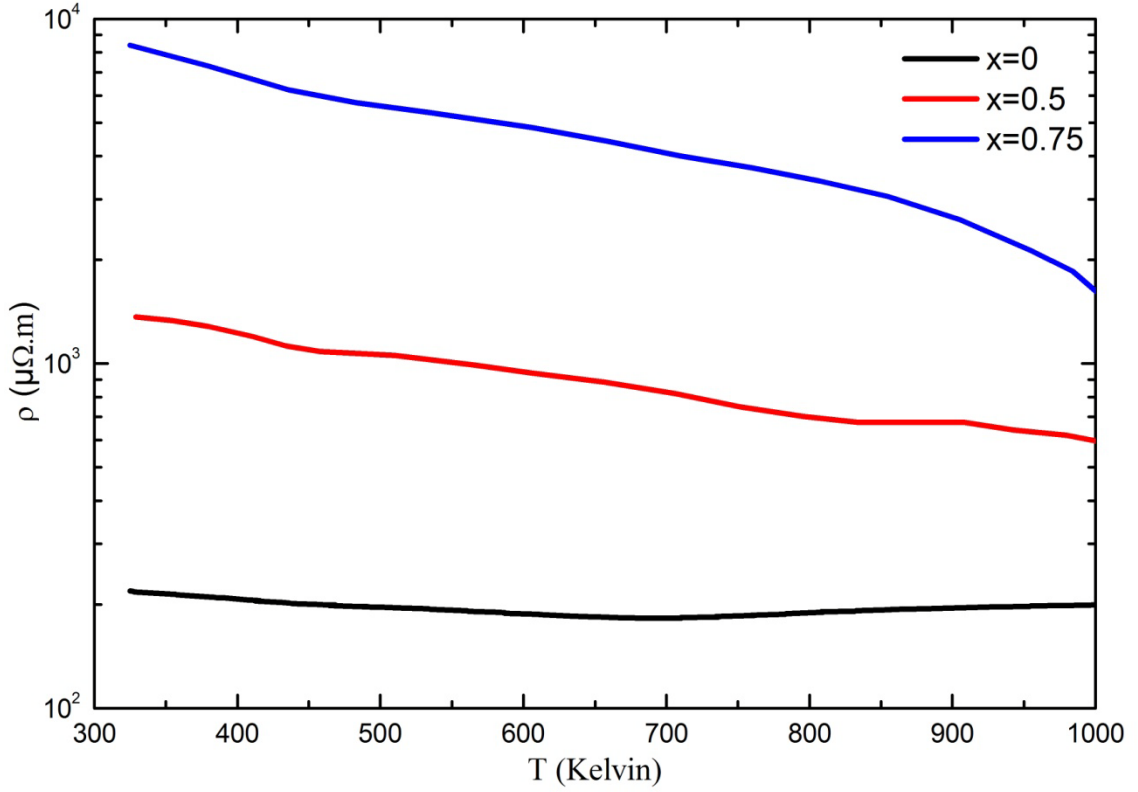
#### 3.3.2.1 Özdirenç ( $\rho$ -T) Ölçüm Sonuçları

Üretilen  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve 0.5) ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5, 0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin 300-1000 K sıcaklık aralığında dört kontak yöntemi ile özdirenç ölçüm sonuçları şekil 3.28 ve 3.29' da verilmiştir.



**Şekil 3.28.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) kompozisyonlu malzemelerin ( $\rho$ - $T$ ) grafiği.

Şekil 3.28’ de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin 300 ile 1000 K arasında özdirencinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine Sb elementinin katkılanması ile yüksek sıcaklık bölgesinde katkısız örneğe göre daha yüksek özdirenç elde edilmiştir. Sb katkılı örneklerin düşük sıcaklık (5-300 K) ölçümleri göz önüne alındığı zaman Sb katkılanmasının taşıyıcı konsantrasyonunu azaltması ve yapıda safsızlık fazlarının ortaya çıkması yüksek sıcaklık bölgesinde de etkisini dirençte artma olarak göstermiştir. Alınan ölçümler ile  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin yarıiletken özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır.

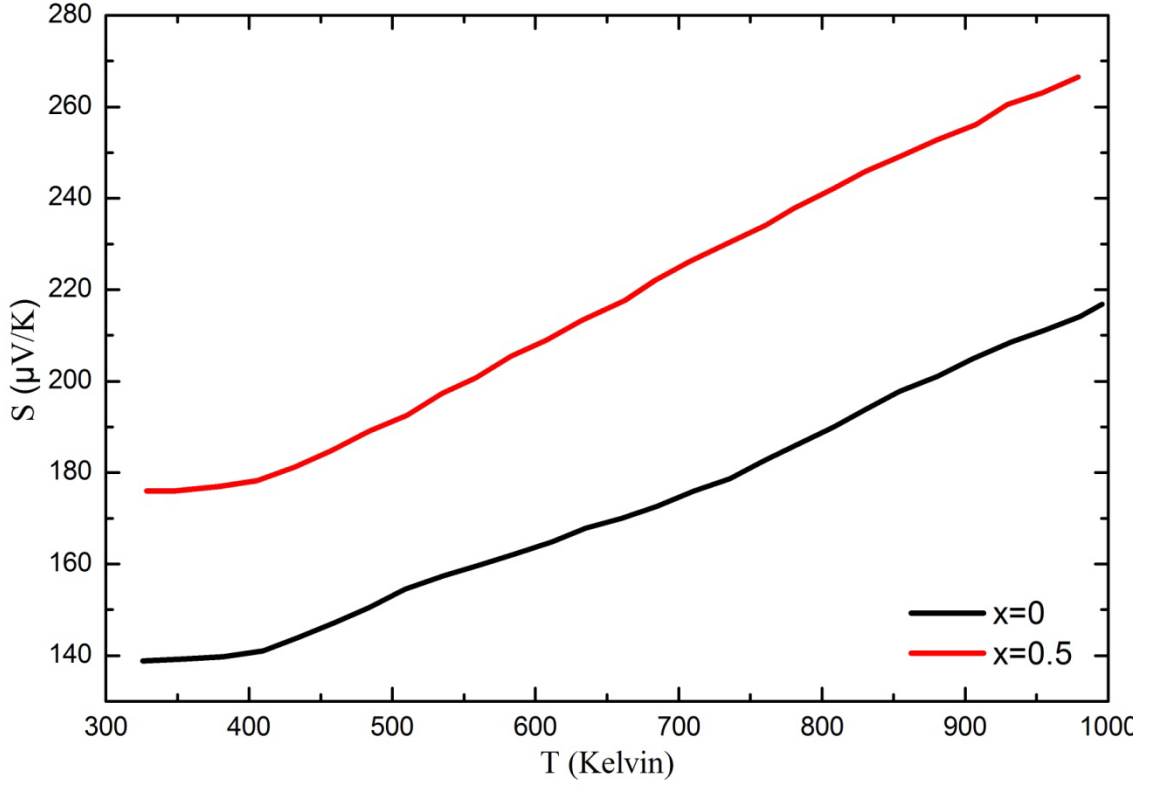


**Şekil 3.29.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5$  ve  $0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin ( $\rho$ -T) grafiği.

Şekil 3.29' da  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin 300 ile 1000 K arasında öz direncinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine B elementinin katılması ile yüksek sıcaklık bölgesinde katkısız örneğe göre daha yüksek öz direnç elde edilmiştir. B katkılı örneklerin düşük sıcaklık (5-300 K) ölçümleri göz önüne alındığı zaman B katkılmasının taşıyıcı konsantrasyonunu azaltması ve yapıda safsızlık fazlarının ortaya çıkması yüksek sıcaklık bölgesinde de etkisini dirençte artma olarak göstermiştir. Alınan ölçüm sonuçları  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.5}\text{B}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{2.25}\text{B}_{0.75}\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin yarıiletken özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır.

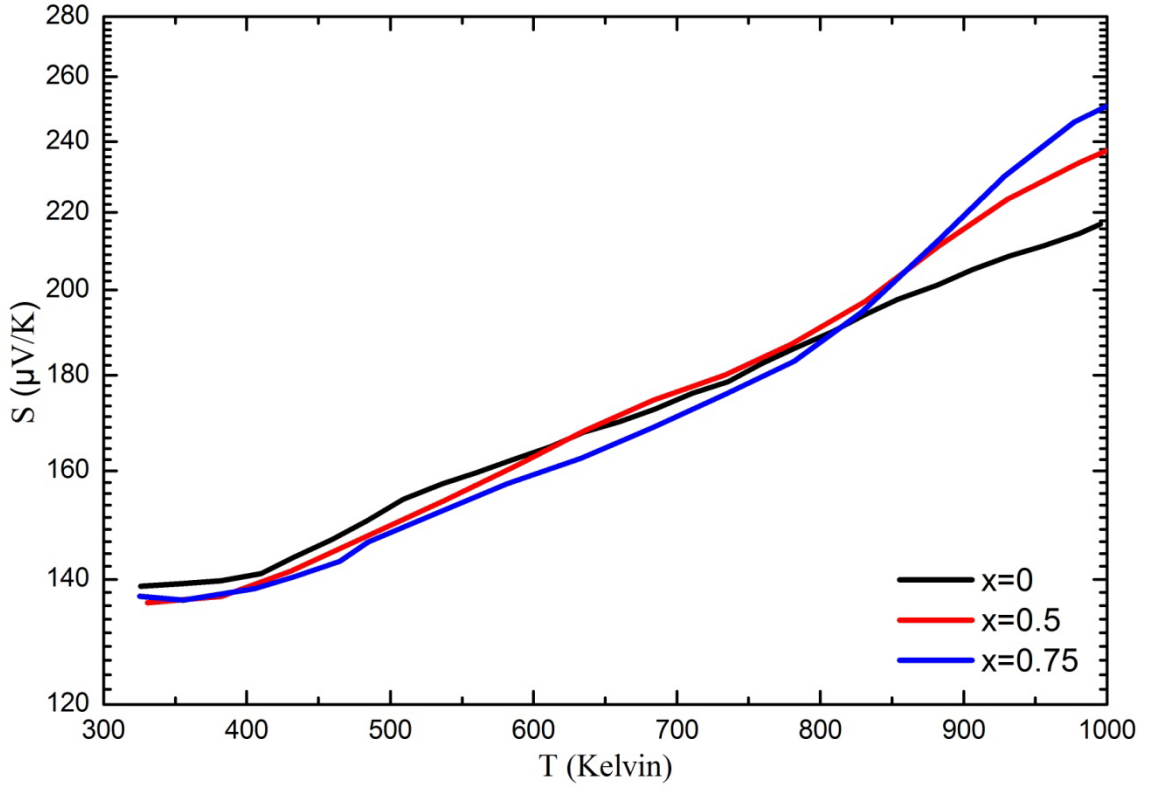
### 3.3.2.2 Seebeck Katsayısı (S-T) Ölçüm Sonuçları

Üretilen  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5, 0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin 300-1000 K sıcaklık aralığında dört kontak yöntemi ile Seebeck katsayıları ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



**Şekil 3.30.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) kompozisyonlu örneklerin (S-T) ölçüm grafiği.

Şekil 3.30’de üretilen  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) kompozisyonlu örneklerin Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlılığı (S-T) grafiği verilmiştir. Denklem 1.10’ daki teorik Seebeck katsayısı formülüne göre Seebeck katsayısı sıcaklık ile lineer olarak değişmektedir. Dolayısı ile yüksek sıcaklık bölgesinde Sb katkılanması ile Seebeck katsayısı değeri sıcaklıkla özellikle 400 K’ nin üstünde lineer olarak artmıştır.

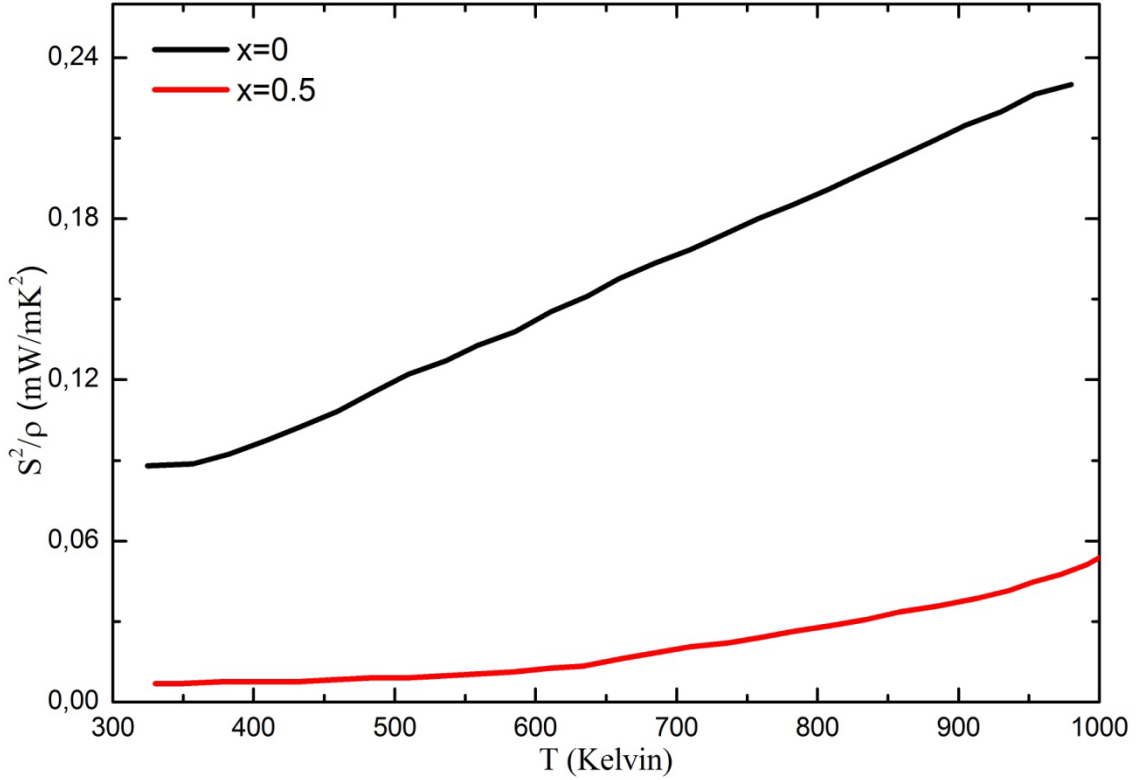


**Şekil 3.31.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5$  ve  $0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin (S-T) grafiği.

Şekil 3.31’de  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5$  ve  $0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin yüksek sıcaklık S-T grafikleri verilmektedir. B katkılarını 300-825 K sıcaklık aralığında Seebeck katsayısı üstünde etkisini göstermezken sıcaklık daha arttığında Seebeck katsayısında artma olmuştur. 825-1000 K sıcaklık bölgesinde örneğin direncindeki azalma göz önüne alındığı zaman Seebeck katsayısındaki bu artma artan sıcaklığa ek olarak Sb katkılması ile örnekteki taşıyıcı konsantrasyonunda ki azalmadan kaynaklanabilmektedir.

### 3.3.2.3 Termoelektrik Güç Faktörü $[(S^2/\rho)-T]$ Ölçüm Sonuçları

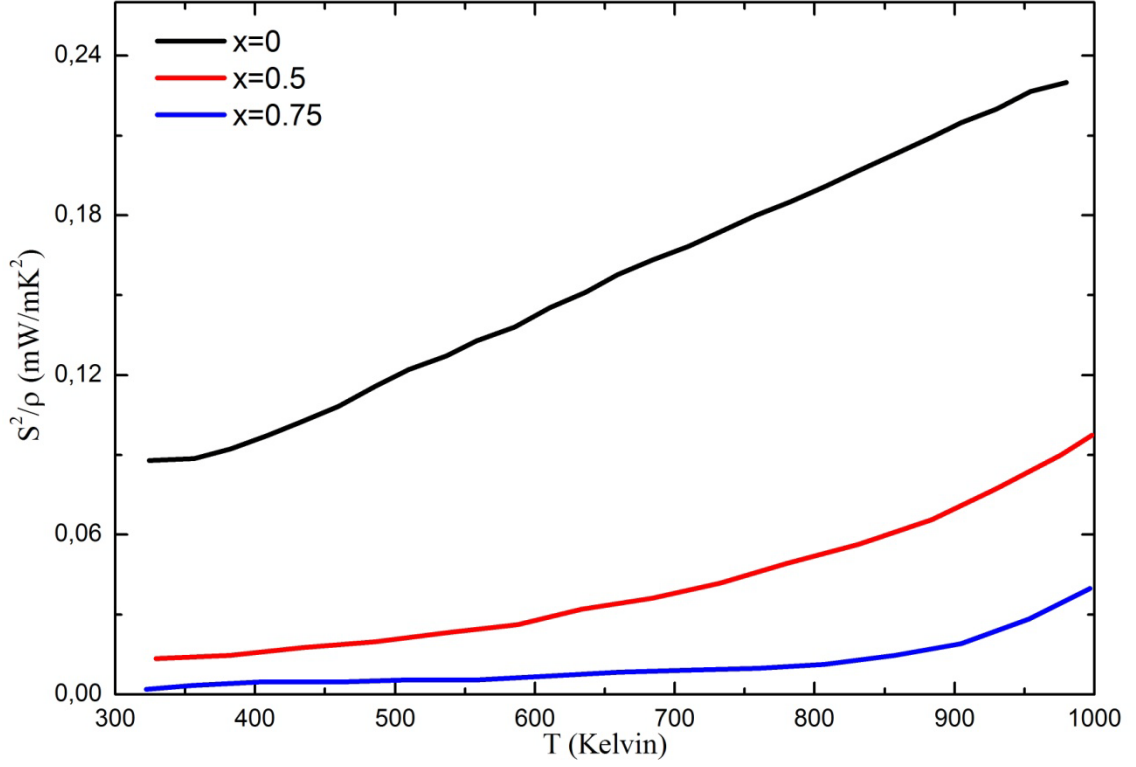
Bir termoelektrik malzemenin performansı hakkında bilgi, ZT katsayısının dışında güç faktörü ( $S^2/\rho$ ) ile de elde edilebilmektedir. Üretilen  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5, 0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin 300-1000 K sıcaklık aralığında dört kontak yöntemi ile termoelektrik güç faktörü ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



**Şekil 3.32.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) kompozisyonlu örneklerin  $S^2/\rho$ -T grafiği.

Şekil 3.32’ de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0$  ve  $0.5$ ) kompozisyonlu örneklerin yüksek sıcaklık bölgesinde termoelektrik güç faktörü grafikleri verilmiştir. Sb-katkılaması ile güç faktörünün düştüğü gözlenmiştir. Sb katkılı örneğin Seebeck katsayısı ölçümü incelendiğinde yüksek Seebeck katsayısına sahip olduğu görülürken güç faktöründe meydana gelen azalma örneğin yüksek direnç göstermesinden kaynaklanmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde termoelektrik güç faktörü analizi sonucunda Sb-katkılı örneğin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin termoelektrik performansını düşürdüğü görülmüştür.



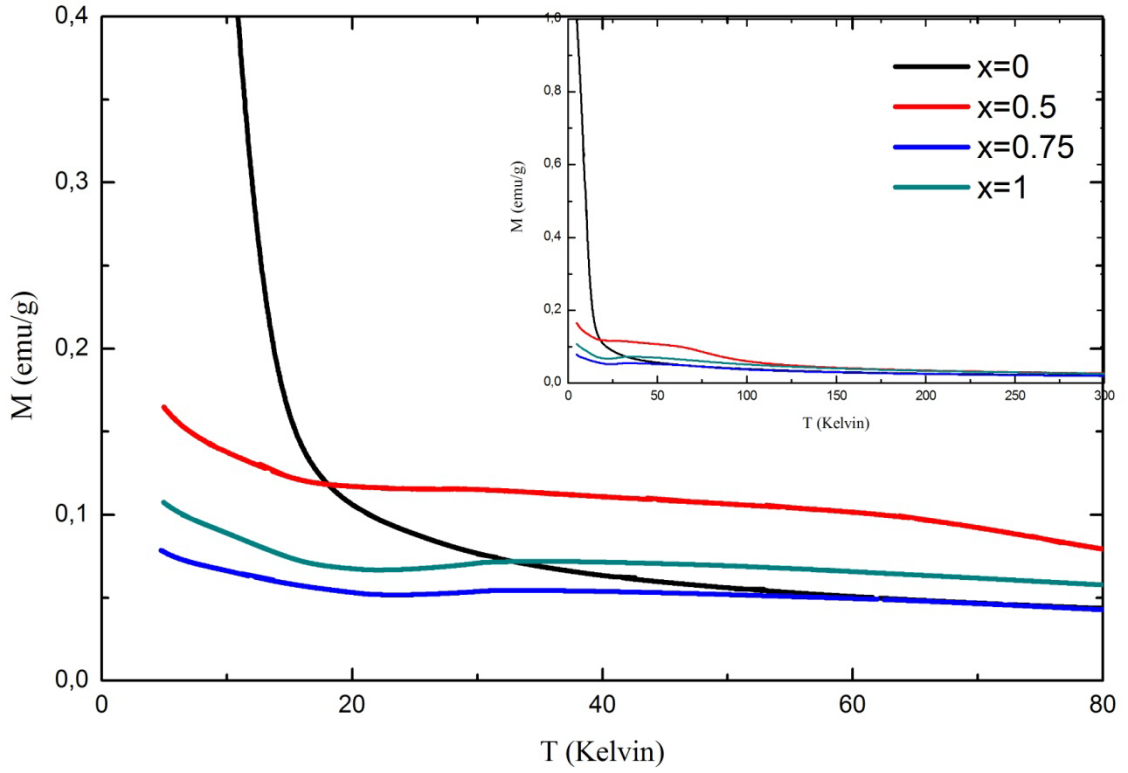


**Şekil 3.33.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0, 0.5$  ve  $0.75$ ) kompozisyonlu örneklerin  $S^2/\rho$ -T grafiği.

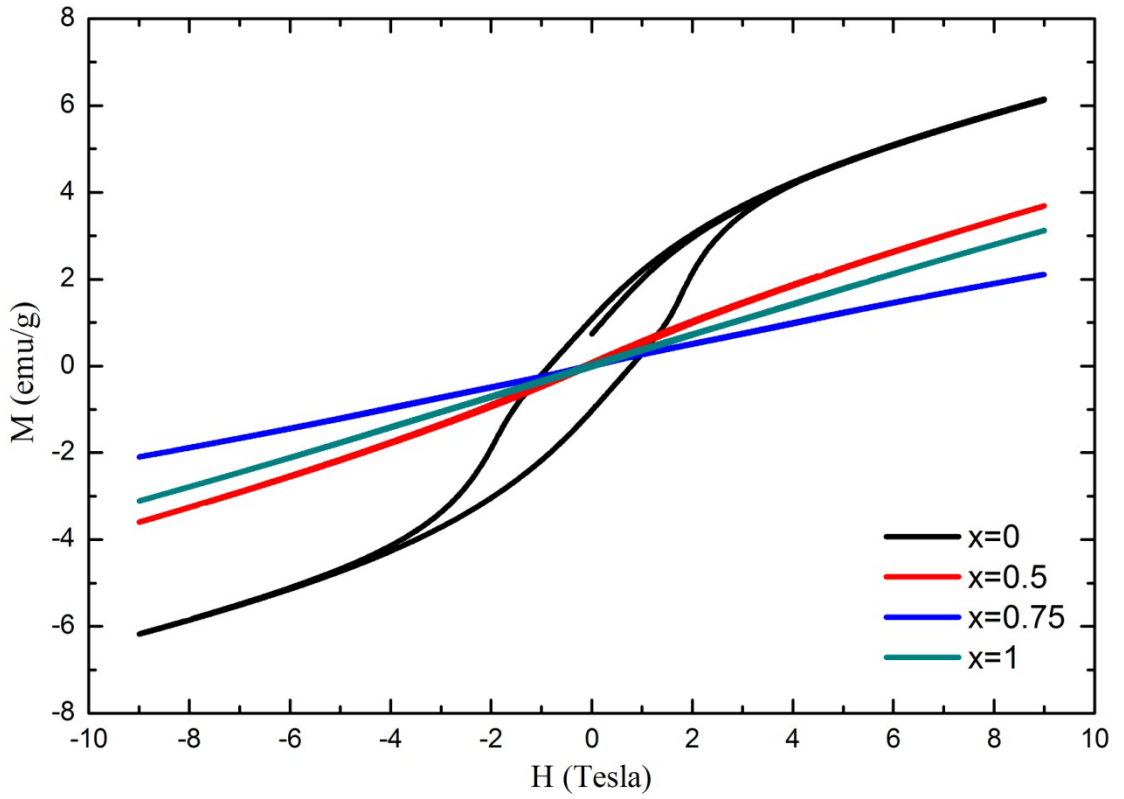
Şekil 3.33’ de B-katkılı örneklerin güç faktörlerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine B-katkılanması ile güç faktöründe azalma olmuştur. B-katkılı örneklerin yüksek sıcaklık bölgesindeki özdirenç ölçüm sonuçları incelendiği zaman B-katkılı örneklerin dirençlerinin büyük olması termoelektrik güç faktörü üzerinde etkisini düşüş olarak göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda güç faktöründe meydana gelen artma, Seebeck katsayısının artmasından kaynaklanmıştır. Sonuç olarak  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesine B-katkılanması örneklerin kalitesini ve termoelektrik performansını düşürmüştür.

### 3.4 Manyetik Özellikler (M-T ve M-H)

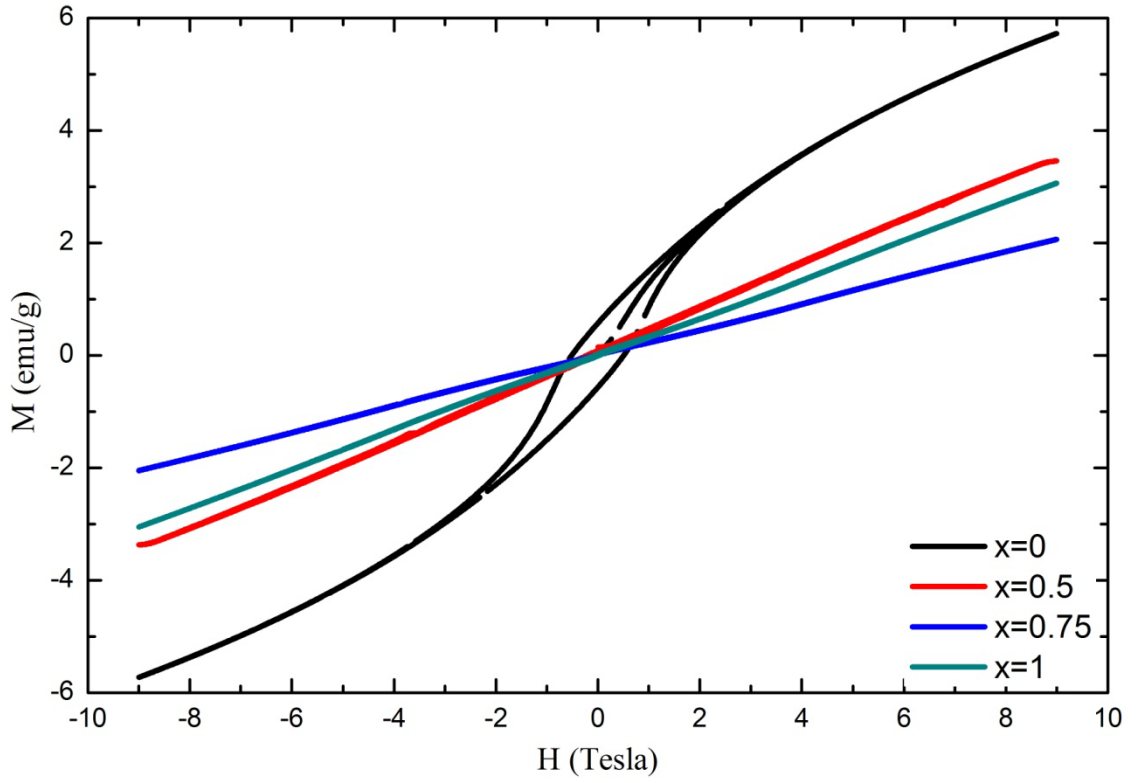
Üretilen  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5, 10, 77 ve 300 K sabit sıcaklıklarında M-H ölçümleri, 5-300 K sıcaklık aralığında ise M-T sonuçları aşağıda verilmiştir.



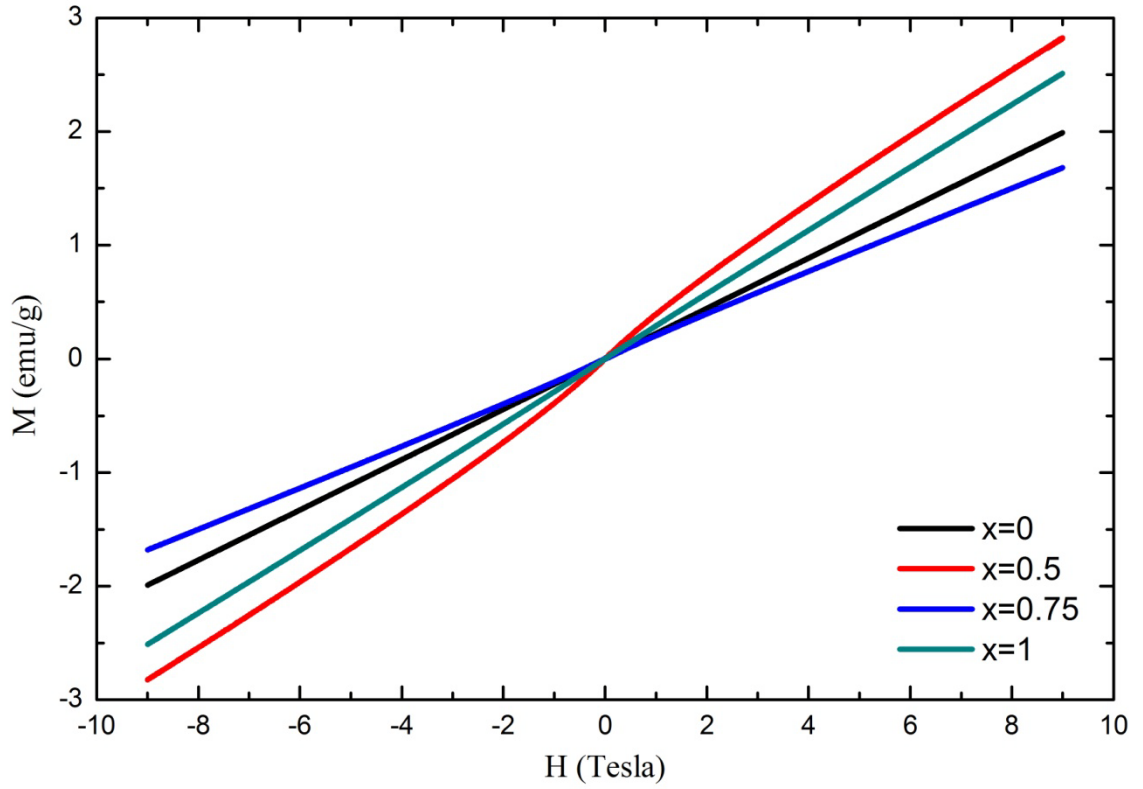
Şekil 3.34.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin M-T grafiği.



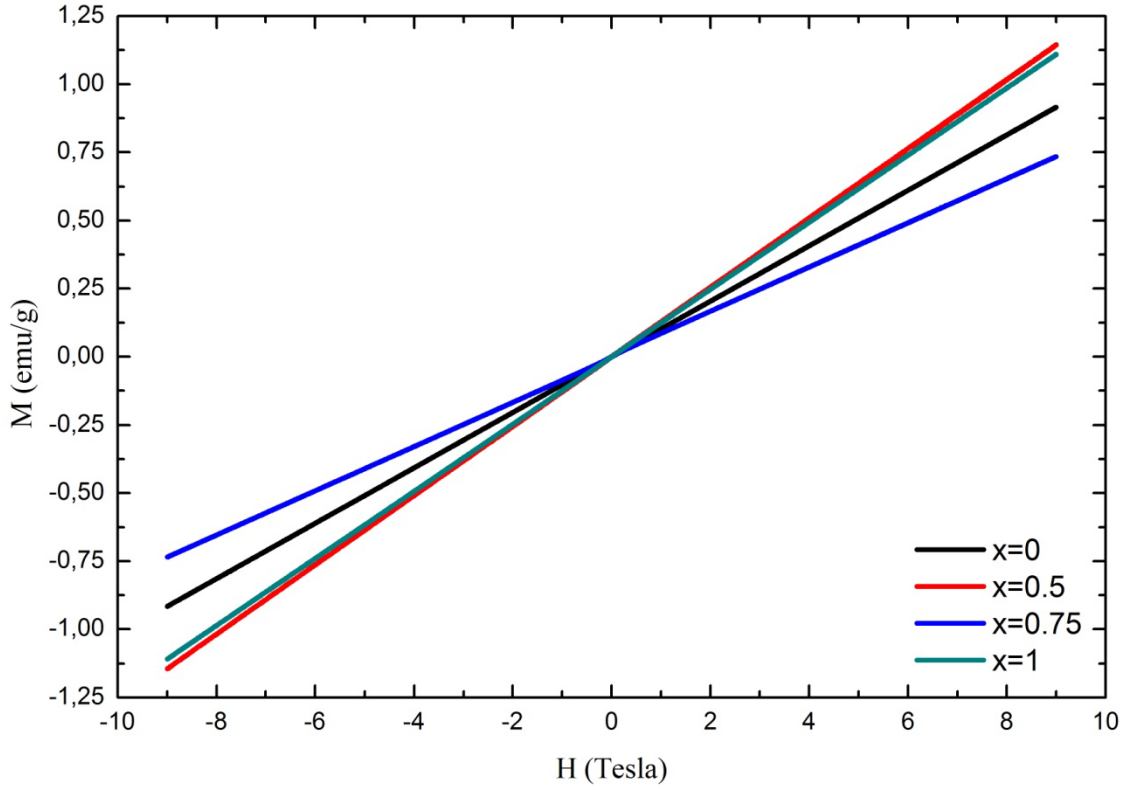
Şekil 3.35.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.



**Şekil 3.36.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 10 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.



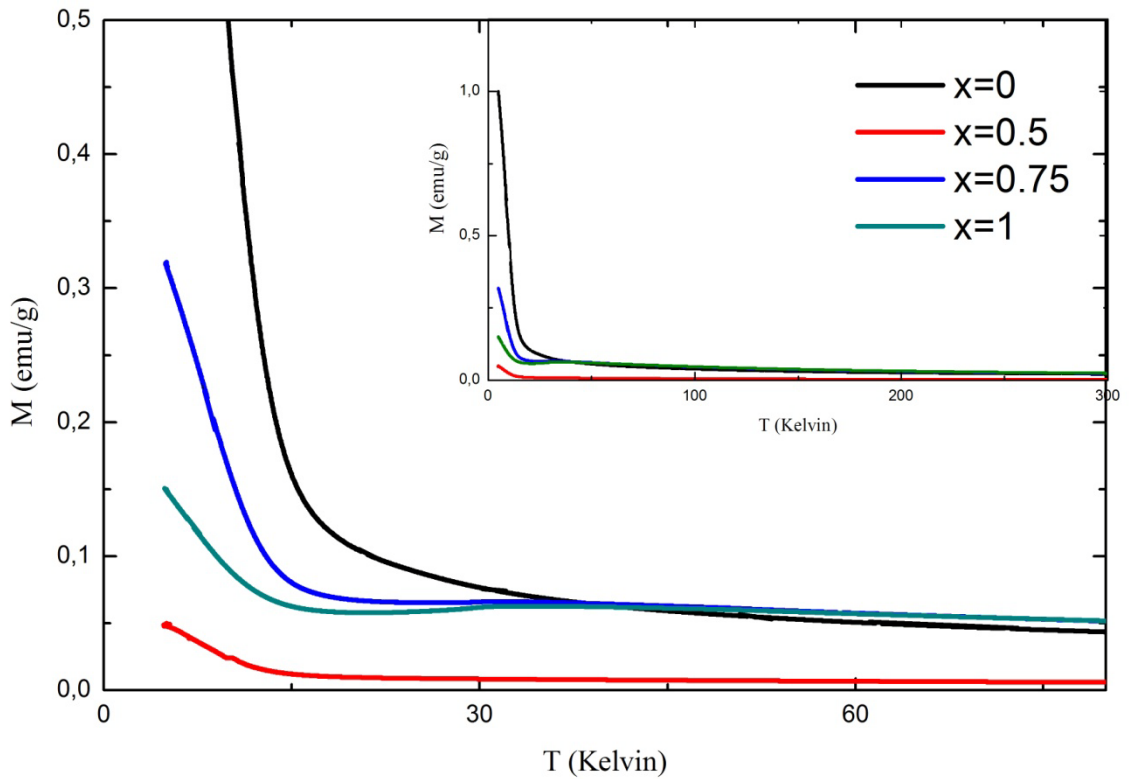
**Şekil 3.37.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 77 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.



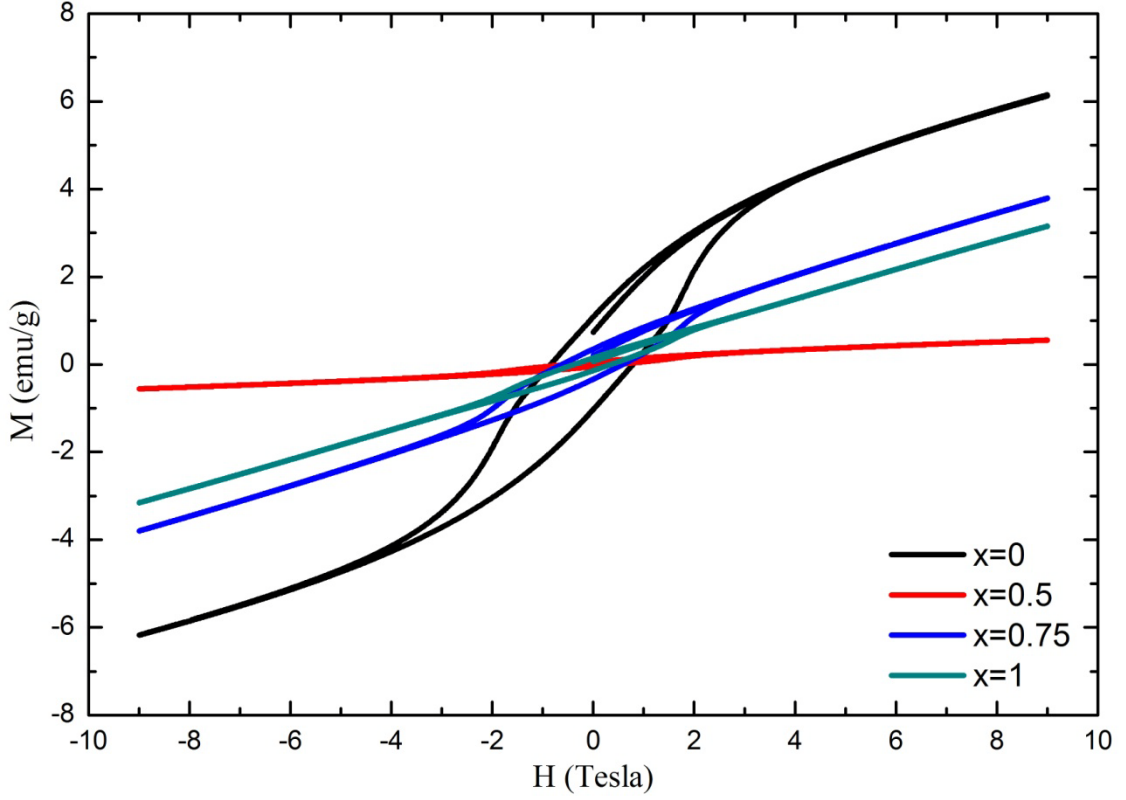
**Şekil 3.38.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 300 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.

Sb-katkılı örneklerin M-T grafikleri şekil 3.34 de ve farklı sıcaklıklardaki M-H grafikleri ise şekil 3.35-3.38' de verilmiştir.  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin M-T grafiği incelendiğinde 19 K sıcaklığından 5 K sıcaklığına doğru inildikçe ana faza ait manyetik moment değerinin hızla arttığı görülmüştür. Bu sonuç 5-19 K sıcaklık aralığında malzemenin kendiliğinden manyetik momente sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan katkılar ile birlikte 5-19K sıcaklıkları arasında malzemelerin manyetik moment değerlerinde azalma olmuştur. 2011 yılında L. Ping ve arkadaşlarının tek kristal  $\text{Co}_3\text{O}_4$  malzemesinin manyetik özellikleri üzerine yaptığı çalışmada  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ' ün 5 K' den düşük sıcaklıklarda ferrimanyetik faza geçtiği ve ~25 K sıcaklığından itibaren sıcaklığın azalması ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün manyetik moment değerlerinde artma olduğu belirlenmiştir [75].  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ' ün yapılan M-T ölçümünde 5K sıcaklıkta ölçülen en yüksek manyetik moment değeri ~0.028 (emu/g) olarak ölçülmüştür.

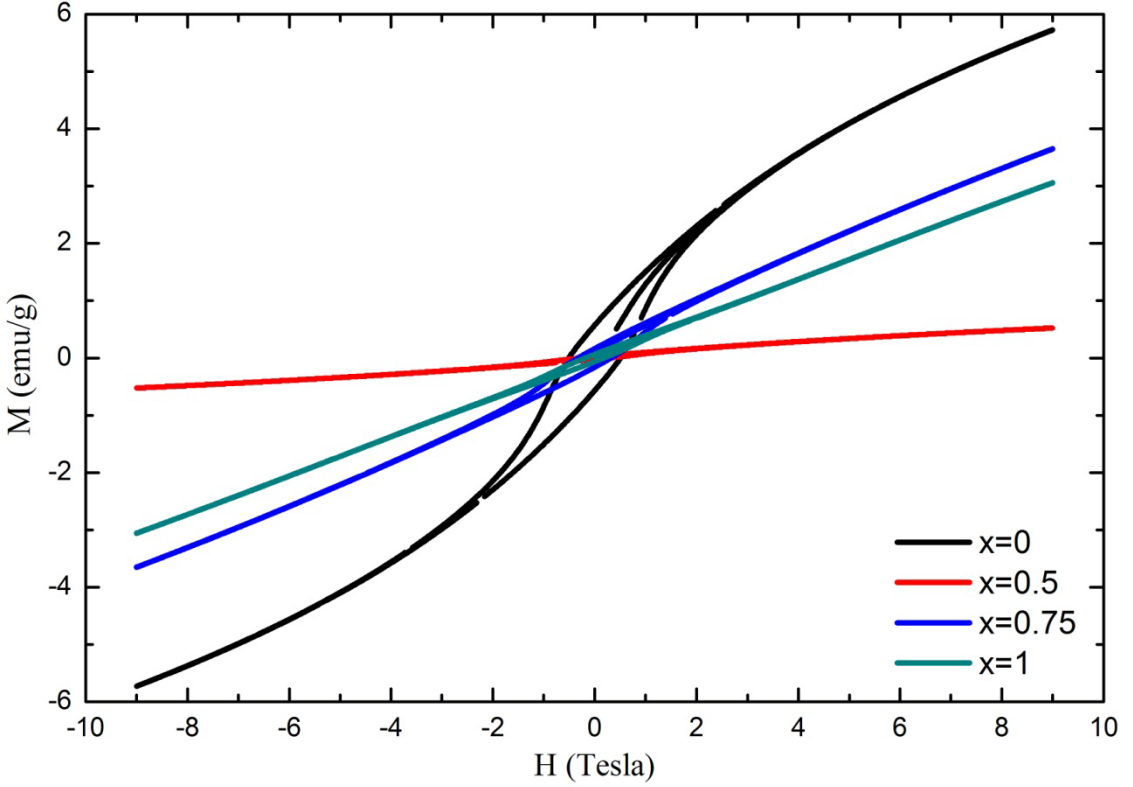
Sb katkılması ile birlikte örneklerde ortaya çıkan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  baskın fazının, katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine göre manyetik moment değerlerinin düşmesinde etkili olduğu görülmüştür. Şekil 3.35 ve 3.36' da verilen 5 K ve 10 K sabit sıcaklıklarındaki M-H grafikleri incelendiğinde bu sıcaklıklarda katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin ferrimanyetik özellik gösterdiği, ancak Sb-katkılanmasından dolayı örneğin ferrimanyetik özelliğini kaybettiği görülmüştür. Sb-katkılanmış örneklerin 5, 10, 77 ve 300 K sıcaklıklardaki M-H grafiklerinden incelendiğinde bu sıcaklıklarda örneğin paramanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Sb katkılması ile manyetik özelliklerde oluşan bu değişimin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bileşiğinin manyetik özelliklerinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.



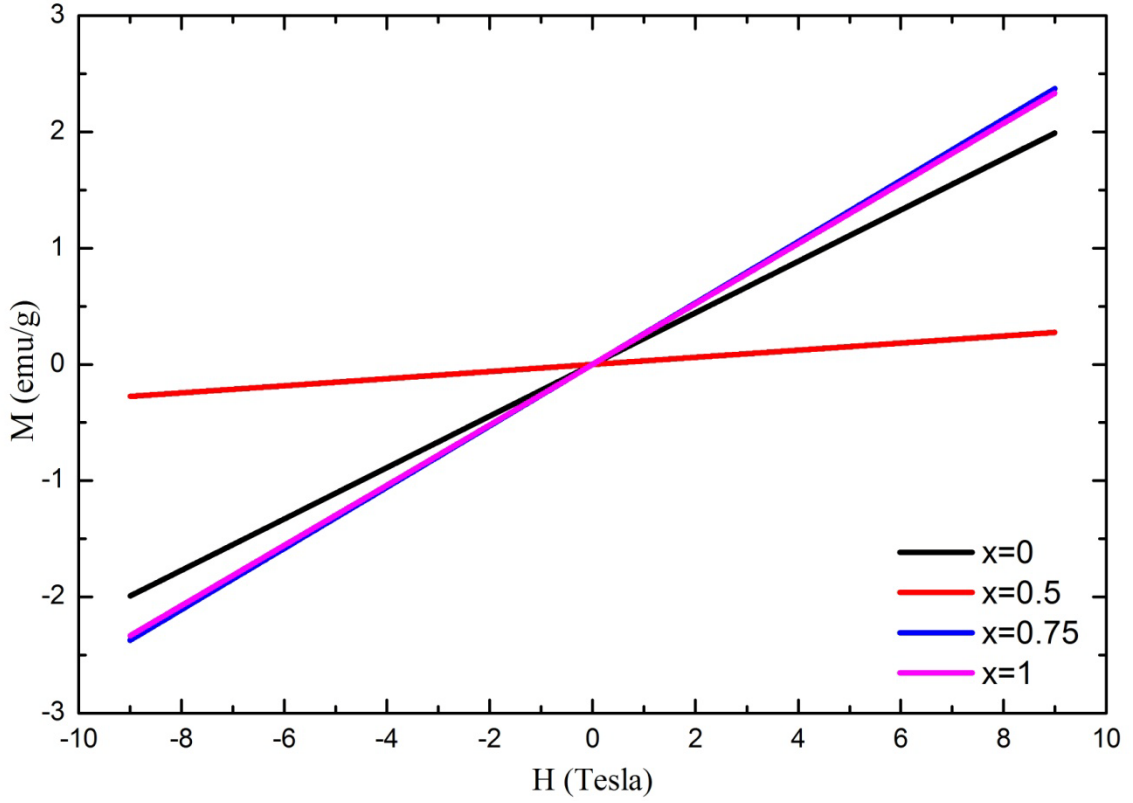
Şekil 3.39.  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin M-T grafiği.



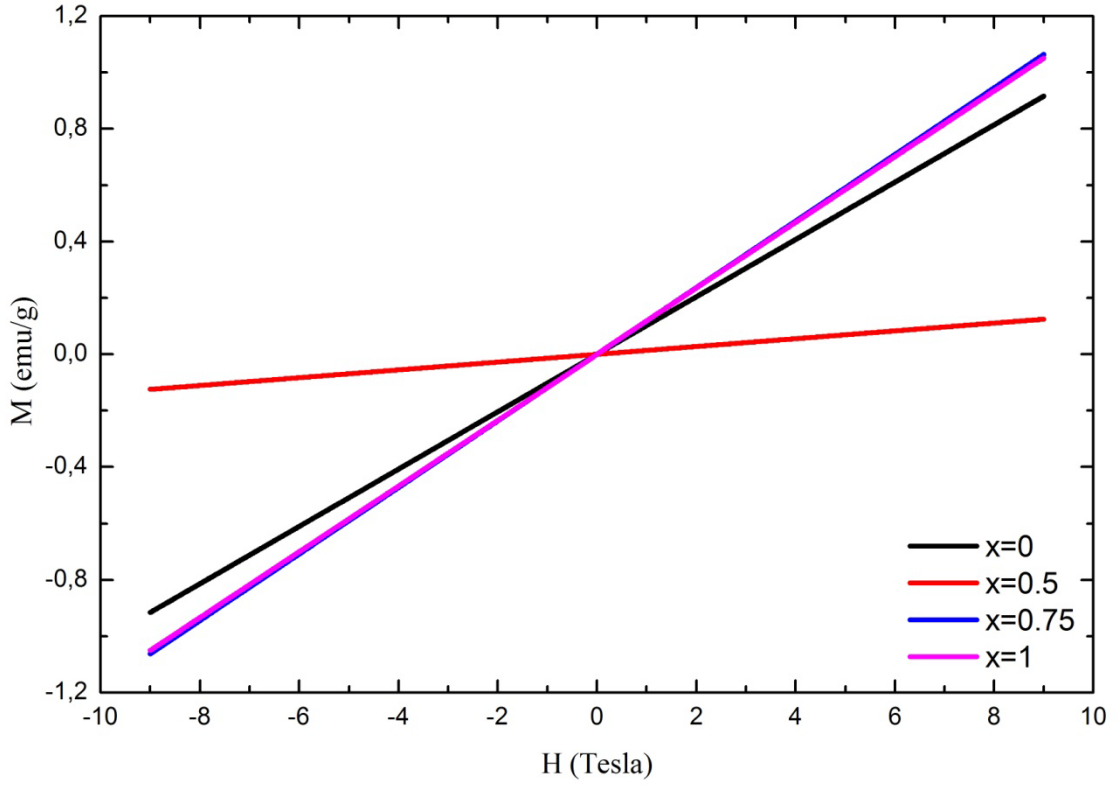
**Şekil 3.40.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 5 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.



**Şekil 3.41.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 10 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.



**Şekil 3.42.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 77 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.



**Şekil 3.43.**  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin 300 K sabit sıcaklıkta M-H grafiği.

B-katkılı  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) sisteminin M-T grafikleri şekil 3.39 da ve farklı sıcaklıklardaki M-H grafikleri ise şekil 3.40-3.43’de verilmektedir.  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örneklerin M-T grafiği incelendiğinde 19 K sıcaklığından 5 K sıcaklığına doğru inildikçe  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine yapılan B katkılarları ile örneklerin manyetik moment değerlerinde azalma olmuştur. Sb-katkılaması ile birlikte örneklerde ortaya çıkan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  baskın fazının, katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğine göre manyetik moment değerlerinin azalmasında etkili olduğu görülmüştür.

Şekil 3.40 ve 3.41’ de 5 K ve 10 K sabit sıcaklıklarda alınan M-H grafikleri incelendiğinde,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesine B-katkılamasının 19 K den küçük sıcaklıklarda ferrimanyetik özellik gösteren örneğin histerisiz eğrisinde daralma ve manyetik moment değerlerinde azalma meydana getirdiği görülmektedir. Şekil 3.30 ve 3.31’ de 77 ve 300 K sıcaklıklarındaki M-H ölçümlerinde ise B katkılı örnekler paramanyetik özellik göstermiştir. Katkılama miktarlarına bağlı olarak manyetik moment değerlerindeki değişim incelendiğinde  $x=0.5$  katkılamasında oluşan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazının  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  fazına olan etkisi ile manyetik moment değerlerinde ayırt edilebilir bir azalma gerçekleşmiştir.



#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu örnekler katıhal-reaksiyon yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen katkısız  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  örneğinin XRD analizlerinde örneğin dar ve şiddetli piklerle sahip olduğu görülmüştür. Bu durum büyük tanecikli ve kaliteli örnek üretildiğini göstermektedir. Sb ve B katkılamaları ile örneklerin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ana fazlarından oluştuğunu göstererek ana yapının değiştiğini göstermiştir.

Malzemelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde Sb katkılama miktarı arttıkça malzemedeki tanecikli yapının artan katkılama miktarına bağlı olarak küçüldüğü görülmüştür. B katkılamasının SEM analizleri ise yapı içerisinde büyük ve küçük tanecikli yapıların birlikte oluştuğunu ancak artan katkılama miktarı ile küçük tanecik miktarında artış olduğunu ortaya koymuştur.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ve  $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x=0.5, 0.75, 1$ ) kompozisyonlu malzemelerin EDX analizleri sonucunda üretilen malzemelerde herhangi bir safsızlık pikine rastlanmaması malzemelerin düzgün bir şekilde üretildiğini göstermiştir.

5-300 K sıcaklık aralığında dört kontak yöntemi ile yapılan öz direnç ölçümlerinde  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin 75-300 K sıcaklık aralığında metalik özellik gösterdiği ve sıcaklığın azalması ile öz dirençte azalma meydana geldiği görülmüştür. Bunun sebebi bu sıcaklık aralığında malzeme içerisinde oluşan serbest haldeki  $\text{Co}^{+3}$  iyonlarının sistem içerisine bir elektron vererek  $\text{Co}^{+4}$  haline geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sisteme yapılan Sb ve B katkılamaları, katkısız örneğin bu sıcaklık bölgesindeki metalik özelliğini kaybetmesinde etkili olmuştur. Bu durum, Sb ve B elementlerinin serbest haldeki  $\text{Co}^+$  iyonları ile bileşik oluşturmasından kaynaklanmıştır. Sisteme yapılan katkılama miktarının artması ile malzemelerin öz dirençlerinde artış olmuştur. Bu durum bir termoelektrik malzemenin performansını arttırmak için yapılan çalışmalarda istenmeyen bir durumdur. Çünkü ZT katsayısı öz direnç ile ters orantılıdır.

Malzemelerin 5-300 K sıcaklık aralığında termal iletkenlik ölçümleri incelendiğinde saf malzemeye Sb elementinin katılanması ile termal iletkenlik katsayısının düşürüldüğü görülmüştür. Termal iletkenlikte meydana gelen bu düşüş Sb elementinin atomik ağırlığının etkisinin de olabileceği düşünülmektedir. Sb elementinin yapıya girerek atomik ağırlığının etkisi ile termal titreşimlerin azaltılmasında etkili olabilir. B elementi katkılamasında ise  $x=0.5$  katkılamasının dışında termal iletkenlikte

artış sağlanmıştır. Bunun sebebi,  $x=0.75$  ve 1 katkılarında B elementinin yapı içerisinde termal titreşimleri arttırmasından kaynaklanmıştır.  $x=0.5$  katkılamaında ise serbest haldeki  $Co^+$  iyonları ile B elementinin yaptığı bileşikler sonucunda yapıdaki taşıyıcı konsantrasyonunun azalmış olması termal iletkenliğin azalmasında etkili olmuştur. ZT katsayısı ile termal iletkenlik katsayısının ters orantılı olduğu göz önüne alındığı zaman termal iletkenliğin düşülmesi çok önemli bir faktördür.

5-1000 K sıcaklık aralığında Seebeck katsayısı ölçümlerinde elde edilen pozitif değerler üretilen bütün malzemelerin p-tipi malzemeler olduğunu göstermiştir. Katkısız örneğe yapılan Sb elementi katkılması ile malzemelerin Seebeck katsayılarında artma olmuştur. Elde edilen bu artış, Sb elementinin malzeme içerisinde taşıyıcı konsantrasyonunu azaltacak yeni fazları oluşturmasından kaynaklanmıştır. Sisteme B katkılarında ise yine malzeme içerisinde oluşan yeni fazlar ve 3A gurubu B elementinin sisteme elektron vererek malzeme içerisindeki pozitif taşıyıcı konsantrasyonunu düşürmesinden kaynaklanmıştır.

Üretilen malzemelerin termoelektrik performansını belirleyen ZT katsayısı ölçüm sonuçları göz önüne alındığı zaman saf malzemeye göre sadece  $x=0.5$ -B katkılamaında ZT katsayısında artış sağlanmıştır. Oda sıcaklığında katkısız  $Ca_3Co_4O_9$  örneği için ZT katsayısı  $7 \times 10^{-5}$  iken,  $x=0.5$ -B katkılı malzemede bu değer  $25 \times 10^{-5}$  olarak elde edilerek yaklaşık 3.5 kat büyüklüğünde artış gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde (300-1000 K) ise yapılan ölçümlerde termal iletkenlik katsayısının ( $\kappa$ ) ölçümü yapılamadığından üretilen tüm malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki ZT katsayısı hesaplanamamıştır.

Üretilen örneklerin manyetik özellik ölçümleri incelendiğinde katkısız  $Ca_3Co_4O_9$  örneğinin M-T ölçümlerinden 19 K sıcaklığında azalan sıcaklık ile manyetik momentte artış meydana geldiği, M-H ölçümlerinde 5-19 K sıcaklık aralığında ferrimanyetik, 19-300 K sıcaklık aralığında ise paramanyetik özellik gösterdiği görülmüştür. Sisteme Sb katkılanması ile birlikte manyetik moment değerlerinde azalma ve buna paralel olarak 5-19 K sıcaklık aralığında  $Ca_3Co_4O_9$  sisteminin ferrimanyetik özelliğini kaybetmesinde etkili olmuştur. Sb katkılı malzemeler 5-300 K sıcaklık aralığında genel olarak paramanyetik özellik göstermiştir. Bunun nedeni ise yapıda baskın faz haline geçen  $Co_3O_4$  fazından kaynaklanmaktadır.  $Ca_3Co_4O_9$  sistemine B katkılanması sonucunda M-T ölçümlerinde manyetik moment değerlerinde azalma olduğu, yapılan M-H

ölçümlerinde ise  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sisteminin sahip olduğu ferrimanyetik özelliğın korunduğı görülmüştür. Sb elementi katkılandığında kaybolan ferrimanyetik özelliğın B katkılamasında korunması, B elementinin  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  malzemesinin kristal yapısını çok fazla değıştirmedeğinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Genel olarak B katkılı örnekler 5-19 K aralığında ferrimanyetik, 19-300 K sıcaklık aralığında ise paramanyetik özellik göstermiştir.

Elde edilen bütün sonuçlardan  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  sistemine yapılan Sb ve B katkılamalarından sadece  $x=0.5$ -B düzeyindeki katkılama ile termoelektrik performans açısından en iyi sonuçlar elde edilmiştir.  $x=0.5$ -B katkılaması ile elde edilen bu sonuç teknolojik uygulamalar açısından ümit vericidir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] T. J. Seebeck, *Ueber den magnetismus der galvenische kette*, **Abh. K. Akad. Wiss. Berlin**, 289 (1821)
- [2] M. Arman, *Simple Demonstration of the Seebeck Effect*; **Science Education Review**, 9(3) (2010)
- [3] S. Kasap, *Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples*, Department Electrical Engineering University of Saskatchewan (1997)
- [4] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch, London (1957)
- [5] J. C. Peltier, *Nouvelles experiences sur la caloricite des courans electrique*, **Ann. Chim.**, V 1 371 (1834)
- [6] D. C.Spanner, *The Peltier effect and its use in the measurement of suction pressure*, **Journal of Experimental Botany**, p(145-168) (1951)
- [7] M. Telks, *The efficiency of thermoelectric generators*, **Int. J. Appl. Phys.**, 18, 1116, (1947)
- [8] R. T. Delves, *The prospect of Ettinghausen and Peltier cooling at low temperatures*, **Br. J. Appl. Phys.**, 13 (9), 440, (1962)
- [9] H. H. Edwin, *The Thomson Effect and Thermal Conduction in Metals*, **Proc. Natl. Acad. Sci.**, 6(10): 613–621 (1920)
- [10] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “*Complex thermoelectric materials*”, **Nature Materials**, vol 7, (2008)
- [11] G. Chen, “*Introduction the Thermoelectricity*”, Mechanical Engineering Department Massachusetts Institute of Technology (2009)
- [12] A.W. V. Herwaarden, P. M. Sarro, *Thermal sensors based on the seebeck effect*, Volume 10, Issues 3–4, P 321–346 (1986)
- [13] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh, *Observation of the spin Seebeck effect*, **Nature** 455, 778-781 (2008)
- [14] Anonymous.(2012).<http://www.blogcdn.com/www.engadget.com/media/2008/10/spin-seebeck-effect.jpg> (on-line access on 15 Dec, 2012).
- [15] P.P. Charles: *Handbook of Superconductivity*; A Harcourt Science and Technology Company Academic Press (2000)
- [16] R. D. Barnard: *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor & Francis, (1972)
- [17] J. C.Peltier, *Nouvelles experiences sur la caloricite des courans electrique*, **Ann. Chim.**, LVI 371,(1834)
- [18] A. Becker, S. Angst, A. Schmitz, M. Engenhorst, J. Stoetzel, D. Gautam, H. Wiggers, D. E. Wolf, G. Schierning, R. Schmechel, *The effect of Peltier heat during current activated densification*, **Applied Physic Letters**, Jul 2, 101 1, 4p. (2012)
- [19] E. David, S. David and L. Dongqing: *Joule heating and heat transfer in poly (dimethylsiloxane) microfluidic systems*. **Lab Chip**, 3, 141-149 (2003)

- [20] Amal al-Wahish: *Introduction to Thermoelectric Oxides*. **Advance Solid state** 672 (2009)
- [21] W. Thomson, *On a mechanical theory of thermoelectric currents*, Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 91, (1851)
- [22] D. D. Pollock, “*Thermoelectricity Theory, Thermometry, Tool*”; ASTM Publications: Philadelphia, PA, (1985)
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*; 7th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, (1996)
- [24] L. S. Subhash, S. G. Jitendra, “*High Thermal Conductivity Materials*”, Springer Science (2006)
- [25] G. J. Snyder, , T. S. Ursell, *Thermoelectric Efficiency and Compatibility*, **Phys. Rev. Lett.** 91, 148301 (2003)
- [26] J. H. Goldsmid, “*Introduction to Thermoelectricity*”, Springer Series in Materials Science, Vol. 121 (2009)
- [27] M. A. Subramanian, *Thermoelectrics, Structural Families of Functional Inorganic Materials*, Materials 286G, (2008)
- [28] [http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric\\_materials](http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_materials)
- [29] J.C. Zheng, *Recent Advances on Thermoelectric Materials*, **Front. Phys. China**, 3(3): 269-279 (2008)
- [30] G. S. Snow, *Aging Phenomena in a Phosphorus-Doped Si-Ge Thermoelectric Alloy*, **American Ceramic Society Bulletin** 60, 9, p.931, (1981)
- [31] W. Lenov, E. Chumarev, *Properties of alloys the  $Bi_2Te_3$ - $Sb_3Te_3$ - $GeTe$ - $PbTe$  system*, **inorganic materials**, 16, 12, p.1457-1459, (1980)
- [32] T. Caillat, A. Borshchevsky, J. P. Fleurial, *Preparation and thermoelectric properties of p- and n-type  $CoSb_3$* , **ICT**, 316, P: 58-61 (1995)
- [33] O. Hiromichi, S. Kenji and K. Kunihito, *Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type  $Ca_3Co_4O_9$  and n-Type  $SrTiO_3$* . **Inorg. Chem.**, 47, 8429-8436, (2008)
- [34] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Large Thermoelectric Power in  $NaCo_2O_4$  Single Crystals*, **Phys. Rev. B**, 56, 20, (1997)
- [35] H. Leigny, D. Grebille, O. Prez, A. C. Masset, M. Hervieu, B. Raveau, “*Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $Ca_3Co_4O_9$* ” **Acta Crystallogr. B**, 56, 173-182 (2000)
- [36] R. Funahashi and S. Masahiro,  *$Bi_2Sr_2Co_2O_y$  whiskers with high thermoelectric figure of merit*. **Applied Physics Letters** V. 81, 8 (2002)
- [37] K. V. Ramanujachary, M. J. Greenblatt, **Solid State Chem.**, 102, 69-78. (1993)
- [38] G. A. Slack, V. G. Tsoukala, *Some Properties of Semiconducting  $IrSb_3$* , **Journal of Applied Physics**, 76(3): p. 1665-1671 (1994)
- [39] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, *Complex oxide materials for potential thermoelectric applications*, *Mat. Res. Bull.*, 31, 207. (2006)
- [40] K. Kurosaki, M. Hiroaki, U. Masayoshi, Y. Shinsuke, *Thermoelectric properties of  $NaCo_2O_4$* , **Journal of Alloys and Compounds** 315 234–236 (2001)
- [41] K. Park, J.H. Lee, *Enhanced thermoelectric properties of  $NaCo_2O_4$  by adding  $ZnO$* , **Science Direct Materials Letters** 62 2366–2368 (2008).

- [42] L. Ying, M. Beiyue, J. Maofa and W. Zhenming, *Thermoelectric Properties of  $(Na_{1-y}M_y)_{1.4}Co_2O_4$  ( $M = Sr, Li$ )*, **Journal of Electronic Materials**, Vol. 40, No. 5, (2011)
- [43] Y. Miyazaki, Q. Ramasse and R. F. Klie, **Solid-State Ionics** 172, 463 (2004).
- [44] F. Chen and K. L. Stokes; *Thermoelectric properties of  $Bi_2Sr_2Co_2O_9$  whiskers under hydrostatic pressure*, **Applied Physics Letters**, Vol. 81-13 (2002)
- [45] C. Shan, S. Wang, F. Q. Liu, G. Y. Yan, J. C. Chen, J. L. Wang, W. Yu and G. S. Fu, *High temperature thermoelectric properties of highly c-axis oriented  $Bi_2Sr_2Co_2O_y$  thin films fabricated by pulsed laser deposition*, **Chin. Phys. B** Vol. 21, No. 8 087306 (2012)
- [46] J. Nan, W. Junbo, Z. Xisong, C. Shengli and C. W. Nan; *Thermoelectric Properties of  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ -Base Polycrystalline Oxides*, 20th International Conference on Thermoelectrics (2001)
- [47] L. Siwen, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada, K. Uneo, S. Sodeoka, *Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics  $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$  ( $x=0-1$ )*, **Ceramics International** Vol. 27, p. 321-324 (2001)
- [48] D. Wang, L. Chen, Q. Yao, J. Lib, *High-temperature thermoelectric properties of  $Ca_3Co_4O_9$  with Eu substitution*, **Solid State Communications** 129, 615–618, (2004)
- [49] Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W. S. Seoc and K. Koumoto; *Thermoelectric performance of Bi- and Na-substituted  $Ca_3Co_4O_9$  improved through ceramic texturing*, **J. Mater. Chem.**, 13, 1094–1099, (2003)
- [50] M. Mikami, N. Andoa, R. Funahashi; *The effect of Ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound  $Ca_3Co_4O_9$* . **Journal of Solid State Chemistry** 178, 2186–2190 (2005)
- [51] P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jerome, D. Flahaut, S. Hebert, R. Fresard, Simon, J. Noudem and A. Maignan; *Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide  $Ca_3Co_4O_9$* . **Cond. Mat.** (2005)
- [52] D. Li, X. Y. Qin, Y. J. Gu, J. Zhang, *The effect of Mn substitution on thermoelectric properties of  $Ca_3Mn_xCo_4K_xO_9$  at low temperatures*. **Solid State Communications** 134 235–238 (2005)
- [53] Y. Wang, S. Yu, C. Jinguang, W. Xianjie, M. Jipeng, L. Zhiguo, Q. Zhengnan, S. Wenhui, *High temperature transport and thermoelectric properties of Ag-substituted  $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$  system*, **Journal of Alloys and Compounds** 448 1–5. (2008)
- [54] M. Prevel, O. Perez, J. G. Noudem, *Bulk textured  $Ca_{2.5}(RE)_{0.5}Co_4O_9$  ( $RE: Pr, Nd, Eu, Dy$  and  $Yb$ ) thermoelectric oxides by sinter-forging*. **Solid State Sciences** 9, 231-235 (2007)
- [55] Y. Songa, S. Qiu, Z. Lirong, W. Fuping, J. Zhaohua, *Synthesis and thermoelectric power factor of  $(Ca_{0.95}Bi_{0.05})_3Co_4O_9/Ag$  composites*, **Materials Chemistry and Physics** 113, 645–649 (2009)
- [56] Y. Wang, S. Yu, C. Jinguang, W. Xianjie, S. Wenhui, *Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added  $Ca_3Co_4O_9$* , **Journal of Alloys and Compounds** 477, 817–821 (2009)

- [57] J. Pei, G. Chen, D. Q. Lu, P. S. Liu, N. Zhou, *Synthesis and high temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_9$* , **Solid State Communications** 146, 283–286 (2008)
- [58] N.V. Nong, L. Chi.-Jyi, M. Ohtakib; *Improvement on the high temperature thermoelectric performance of Ga-doped misfit-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_{9+t}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$ )*, **Journal of Alloys and Compounds** 491 53–56 (2010)
- [59] D. Kenfaui, C. Daniel, G. Moussa, G. N. Jacques, *Texture, mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics*, **Journal of Alloys and Compounds** 490, 472–479 (2010)
- [60] H.Q. Liu, Y. Song, S. N. Zhang, X. B. Zhao, F. P. Wang, *Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+d}$  ceramics*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 70, 600–603 (2009)
- [61] F. Delorme, M. C. Fernandez, P. Marudhachalam, D. Ovono, G. Guzman, *Effect of Ca substitution by Sr on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics*, **Journal of Alloys and Compounds** 509, 2311–2315 (2011)
- [62] K. Park, S. W. Nam, *Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics fabricated by solution combustion method*, **Current Applied Physics** 1-6 (2011)
- [63] N. V. Nong, L. Chi-Jyi, M. Ohtaki, *High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$* , **Journal of Alloys and Compounds** 509, 977–981 (2011)
- [64] C. H. Lim, C. Soon-Mok, S. Won-Seon, H. K. Kyoung, K. Jong-Young and P. Hyung-Ho, *Improvements of thermoelectric transport properties for a partially substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  system by spark plasma sintering*, **Journal of Ceramic Processing Research**. Vol. 13, No. 3, pp. 197~201 (2012)
- [65] J. Sugiyama, X. Changtai and T. Toshihiko, *Anisotropic magnetic properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ : Evidence for a spin-density-wave transition at 27 K*, **Physical Review B** 67, 104-410 (2003)
- [66] B. C. Zhao, Y. P. Sun and W. H. Song, *Magnetic and transport properties in the Ti doped cobaltite  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  ( $0 < x < 0.8$ ) single crystals*, **J. Appl. Phys.** 99, 073906 (2006)
- [67] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, A. Dinia, D. Muller and J. J. Grob, *Structural and magnetic properties of layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thin films*, **Eur. Phys. J. B** 66, 315–319 (2008)
- [68] G. Jeffrey, E. S. Toberer, “*Complex Thermoelectric Materials*”, Nature Publishing Group, (2008)
- [69] *Thermoelectric Modules Guide*, Ferrotech, Inc. <http://www.ferrotec.com/technology/thermoelectric/>(on-line access on 20 Dec, 2012).
- [70] *Thermoelectric Cooling Module Application Note*, Magaland Technology, Inc.(2012)
- [71] Anonymous.(2012).[http://www.yankodesign.com/images/design\\_news/2009/06/17/dyson\\_energy2.jpg](http://www.yankodesign.com/images/design_news/2009/06/17/dyson_energy2.jpg)(on-line access on 20 Dec, 2012).
- [72] Anonymous.(2012).[http://www.themotorreport.com.au/content/image/1/9/19610\\_bmw\\_5\\_teg\\_01-4b77ab76bd1a8.jpg](http://www.themotorreport.com.au/content/image/1/9/19610_bmw_5_teg_01-4b77ab76bd1a8.jpg)(on-line access on 20 Dec, 2012).

- [73] Anonymous.(2012).<http://www.gd-whosale.com/userimg/33/1779i1/thermoelectric-cooler--warmer-221.jpg>(on-line access on 20 Dec, 2012).
- [74] Anonymous.(2012).<http://www.ecouterre.com/wp-content/uploads/2010/06/thermoelectric-orange-wellies-2.jpg> (on-line access on 20 Dec, 2012).
- [75] L. Ping, Z. Yan, X. Rui, N. Jia-Cai, H. Lin, *Magnetic Core-Shell Structure and Proximity Effect in 7 nm Single-Crystal Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowires*. **J. Appl. Phys.** 111, 013910 (2012)



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad :** Serkan DEMİREL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Malatya - 18/07/1987

**Adres :** İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

**E-Posta:** demirel.srkn@gmail.com

**Lisans :** Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (2010)

### Yayın Listesi :

- 1- S. Demirel, M. A. Aksan, S. Altin, "*Low Temperature electrical and thermal transport properties of  $Ca_{3-x}Sb_xCo_4O_9$  system*" **Journal of Materials Science: Materials in Electronic**, 23, 12, 2251-2256, 2012
- 2- S. Demirel, S. Altin, M. A. Aksan, "*Low Temperature Magnetic Behavior of  $Ca_3Co_4O_x$  Polycrystalline Material*", **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Article in Press, 2012

### TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR

- 1- **S. Demirel**, M. A. Aksan, S. Altin, "*Low Temperature electrical and thermal transport properties of  $Ca_{3-x}Sb_xCo_4O_9$  system*" **Journal of Materials Science: Materials in Electronic**, 23, 12, 2251-2256, 2012
- 2- **S. Demirel**, S. Altin, M. A. Aksan, "*Low Temperature Magnetic Behavior of  $Ca_3Co_4O_x$  Polycrystalline Material*", **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Article in Press, 2012