

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATKILI YARI İLETKEN ALAŞIMLARIN YAPISAL
ANALİZLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

BURCU TEKİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATKILI YARI İLETKEN ALAŞIMLARIN YAPISAL
ANALİZLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

BURCU TEKİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI YARI İLETKEN ALAŞIMLARIN YAPISAL
ANALİZLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Burcu TEKİN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yarı iletken teknolojisi 21. yüzyılın en önemli teknolojilerinin başında bulunmaktadır. Yarı iletkenin elde edilmesinden başlamak üzere bunların özelliklerinin araştırılması ve özelliklerini kullanarak cihaz ve sistemlerin yapılması ve geliştirilmesine ve bu sistemlerin sanayiye kazandırılmasına kadar uzanan ve birçok teknolojiyi içeren yarıiletken teknolojileri üzerinde dünyada geniş çapta araştırmalar yapılmaktadır.

Yarı iletkenlerin çok fazla çeşitleri ve özellikleri mevcuttur. Bunların kullanım alanları o kadar geniştir ki yarı iletkenlerin kullanılmadığı alan kalmamıştır. Dünyada son yıllarda ısı enerjisini direkt elektrik enerjisine dönüştürme ve elektrik enerjisini direkt ısı enerjisine çevirmek gibi problemler ile ilgili yarı iletkenlerin termoelektrik özelliklerinin araştırılması ağırlık kazanmıştır. Yapılan araştırmalarda bir veya daha fazla elementin bileşimiyle meydana gelen katkılı yarı iletkenlerin diğer malzemelerden daha büyük termoelektrik etkiye sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu yüzden bilim adamları en iyi üretim yöntemi ve optimum katkıyı belirlemeye yönelmişlerdir.

Bu çalışmada katkı içeriğinin yarı iletken alaşım malzemenin termoelektrik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla kristal büyütme yöntemi ile üretilmiş Te ve Nd katkılı Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 yarı iletken alaşımlarının yapısal incelemeleri yapılmıştır.

Yüksek Lisans tezim sırasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren ve destek olan değerli tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, deneysel çalışmalarımnda her türlü olanağı sağlayan çok değerli hocamız Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan Dr. Mehmet Burçin Pişkin'e ve çalışmamın deneysel kısımlarında analizleri gerçekleştirmem sırasında yardımlarından ötürü teknisyen Cem ÇAKMAK'a ve manevi destek ve teşvikleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs, 2011

Burcu TEKİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM	
GİRİŞ..... 1	
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Bulgular	2
BÖLÜM 2	
YARI İLETKENLER	
2.1 Yarı İletkenlerin Mekanizması	8
2.2 Özden Yarı İletkenler.....	9
2.3 Katkılı Yarı İletkenler	10
2.4 N-Tipi Katkılı Yarı İletkenler	11
2.5 P-Tipi Katkılı Yarı İletkenler.....	12
BÖLÜM 3	
YARI İLETKEN ALAŞIMLAR	
3.1 Yarı İletken Alaşımlarda Kullanılan Bazı Elementler	13
3.1.1 Bizmut.....	14
3.1.2 Selenyum	14
3.1.3 Tellür.....	15

3.1.4	Antimon	16
3.1.5	Kadmiyum	16
3.1.6	Neodimyum	17
3.2	Bizmut ve Antimon Temelli Yarı İletken Alaşımalar	17
BÖLÜM 4		
YARI İLETKEN ALAŞIM ÜRETİMİ VE YÖNTEMLERİ		21
4.1	Yarı İletken Kristal Büyütme Yöntemleri	22
4.1.1	Verneuil Metodu	22
4.1.2	Sıvı-Kapsüllü Czochralski Metodu (LEC)	23
4.1.3	Yatay Bridgman Metodu.....	24
4.1.4	Stockberger Metodu.....	25
4.1.5	Kyropoulos Metodu	27
4.2	Üçlü (Ternary) Kristalleri Büyütmenin Temel Teknikleri	28
4.2.1	Elementlerin Doğrudan Eritilip Katılaştırılması.....	28
4.2.2	Kimyasal Buhar Transferi.....	28
4.2.3	Bir Çözeltiden Çökeltme Metodu	29
4.2.4	Normal / Doğrultulmuş Metod	29
4.2.5	Czochralski Tekniği	29
4.3	İnce Film Yarı İletken Üretim Yöntemleri	30
4.3.1	Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)	30
4.3.2	Moleküler Işın Epitaksi Yöntemi (MBE)	30
4.3.3	Sıvı Faz Epitaksi Yöntemi (LPE)	31
BÖLÜM 5		
NANO YAPILI MALZEMELER		32
5.1	Nano Yapılı Malzemelerin Üretim Yöntemleri	33
5.1.1	İnert Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi.....	34
5.1.2	Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi.....	36
5.1.3	Sprey Piroiliz ve Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) Yöntemleri.....	37
5.1.4	Sol-jel Yöntemi.....	39
5.1.5	Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi	39
5.1.6	Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi	40
5.1.7	Alev Sentezi Yöntemi	42
5.1.8	Mekanik Aşındırma Yöntemi	43
5.1.9	Katı Hal Prosesi	44
BÖLÜM 6		
DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR		53
6.1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ Yarı İletken Alaşımaları Üzerine Çalışmalar.....	53
6.1.1	Toz Ekstrüzyonu İle Üretilen p-Tipi Te Katkılı $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Özellikleri	53
6.1.2	% 20 Bi_2Te_3 - % 80 Sb_2Te_3 Tek Kristali ve Sıcak-Preslenmiş Alaşımı Üzerine Fazla Te Katkısının Etkisi	54
6.1.3	Kendi Kendini Kalibre Eden Bir Mikro-Pirometre (Yüksek Isı Ölçer)	

	İçin $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 'ün Termoelektrik Mikroyapısı.....	55
6.1.4	Mekanik Alaşım ve Sıcak Presleme Yoluyla Hazırlanan P-tipi $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ Alaşımının Faz Dönüşümü ve TE Özellikleri	56
6.1.5	Hızlı Katılaştırma ve Sıcak Presleme İle Üretilen P-tipi %25 Bi_2Te_3 + %75 Sb_2Te_3 Alaşımının Termoelektrik Özellikleri	57
6.1.6	Termal Olarak Buharlaştırılmış P-tipi $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}$ İnce Filmlerinin AC ve Dielektrik Özellikleri.....	58
6.2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ Yarı İletken Alaşımını Üzerine Çalışmalar	58
6.2.1	Gaz Atomizasyon ve Ekstrüzyon Prosesiyle Üretilen N-tipi %95 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \%5 \text{Bi}_2\text{Se}_3$ Bileşiklerinin Optimum Katkı İçeriği	58
6.2.2	Bölgesel Eritme ile Hazırlanan n-tipi Bi-Te-Se Kristallerinin Termoelektrik Özellikleri Üzerine TeI_4 Katkısının Etkisi.....	68
6.3	Nano Yapılı Yarı İletken Malzemeler Üzerine Çalışmalar	69
6.3.1	Eriyik Döndürme veya IV-VI Bileşikleriyle Kısmi Alaşım Yoluyla Üretilen Nanokompozit Bizmut Tellürün Yapısı ve Termoelektrik Özellikleri	69
6.3.2	Bi_2Te_3 Bazlı Nanokompozitlerin Sentezi ve TE Özellikleri.....	74
6.3.3	Nanokristalin Bi_2Te_3 'ün Mekanik Alaşım ile Sentezi	75
6.3.4	Bir Hidrotermal Metod ile Sentezlenmiş Nanokristalli Bizmut Tellürün (Bi_2Te_3) Karakterizasyonu	76
6.3.5	Nanoyapılı $\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 'ün Kimyasal Sentezi	79
6.3.6	Nanoyapılı Bizmut Kalkojenler İçin Genel Bir Yol	80
6.3.7	Nanokristalli Bi_2Te_3 TE Bileşiklerinin Sonokimyasal Sentezi.....	81
6.3.8	Te Çubuk Üzerine Bi_2Te_3 Tabakalarının Epitaksiyel Büyütülmesi Yoluyla Oluşturulmuş Bi_2Te_3 -Te Nanokompoziti.....	82
6.3.9	Nanokristalli Bi_2Te_3 'ün Mikrodalga-Destekli Sentezi	83
6.4	Sıcak Ekstrüzyonla Üretilmiş P-tipi Te Katkılı $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve N-tipi SbI_3 Katkılı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ İçin Ekstrüzyon Sıcaklığı ve Katkı Miktarının Termoelektrik Özellikler Üzerine Etkisi.....	84
6.5	CdS Katkılı Tetradimit-Tip Sb_2Te_3 Tek Kristallerinin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özellikleri.....	84
6.6	Elektrokimyasal Yolla Biriktirilmiş Bizmut Tellür İnce Filmleri	85
6.7	Yüksek Basınç ve Yüksek Sıcaklık ile Üretilen Sb_2Te_3 Katkılı PbTe 'ün Elektriksel Taşınımı ve Termoelektrik Özellikleri	86
6.8	Borca Zengin Katıların Termoelektrik Özellikleri	86

BÖLÜM 7

	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	89
7.1	Üretim Yöntemleri	89
7.2	Analiz Yöntemleri.....	91
7.2.1	X-Işını Kırınım Yöntemi	91
7.2.2	Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetrik Analiz	92
7.2.3	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi	93
7.2.4	Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi.....	94
7.3	Alaşımın Sentezi.....	97
7.5	Deneysel Sonuçlar	103

7.5.1	Yarı İletken Alaşımların XRD Sonuçları.....	103
7.5.2	Yarı İletken Alaşımların Diferansiyel Isıl Analiz – Termogravimetri (DTA-TG) Sonuçları.....	109
7.5.3	Yarı İletken Alaşımların DSC Sonuçları	112
7.5.4	Yarı İletken Alaşımların SEM-EDS Sonuçları.....	115

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	122
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	131

SİMGE LİSTESİ

A	Arrhenius sabiti
A/r^n	İtme enerjisi
$-B/r^n$	Çekme enerjisi
d	Ortalama tanecik boyutu
e	Taşıyıcının yükü
E_g	Yarı iletkenin yasak bant genişliği
$E(r)$	Bir kristalin enerjisi
f	Oryantasyon faktörü
f_i	Kısmi bağ iyonikliği
k	Boltzman sabiti
k	Tane sınırı direnci ile ilgili sabit
L	Malzemenin uzunluğu
M	Proses verimi
n_c	Taşıyıcı konsantrasyonu
p	(0 0 1) düzleminin kırınım şiddetinin oranı
p_0	Tercihli yönelim göstermeyen numune için p değeri
R	Malzemenin elektrik direnci
T_m	Erime sıcaklığı
Z	Termoelektriksel verim
ZT	Maksimum termoelektrik verim (performans değer katsayısı)
α	Seebeck katsayısı
α^2/ρ	Güç faktörü
γ	Saçılım parametresi
η	Bir Carnot makinesinin verimi
κ	Isıl iletkenlik
μ	Taşıyıcının mobilitesi
ρ	Elektriksel direnç (özdirenç)
σ	Akma mukavemeti
σ_0	İç sürtünme gerilmesi

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
ACRT	Hızlandırılmış Kroze Döndürme Tekniği
AGY	Asal Gaz Yoğunlaştırma
ASTM	Amerikan Malzeme ve Test Topluluğu
CENG	Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
CFC	Kloroflorokarbon
CVC	Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
CVD	Kimyasal Buhar Depozisyonu
COP	Performans Katsayısı
DTA-TG	Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
EDAX	X-Işınları ile Enerji Dağılımlı Analiz
EDS	Enerji Dağılımlı Spektrometre
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları
FEG	Alan Salım Tabancalı
HB	Yatay Bridgman
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
HIP	Sıcak İzotermal Basınç
HP	Sıcak Presleme
HPHT	Yüksek Basınç ve Yüksek Sıcaklık
HPT	Yüksek Basınçlı Burkulma
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
IGC	İnert Gaz Yoğunlaştırma
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LEC	Sıvı Kapsüllü Czochralski
LEK	Sıvı Kapsüllü Kyropoulos
LPE	Sıvı Faz Epitaksisi
LMGP	Laboratoier des Materiaux et du Genie Physique
MA	Mekanik Aşındırma
MBE	Moleküler Işın Epitaksisi
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
PDF	Powder Diffraction File
RT	Oda Sıcaklığı

SAED	Seçili Alan Elektron Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPS	Spark Plazma Sinterleme
TCC	Kapasitansın Sıcaklık Katsayısı
TCP	Elektriksel Geçirgenliğin Sıcaklık Katsayısı
TE	Termoelektrik
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
USP	Ultrasonik Sprey Pirolyzi
VGF	Dikey Gradyenli Dondurma
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Katıların enerjisinin atomlar arasındaki ayırma bağlılığının şematik diyagramı.	5
Şekil 2.2 (a) Metal, (b) bir özden yarı iletken ($T = 0K$) ve (c) bir yalıtkan için tipik bant diyagramları.	8
Şekil 2.3 Elmas kristal kübik yapısı.....	9
Şekil 2.4 Katkılı yarı iletken oluşturan kombinasyonlar	10
Şekil 2.5 Katkılı yarı iletken kafes yapıları a) zincblende kafes yapısı b) wurtzite kafes yapısı.	11
Şekil 2.6 N-tipi yarı iletken.....	12
Şekil 2.7 P-tipi yarı iletken.	12
Şekil 3.1 1,2 cm çapında, 5 g ağırlıkta bir bizmut külçesi.....	14
Şekil 3.2 Selenyum elementi	14
Şekil 3.3 Tellür kristali	15
Şekil 3.4 Antimonun görünümü.....	16
Şekil 3.5 Kadmiyum metali	16
Şekil 3.6 Bir cam tüp içerisinde neodimyum elementi.....	17
Şekil 4.1 Verneuil tekniği cihazı.....	22
Şekil 4.2 LEC tek-kristal büyütülmesinde kullanılan tipik bir fırının (kristal çekici) kesit görüntüsü.....	23
Şekil 4.3 Basınç kontrollü LEC metodu ile büyütülmüş bir 75 mm çapında, 240 mm uzunluğunda InP tek kristali	24
Şekil 4.4 Yatay Bridgman metodunun şematik gösterimi	25
Şekil 4.5 Bridgman tekniği gösterimi	27
Şekil 4.6 Kyropoulos tekniği gösterimi	27
Şekil 4.7 Knudsen (efüzyon) hücresi şematik gösterimi	31
Şekil 5.1 İnert gaz yoğunlaştırma yöntemi şematik görünümü	35
Şekil 5.2 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin şematik gösterimi	36
Şekil 5.3 Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu.....	38
Şekil 5.4 USP yönteminin şematik görünümü.	39
Şekil 5.5 Hidrojen redüksiyon yöntemi	40
Şekil 5.6 Mikroheterojen sisteme ait akış diyagramı.....	41
Şekil 5.7 Sıvı kristaller içerisinden nanopartikül sentezinin şematik görünümü.....	42
Şekil 5.8 Misel çözeltileri içerisinde nanopartikül sentezi içeren mikroskobik proses ..	42
Şekil 5.9 Kabuk/çekirdek nanopartikül üretiminin şematik görünümü.....	43
Şekil 5.10 Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü.....	44

Şekil 5.11	Metal tozların mekanik aşındırma işlemi	46
Şekil 5.12	Ti ₄₄ C ₅₆ alaşım tozlarının bilyeli öğütme işlemi sırasında a) 0 s, b) 1,1x10 ⁴ s, c) 4x10 ⁴ s ve d) 7,2x10 ⁵ s sonraki büyüklükleri	47
Şekil 5.13	Yüksek basınçlı burkulma işleminin şematik gösterimi.....	51
Şekil 6.1	Gaz atomize edilmiş tozun SEM mikrografisi (a) ve as-atomize tozun kesit mikro görüntüsü.....	61
Şekil 6.2	Gaz atomize edilmiş ağ. % 0.02 SbI ₃ katkılı % 95 Bi ₂ Te ₃ + % 5 Bi ₂ Se ₃ alaşımının SEM görüntüsü ve elementel dağılım haritası	62
Şekil 6.3	Ağırlıkça % 0.02 SbI ₃ katkılı %95 Bi ₂ Te ₃ + %5 Bi ₂ Se ₃ ekstrüde alaşımının boylamsal kesitte optik mikrogörüntüsü.....	63
Şekil 6.4	Tozlardan (a) ve ağırlıkça % 0.02 SbI ₃ katkılı %95 Bi ₂ Te ₃ + %5 Bi ₂ Se ₃ ekstrüde alaşımdan XRD izleri (b)	64
Şekil 6.5	Ağırlıkça % 0.02 SbI ₃ katkılı %95 Bi ₂ Te ₃ + %5 Bi ₂ Se ₃ alaşımının ekstrüzyon yönüne paralel kesitinden alınmış ince taneler gösteren TEM aydınlık alan görüntüsü	65
Şekil 6.6	Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağ. % 0.02 SbI ₃ katkılı % 95 Bi ₂ Te ₃ + % 5 Bi ₂ Se ₃ alaşımının Seebeck katsayısının katkı içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi.....	66
Şekil 6.7	Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağ. % 0.02 SbI ₃ katkılı % 95 Bi ₂ Te ₃ +% 5 Bi ₂ Se ₃ alaşımının elektriksel direnç değişiminin katkı içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi.....	67
Şekil 6.8	Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağ. % 0.02 SbI ₃ katkılı % 95 Bi ₂ Te ₃ + % 5 Bi ₂ Se ₃ alaşımının güç faktörünün katkı içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi.....	68
Şekil 6.9	Üst kısım: 12 m/s'den (en üstteki eğri) 32 m/s'ye (en alttaki eğri) değişen hızlarda eriyik döndürme yöntemiyle hazırlanan (Bi,Sb) ₂ Te ₃ 'ün tipik XRD diyagramları. Alt kısım: Bi ₂ Te ₃ ve Sb ₂ Te ₃ 'ün hesaplanmış yoğunlukları	71
Şekil 6.10	Farklı tavlama şartlarında eriyik döndürme metodu ile hazırlanmış p-tipi (Bi,Sb) ₂ Te ₃ 'ün Seebeck katsayısı gelişimi	71
Şekil 6.11	% 10 PbTe'lü bir numunenin derişik sulu çözelti ile 5 dk aşındırıldıktan sonraki elektron mikrografisi.....	72
Şekil 6.12	Değişik konsantrasyonlarda PbTe içeren p-tipi (Bi _{0,2} Sb _{0,8}) ₂ Te ₃ 'ün sıcaklık ölçümüne göre ZT değeri.....	73
Şekil 7.1	Analizlerde kullanılan XRD cihazı.....	92
Şekil 7.2	Analizlerde kullanılan DTA/TG cihazı	93
Şekil 7.3	Analizlerde kullanılan DSC cihazı	94
Şekil 7.4	Analizlerde kullanılan SEM/EDS cihazı	97
Şekil 7.5	Bizmutun XRD diyagramı	98
Şekil 7.6	Antimonun XRD diyagramı	99
Şekil 7.7	Tellürün XRD diyagramı.....	100
Şekil 7.8	Alaşım üretimi için vakum sistemleri.....	101
Şekil 7.9	Kuvars tüplerin oksii-asetilen kaynağı ile kapatılması.....	101
Şekil 7.10	Alaşım üretiminde kullanılan boru tipi hareketli fırın.....	102
Şekil 7.11	Yönlendirilmiş kristal büyütme cihazı	102
Şekil 7.12	Kristal büyütme sisteminde üretilen alaşım örneği	103
Şekil 7.13	% 75 mol Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı	104
Şekil 7.14	% 75 mol Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı.....	105
Şekil 7.15	% 75 mol Sb ₂ Te ₃ + %25 Bi ₂ Te ₃ + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları	

	difraktometresi	106
Şekil 7.16	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşıminın X-ışınları difraktometresi diyagramı	107
Şekil 7.17	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşıminın DTA-TG grafiği	109
Şekil 7.18	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te alaşıminın DTA-TG grafiği	110
Şekil 7.19	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd alaşıminın DTA-TG grafiği	111
Şekil 7.20	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te alaşıminın DTA-TG grafiği	112
Şekil 7.21	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 alaşıminın DSC eğrisi	113
Şekil 7.22	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşıminın DSC eğrisi	113
Şekil 7.23	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşıminın DSC eğrisi	114
Şekil 7.24	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşıminın DSC eğrisi	114
Şekil 7.25	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 alaşıminın 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri	115
Şekil 7.26	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşıminın 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri	116
Şekil 7.27	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşıminın 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri	116
Şekil 7.28	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşıminın 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri	117
Şekil 7.29	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşıminın EDS spektrumu	118
Şekil 7.30	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşıminın EDS spektrumu	119
Şekil 7.31	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşıminın EDS spektrumu ..	120
Şekil 7.32	% 75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşıminın EDS spektrumu	121

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Seçilmiş yarıiletkenler için kısmi bağ iyonikliği f_i	6
Çizelge 2.2 Si, Ge ve C yarı iletkenlerinin bazı önemli özellikleri	9
Çizelge 3.1 Bizmutun fiziksel özellikleri.	14
Çizelge 3.2 Selenyum fiziksel özellikleri	15
Çizelge 3.3 Tellürün fiziksel özellikleri.	15
Çizelge 3.4 Antimonun fiziksel özellikleri	16
Çizelge 3.5 Kadmiyumun fiziksel özellikleri	17
Çizelge 5.1 Nanoyapılar ve malzemeler	33
Çizelge 5.2 Nano yapıli malzeme sentez yöntemleri.....	34
Çizelge 6.1 Ekstrüde bileşiklerin katkı miktarları ile birlikte ortalama tane boyutları	64
Çizelge 6.2 Ekstrüde çubukların katkı miktarlarının fonksiyonu olarak oryantasyon faktörleri.....	64
Çizelge 7.1 Bizmutun XRD analizi sonucu	98
Çizelge 7.2 Antimonun XRD sonucu	99
Çizelge 7.3 Tellürün XRD sonucu.....	100
Çizelge 7.5 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşımının X ışınları difraktometresi diyagramı.....	105
Çizelge 7.6 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri.....	107
Çizelge 7.7 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri.....	108
Çizelge 7.8 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşımının element dağılımı.....	118
Çizelge 7.9 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 4 mol Te alaşımının element dağılımı	118
Çizelge 7.10 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 0,15 mol Nd alaşımının element dağılımı	119
Çizelge 7.11 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 0,15 mol Nd alaşımının element dağılımı-2.....	120
Çizelge 7.12 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 0,1 mol Nd +%4 mol Te alaşımının element dağılımı.....	120

KATKILI YARI İLETKEN ALAŞIMLARIN YAPISAL ANALİZLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Burcu TEKİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Isı enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürme ya da bunun tersi olan elektrik enerjisini en yüksek verimle soğutma sistemlerinde kullanmak son yılların önemli bir araştırma ve uygulama konusu olmuştur. Bu özelliklere sahip malzemeler termoelektrik malzemeler olarak adlandırılırlar. En iyi termoelektrik malzemeler Bi_2Te_3 bazlı yarıiletkenlerdir. Termoelektrik yarı iletken malzemelerin şu anda bile pek çok kullanım alanına sahip oldukları ve ileride bu malzemelerin daha çok kullanılacağı bilinmektedir. Bu sebeple yarıiletkenlerin elde etme teknikleri üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır ve gündemde olan diğer bir araştırma konusu kullanım alanını genişletecek yüksek performanslı termoelektrik yarıiletkenlerin elde edilmesidir.

Nanoyapılı malzemelerin kullanımı termoelektrik alanda yeni atılımları başlatmıştır. Boyutlarından dolayı nanomalzemelerin elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik özellikleri, aynı bileşimdeki hacimsel malzemelere göre daha üstündür. Bu nedenle bu alanda sürdürülen çalışmalarda son yıllarda büyük bir artış olduğu görülmektedir. Nanomalzemelerin sentezinde, karakterizasyonunda ve kullanımında yeni tekniklerin geliştirilmesi yapılan çalışmaların daha verimli olmasına katkıda bulunmaktadır.

Yarı iletken bizmut tellür ($\text{Bi} - \text{Te}$) ve antimon tellür ($\text{Sb} - \text{Te}$) alaşımları, orta sıcaklık (150 – 300 K) termoelektrik dönüşümde ilgi çekici malzemelerdendir. Katkılı yarı iletkenler ise birçok cihaz için düşük enerji tüketimi sağlar. Katkılı yarı iletkenlerin çoğu yüksek elektron hareketliliğine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle yüksek hız ve güç gerektiren cihazlarda kullanılabilirler. Geniş aralıklı bant açıklıklarına sahiptirler.

Bu özelliklerinden dolayı çeşitli üretim yöntemleriyle hazırlanan yarı iletken alaşımlar ve bunların termoelektrik özellikleri üzerine tane boyutu, bileşim, katkı içeriği gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmada kristal büyütme yöntemi ile üretilmiş Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 yarı iletken alaşımları, bileşimleri ve katkı içerikleri bakımından çeşitli enstrümental analiz yöntemleri ile incelenmiş, Te (tellür) ve Nd (neodimyum) katkılarının bu alaşımların mikro yapıları ve yapısal özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yarı iletken, Bi_2Te_3 alaşımları, Sb_2Te_3 alaşımları, nano malzeme, enstrümental analiz

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL ANALYSES OF DOPED SEMICONDUCTOR ALLOYS

Burcu TEKİN

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Converting heat energy directly to the electrical energy or vice versa using electrical energy in cooling systems with highest efficiency has been an important research and application subject of recent years. The materials having these properties are called thermoelectric materials. The best thermoelectric materials are Bi_2Te_3 based semiconductors. It is known that even now thermoelectric semiconductor materials have lots of use areas and these materials will be used more in the future. For this reason, studies on semiconductor production technics are increasing day by day and another research topic which is on agenda is obtaining thermoelectric semiconductors with high performance that will extend the field of use.

The use of nanostructured materials initiated new breakthroughs in thermoelectric field. Because of their dimensions electronic, magnetic, fotonik, structural and mechanical properties of nanomaterials are superior according to the bulk materials having the same composition. Therefore, ongoing studies in this area seem to have a huge increase in recent years. Developing new technics in synthesis, characterization and use of nanomaterials make contribution to studies to be more efficient.

Semiconducting bismuth telluride ($\text{Bi} - \text{Te}$) and antimony telluride ($\text{Sb} - \text{Te}$) alloys regarded as one of the attractive materials at medium temperature (150 – 300 K) thermoelectric conversion. Doped semiconductors provide low energy consumption for various devices. Most of doped semiconductors have high electron mobility. Because of these features, they can be used in devices that require high speed and power. They have band gap with large width.

Because of these properties, semiconductor alloys prepared by various production methods and effects of parameters such as particle size, composition and dopant content on thermoelectrical properties of these alloys are investigated.

In this study, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 semiconducting alloys produced by crystal growth method are searched by several instrumental analysis methods in respect to their composition and dopant contents, effects of telluride (Te) and neodymium (Nd) dopants on microstructure and structural properties of these alloys are determined.

Key words: Semiconductor, Bi_2Te_3 alloys, Sb_2Te_3 alloys, nanomaterial, instrumental analyses.

1.1 Literatür Özeti

Ioffe, katkılı yarıiletkenlerin diğer malzemelerden daha büyük termoelektrik etkiye sahip olduğunu bulduğundan beri, termoelektrik malzemeler kapsamlı olarak araştırılmaktadır. Dahası, hareketli parçalara ya da çevreye zararlı akışkanlara (kloroflorokarbonlar-CFC- gibi sıvı veya gazlar) veya hidrokloroflorokarbonlara (HCFC) sahip evsel soğutma sistemlerinin yarıiletkenlerle değiştirilebileceğini önermiştir. Bir termoelektrik jeneratör ısıyı elektriğe çevirebilir veya soğuktan sıcağa ısıyı pompalamak için elektriği kullanabilir. Bir termoelektrik jeneratörle yapılan bu çeşit soğutma küçük, düşük ağırlıklı, ucuz olabilir ve konvensiyonel soğutmaya göre daha hızlı soğutma ve ısıtma yapabilir. Termoelektrik malzemeler pek çok özel durumda kullanılabilir: lazer diyot soğutulması, bir çip üzerindeki termokimya, fiberoptikte, mikroelektrotermal sistemlerde vs. [1].

Termoelektrik verim (Z), $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ eşitliğinde verildiği gibi, malzemenin termoelektrik gücünün veya Seebeck katsayısının (α), elektriksel direncinin (ρ) ve termal iletkenliğinin (κ) bir fonksiyonudur. α^2 / ρ olarak tanımlanan güç faktörü, termoelektrik özelliklerin bir başka ifadesidir ve termoelektrik verim (Z), güç faktörü ile orantılıdır [2]. Katı çözeltiler alaşımlaması, elektriksel özellikleri ters yönde etkilemeden kafes ısı iletkenliğini düşürerek termoelektrik özellikleri geliştirebilir çünkü kısa-erimli kafes distorsiyonları ortaya çıkarır [3]. Katkı içeriğinin optimum şartını bulmak gereklidir çünkü termoelektrik verim (Z), taşıyıcı konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olan katkı miktarına da bağlıdır [2]. N-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ ve p-tipi $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ çözeltilerini içeren Bi_2Te_3 -bazlı katı çözeltiler, Peltier soğutma uygulamaları için oda sıcaklığı civarında en iyi termoelektrik malzemelerdir [4]. Hali hazırda Bi_2Te_3 bazlı

termoelektrik malzemeler, tek kristal büyütülmesi, sinterleme, mekanik alaşımlama, sıcak presleme, sıcak ekstrüzyon, ince film, tomruk (külçe-ingot) ekstrüzyon gibi yöntemlerle üretilebilmektedir [3]. Son teorik ve deneysel çalışmalar, nanoyapılı komponent içeren termoelektrik malzemelerin kullanımının bu malzemelerin yığın karşılıklarının kullanımına göre ZT (maksimum termoelektrik verim) değerini artırdığını göstermektedir [5]. Bu yüzden bilim adamları en iyi üretim yöntemi ve optimum katkıyı belirlemeye yönelmişlerdir ve bu amaçla üretilen yarı iletken alaşımların mikro yapıları, termoelektrik ve mekanik özelliklerini belirlemeye çalışılmaktadırlar.

1.2 Tezin Amacı

$\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ yarı iletken alaşımının ve bu alaşıma belli oranlarda eklenen elementlerle ürettiğimiz katkılı yarı iletken alaşımların termoelektrik özelliklerini belirlemek için bu alaşımların yapısal analizlerinin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Karakterizasyonda XRD, DTA-TG, DSC, SEM-EDS gibi çeşitli enstrümental analiz cihazları kullanılarak yarı iletken alaşımların kimyasal kompozisyonları, sıcaklık etkisine karşı değişimleri ve mikroyapıları gözlenmiş, bu karakterizasyon göz önünde bulundurularak en iyi termoelektrik malzeme olmaya aday karışım belirlenmeye çalışılmıştır.

1.3 Bulgular

Aynı bileşimdeki (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3) alaşım örnekleri üzerine %4 mol tellür (Te) katkısının, %0,15 mol neodimyum (Nd) katkısının ve her iki katkının birlikte kullanılmasının yapısal özellikler üzerine etkisi araştırılmış, sonuç olarak Nd'un ısısal olarak daha dayanıklı bir malzemeye yol açtığı bulunmuştur. Nd katkılı alaşımda, sıcaklık artışı ile birlikte katkısız alaşıma göre daha az ağırlık düşüşü gözlenmiştir. Termoelektrik özellikleri iyileştirmede kullanılan Te katkısının yanında, yapısal kararlılığı ve mekanik dayanımı da iyileştirecek Nd gibi katkılarla yapılan çalışmaların artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Böylece termoelektrik modül ve jeneratörlerde kullanılan yarı iletken alaşımların çalışma sıcaklığı aralıkları, dolayısıyla kullanım alanları genişletilmiş olacaktır.

BÖLÜM 2

YARI İLETKENLER

Katılar elektrik iletkenlikleri bakımından iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Yarı iletkenleri yalıtkanlardan daha iletken; ancak oda koşullarında elektriği iletkenlere göre daha az ileten malzemeler olarak tanımlayabiliriz [6].

Yarıiletkenler, özellikleri ve uygulamalarına göre birçok farklı şekilde tanımlanabilirler. Örneğin yarıiletkenleri elektronik bant yapılarını, periyodik tablodaki yerlerini (örneğin grup IV, III-V ve II-VI bileşikleri), kristal yapılarını veya elektriksel özelliklerini baz alarak sınıflandırabiliriz. Yarıiletkenleri anlamak ve tanımlamak için onların atomlar arası bağ konfigürasyonlarını, yapısal özelliklerini ve malzemede var olan çeşitli hataları bilmek gerekir.

Yapılarına göre katıların ana kategorileri, *kristalli (kristalin)*, *çok kristalli (polikristalin)* ve *amorfl* olarak ayrılır. Bazı çok kristalli ve amorf yarıiletkenler çeşitli elektronik araçlarda geniş kullanım alanı bulsa da, elektronik uygulamalarda kullanılan yarıiletkenlerin çoğu kristalin malzemelerdir. Kristalin malzemelerde, atomlar periyodik ve düzenli tekrarlanan üç boyutlu bir modelde düzenlenmişlerdir. Kristallerin tanımı için, bir *kafes*, her biri eş çevrelere sahip olan kafes uçlarının üç boyutta bir periyodik sırası olarak tanımlanabilir. Tüm katı, *basit hücre* denilen yapının üç boyutta tekrarlı ötelemesi ile oluşur. Geometrik kolaylık için, kristal malzemenin yapı bloğu olarak daha büyük bir atomik model, bir *temel hücre (unit cell)*, seçmek de mümkündür. Yarıiletkenleri periyodiklik temelinde katılar olarak tanımlamak büyük öneme sahiptir, bu tanımlama, 5×10^{22} atom/cm³ gibi büyük bir toplam seçmek yerine tek bir temel hücre seçerek kontrol edilebilir hale gelir.

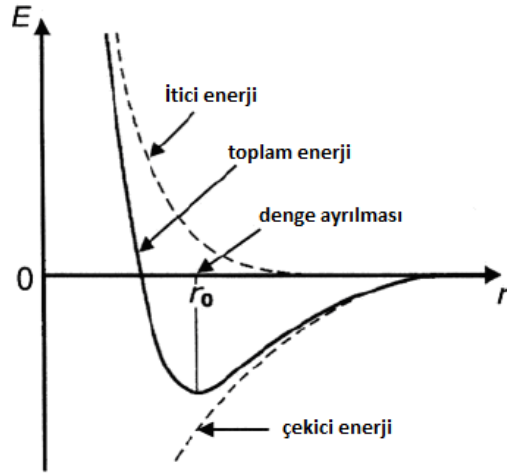
Çok kristalli malzemelerde, *tane* olarak adlandırılan çok sayıda kristal bölge farklı yönelimlere (oryantasyon) sahiptir ve bu kristal bölgeler *tane sınırları* ile ayrılmışlardır. Kristal malzemelerin aksine, amorf yarıiletkenler, periyodik yapıya sahip olmayan kısa erimli düzendedirler.

Yarıiletken teknolojisinin temel çabalarından biri, istenmeyen hata yoğunluklarını yarıiletken özelliklerini veya araç performansını etkilemeyecek düzeye düşürmektir. Yarıiletkenlerdeki hataların varlığı her zaman öngörülmesi ve bunların çeşitli yarıiletken özellikleri üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulmalı ise de, öncelikle katı halin ideal bir resmini, sonsuz bir düzenli sırada atomlar içeren bir sistem olarak geliştirmeliyiz. (Ancak, sonlu ideal bir katının serbest yüzeyi bile bir hatadır, çünkü o, asılı sallanan bağlar gibi hatalar içeren bir süreksizliktir.) Gerçek katılar, etkileri hem neredeyse mükemmel-dizili kristal yapıda hem de malzemenin fiziksel özellikleri üzerinde olan çeşitli düzensizlikler temelinde anlaşılabilir.

Daha önce belirtildiği gibi, katı haldeki malzemeler pek çok farklı şekilde ayrılabilirler. Önemli bir sınıflandırma şeması, atomların bağ konfigürasyonu temeline dayanır. Bir katıda, atomlar çekici ve itici kuvvetler arasındaki denge ile bir arada tutulurlar. Daha geniş atomlar arası mesafelerde, çekici kuvvetler baskın iken daha küçük olanlarda itici kuvvetler baskındır. Bir kristalin enerjisi $E(r)$, çekme ve itmenin ayrı mekanizmaları olarak bir ilk yaklaşım gibi tanımlanabilir.

$$E(r) = A/r^n - B/r^m \quad (2.1)$$

Burada r , en yakın komşu atomlar arasındaki ayrımdır; A , B , n ve m verilen bir kristal için spesifik sabitlerdir: A/r^n terimi itmeyi, $(-B/r^m)$ terimi de çekmeyi gösterir. Çekme ve itme kuvvetleri arasındaki denge, toplam enerjinin minimizasyonu şartıyla belirlenen atomlar arası boşlukta oluşur (Şekil 2.1). Bu şart, eğer katıdaki her atom eş bir durum içinde ise yerine getirilir. Böylece, kristal malzemelerde atomlar periyodik, düzenli tekrarlayan üç boyutlu model içinde dizilirler. Atomların uzun erimli düzende böyle bir periyodik dizilişi *kafes* olarak adlandırılır ve tüm katı ilkel hücrenin (ya da alternatif olarak temel hücrenin) üç boyutta tekrarlayan ötelemesi ile oluşturulabilir [7].



Şekil 2.1 Katıların enerjisinin atomlar arasındaki ayrıma bağlılığının şematik diyagramı [7].

Şekil 2.1’de toplam enerji eğrisinin minimum noktası denge ayrımı r_0 ’a karşılık gelir. Atomlar arası kuvvetler, çekirdeğin etrafındaki dış elektronların dağılımına bağlıdır, ve katının tek tip atomdan mı yoksa daha fazla atomdan mı oluştuğuna da bağlıdır. Katılarda, beş temel bağlanma vardır. Bunlar (i) *iyonik*, (ii) *kovalent*, (iii) *metalik*, (iv) *moleküler (van der Waals)* ve (v) *hidrojen* bağlarıdır. İyonik bağlar, zıt yüklü iyonlar arasındaki Coulombic çekme yoluyla elektronlar bir atomdan diğerine transfer edildiğinde oluşur. Kovalent bağ durumunda, elektronlar komşu atomlar arasında paylaşılır: metalik bağ, iyonların pozitif dizilişi ile negatif elektron gazı arasındaki elektrostatik etkileşim olarak düşünülebilir. Nispeten zayıf olan moleküler veya van der Waals bağı, elektrik dipol-dipol etkileşimleri sayesinde olur. Hidrojen bağı, bir hidrojen bileşiği ve oksijen gibi son derece elektronegatif atomlar arasında oluşur. Grup IV yarıiletkenlerinde atomlar arası bağ (ör. Si), dış elektronların eşit paylaşımı ile kovalenttir. Bileşik yarıiletkenlerde, grup III-V (ör. GaAs) ve grup II-VI (ör. CdTe) bileşikleri gibi, elektronlar atomlar arasında eşit olarak paylaşılmazlar, bu karışık iyonik ve kovalent bağa yol açar. Phillips tarafından geliştirilen bir fraksiyonel bağ iyonikliği teorisi, dielektrik katılardaki bir bağın kısmi iyonik veya kovalent doğasını ele alır. Daha önce belirtildiği gibi, elektronların atomlar arasında eşit olarak paylaşılmaması kısmi iyonizasyona ve karışık kovalent ve iyonik bağa sebep olur. Bu bağlamda ‘iyonlaşma derecesini’ değerlendirmek önemlidir. Phillips tarafından geliştirilen teori, bir serbest elektron gazı ile *Penn aralığı(bandı)* olarak nitelendirilen bir ortalama enerji bandını göz önünde bulundurur. *Kısmi bağ iyonikliği (f_i)*, seçilmiş bazı yarıiletkenler

için Çizelge 2.1’de listelenmiştir. Phillips göstermiştir ki, kohezif enerji ve oluşum ısısı gibi bazı özellikler f_i ’ye doğrusal olarak bağlıdır [7].

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi, bir çok yarıiletkeninde bağlanma iyonik ve kovalent etkileşimlerin bir karışımı olarak tanımlanır.

Çizelge 2.1 Seçilmiş yarıiletkenler için kısmi bağ iyonikliği f_i [7].

Yarı iletken	f_i (%)
Ge	0
Si	0
C	0
SiC	17.7
GaSb	26.0
GaAs	31.0
GaP	32.8
InAs	35.9
InP	42.1
ZnS	62.3
CdTe	67.5
CdS	67.9

Kristal yapıları, bir atom ya da atomlar grubunun 14 *Bravais uzay kafesinden* birinin her noktasında tekrarlayan hareketi ile oluşturulabilir (uzay kafesi yedi *kristal sistemden* birine aittir). Kristal katılarda periyodikliğin varlığı, katı-halin teorik davranışını büyük ölçüde kolaylaştıran önemli bir özelliktir. Birçok yarıiletken, her atomun tetrahedral bir konfigürasyonda dört en yakın komşunun olduğu elmas yapısı veya çinkoblend yapısında kristalize olur. Kristalografik düzlemler üç boyutlu bir kafeste paralel düzlemlerin düzenlenmesi için *Miller indisleri* (hkl) ile tanımlanabilirler. Kristal kafesteki bu kristalografik yönler, $[hkl]$ notasyonu ile belirlenen üç tamsayı düzenlenmesi ile ifade edilirler; yapısal eşdeğer yönler (hkl) olarak tasarlanırlar. Kristal yapıların analizi tipik olarak X-ışınları difraksiyon (kırınım) tekniklerini kullanarak yapılır (ve *Bragg kırınım yasası*). Böyle kırınım şemalarından alınabilecek temel bilgi, kristal kafes tipi ve kafes parametreleridir. Kristallerdeki değişik düzlemlerin yönelimleri (oryantasyon) ve kırınım şemaları, *karşılıklı* (*reciprocal*) uzay konseptinin başlatılmasıyla büyük oranda kolaylaştırılmıştır, bu konsept katı-hal teorisinde elektronik band yapısının tanımlanmasında da önemlidir; karşılıklı uzay \mathbf{k} -uzayı olarak da gösterilir (veya dalga vektör uzayı veya momentum uzayı).

Kristal yapıların önemli bir değerlendirmesi, sabit kafes noktalarına uygulanan simetri özellikleri (işlemleri) ile ilgili kavramı içerir. Simetri operasyonlarının (işlemlerinin) toplanması *nokta grubu* olarak adlandırılır. Nokta grup operasyonları, öteleme simetrisi ile birlikte (öteleme vektörü \mathbf{R} olarak), bir kristalin *uzay grubunu* tanımlar.

Yarıiletkenler, genel olarak, çok çeşitli yapısal hatalar ve süreksiz (transient) hatalar içerebilirler. Yapısal hatalar, (i) *nokta hatalarını* (yerdeğiştirme ile ilgili veya çatlağa ait safsızlık atomları ve boşluklar), (ii) *tek-boyutlu* veya *çizgi hataları* (dislokasyonlar), (iii) *iki-boyutlu* veya *düzlemsel hatalar* (yüzeyler, tane sınırları ve dizilim kusurları), ve (iv) *üç-boyutlu* veya *hacim hataları* (boşluklar ve katılmalar). Süreksiz hatalar *fononlar* gibi temel uyarımlardır (örneğin kafes titreşim enerjisinin payı gibi). Gerçek katılarda, hatalar etkileşebilir ve birçok olası kombinasyon oluşturabilirler ve serbest elektron ve boşluklar (delikler) için çekici merkezler olarak davranabilirler. Hatalar, hem yarıiletkenlerin davranışını ve özelliklerini anlamada hem de yarıiletken araçların işlem ve güvenilirliğinde can alıcı bir rol oynarlar. Yarıiletkenlerde hataların varlığı, enerji aralığındaki enerji durumlarının başlangıcına, hatalar tarafından artırılmış saçılma yoluyla taşıyıcı mobilitesinde düşüşe, optik olaylarda fazla taşıyıcıların rekombinasyon proseslerinde değişime yol açar ve hatalar uzatılmış bir işlem sırasında aracın bozunmasına ve başarısızlığına sebep olabilir. Yarıiletken sentezi ve araç üretiminin ana amaçlarından biri, istenmeyen hata yoğunluğunu, yarıiletkenin özelliklerini veya aracın performansını etkilemeyecek kadar yeterince düşük düzeylere düşürmektir [7].

Malzemelerin elektrik direnci geometrilerinin bir fonksiyonudur:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.2)$$

R malzemenin elektrik direncini, L uzunluğu, A kesit alanını ve ρ malzemenin özdirencini belirtmektedir. Katı maddelerin özdirenci atomların veya moleküllerin birbirlerine nasıl bağlandıkları ile ilgilidir.

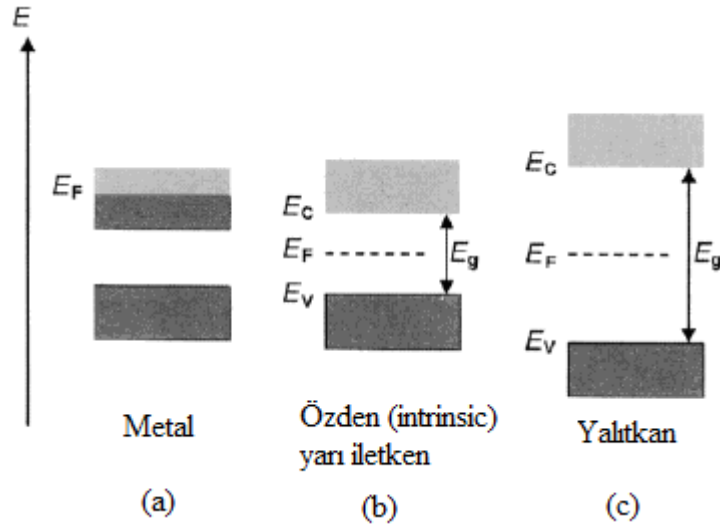
Katı hal fiziğinde yarı iletken terimi, elektrik direnci 10^{-2} - 10^9 Ωcm aralığında değişen malzemeler için kullanılır. En çok bilinen yarı iletken Silisyum (Si) olmakla beraber doğada bulunan birçok mineral (ZnS, Cu₂O, PbS vs.) yarı iletkendir. Yarı iletkenler çeşitli kristal yapılarında ve değişik kimyasal bileşimlerde bulunabilirler. Elementel veya karbon nanotüpler ve GaAs'de olduğu gibi ikili bileşimler halinde de bulunabilirler [6].

Yarı iletkenlerin en önemli özelliği elektrik iletiminin sıcaklığa bağlı olmasıdır. Yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça özdirenç azalır ve elektrik iletimi artar. Metallerde yani iletken malzemelerde bu durumun tam tersi söz konusudur. Metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç de artar ve elektrik iletimi azalır. Yarı iletkenlerde elektrik iletimi sıcaklığa ve malzemenin içerdiği safsızlığa bağlı olarak değişiklik gösterir.

Enerji band aralığı da yarı iletkenler için bir diğer önemli parametredir. Bu değer 0 ve 4 eV arasında değişiklik gösterir. Enerji band aralığı elmas için 5,5 eV'a kadar çıkmaktadır.

2.1 Yarı İletkenlerin Mekanizması

Yarı iletkenlerin bant diyagramları yalıtkanların bant diyagramına benzerlik gösterir. Ancak yarı iletkenlerin yasak band aralıkları daha küçüktür. Yasak band aralıklarında taşıyıcı bulunmaz.



Şekil 2.2 (a) Metal, (b) bir özden yarı iletken (T = 0K) ve (c) bir yalıtkan için tipik bant diyagramları [7].

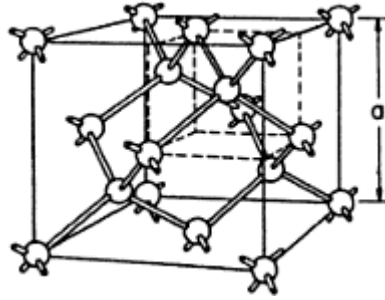
Şekil 2.2'de Kesik çizgiler Fermi seviyesini, koyu bölgeler dolu bantları ve açık bölgeler boş bantları göstermektedir. İletken ve yarı iletkenlerde dış elektrik alanı etkisiyle kristaldeki elektron hızlarında değişim meydana gelir. Elektriksel kuvvete karşı hareket eden elektronların hızları küçülür, elektriksel kuvvet yönünde hareket eden elektronların hızları ise büyür. Dış elektrik alan elektronlara ilave momentum verir ve elektron boş üst düzeye geçebilir. Yalıtkanlarda valans bandı elektronlarla doludur ve

yasak bant genişliği fazladır ($>4-5$ eV). Bu nedenle yüksek elektrik alanı elektronları iletim bandına geçiremez, elektrik akımı oluşmaz.

Yarı iletkenlerin yasak bant genişliği yalıtkanlarından küçüktür. Isısal enerjileri nedeniyle elektronlar valans bandından iletim bandına geçebilir ve elektrik akımı meydana gelir [8].

2.2 Özden Yarı İletkenler

Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi saf yarı iletken kristaller, özden yarı iletken olarak tanımlanır. Si, Ge ve diğer IV. grup elementleri elmasla benzer kristal yapıya sahiptirler (Şekil 2.3). Her atom, 4 komşu atomu tarafından çevrelenmiştir. Bu maddeler 4 valans elektronuna sahiptirler. Fosfor (P), sülfür (S), selenyum (Se) ve Tellür (Te) gibi 5. ve 6. grup elementleri de yarı iletken özellik göstermektedir.



Şekil 2.3 Elmas kristal kübik yapısı [9]

Aşağıdaki çizelge üç temel özden yarı iletkenin önemli özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 Si, Ge ve C yarı iletkenlerinin bazı önemli özellikleri [10]

	Silisyum (Si)	Germanyum (Ge)	Karbon (C)
Kristal yapı	Elmas	Elmas	Elmas
En yakın komşu atom uzaklığı (nm)	0,154	0,235	0,245
Yoğunluk (g/cm^3)	2,329	5,323	3,515
Elektron ilgisi (eV)	4,05	4,0	/
Kafes sabiti (Å)	5,431	5,658	3,567
Erime noktası (K)	3773	1683	1210

Özden yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça özdirenç eksponansiyel bir şekilde azalır ve böylece iletkenlik artar.

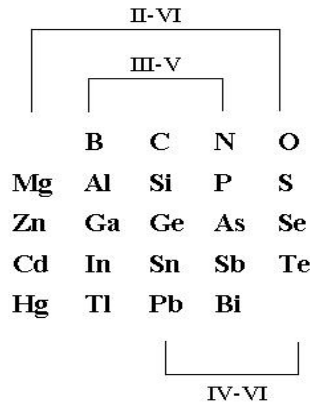
$$\rho \equiv A \cdot \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.3)$$

(2.3) denkleminde ρ öz direnci, k Boltzman sabitini, E_g bant genişliğini ifade etmektedir [8].

2.3 Katkılı Yarı İletkenler

İdeal kristal yapısından tüm sapmaların zararlı olmadığı belirtilmelidir. Pek çok araçta n-tipi ve p-tipi katkılı bölgeler ve epitaksiyel çoklu tabakalar mevcuttur. Bu yüzden, kristaller içindeki safsızlık atomlarını malzemenin kullanımında zarar verici ise nokta hataları olarak göz önünde tutulur, diğer yandan, malzemenin içinde elektriksel iletkenliği ve optik özellikleri kontrol etmek için kasıtlı olarak katılmış iseler, onları donör (verici) veya akseptör (alıcı) ve rekombinasyon (yeniden birleşim) merkezleri olarak adlandırılır [7].

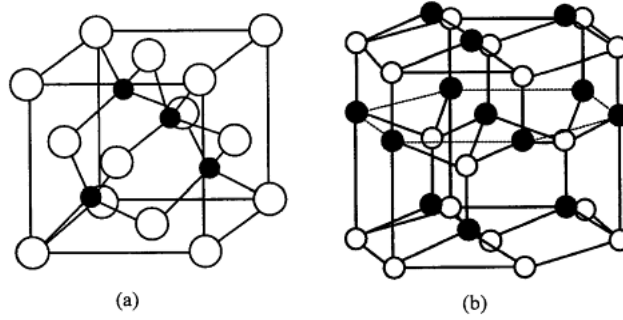
Bir veya daha fazla elementin bileşimiyle meydana gelen yarı iletkenlere katkılı yarı iletkenler denir.



Şekil 2.4 Katkılı yarı iletken oluşturan kombinasyonlar [9]

Grup III ve V elementlerinden meydana gelen bileşikler (Örnek: GaAs, InSb), grup IV üyeleriyle benzer özelliklere sahiptirler. Ancak bu bileşiklerde kovalent bağların yanı sıra iyonik bağların da etkisi görülmektedir. İyoniklik yarı iletkenin özelliklerinde değişime neden olmaktadır ayrıca iyonlar arasındaki Coulomb etkileşimi artar. ZnS gibi grup II-VI bileşiklerinde iyoniklik daha fazladır ve bu yarı iletkenlerde bant aralıkları 1eV'dan fazladır. İyonlar arasındaki Coulomb etkileşiminin neden olduğu kristaldeki

koheziv enerjideki artış kristal yapısını etkiler ve yapının tetrahedral yapıdan uzaklaşmasına neden olur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Katkılı yarı iletken kafes yapıları a) zincblende kafes yapısı b) wurtzite kafes yapısı [11].

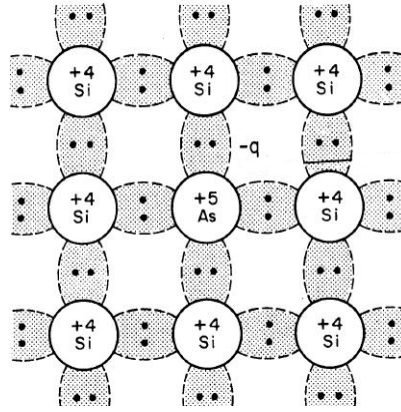
Katkılı yarı iletkenlerde, iletkenlik sıcaklığa ve safsızlık konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin NiO normal koşullarda yalıtkan davranış gösterirken %1 oranında Li_2O ilavesi yapıldığında iletkenlik 10^3 faktöründe artış gösterir.

Katkılı yarı iletkenlerin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Birçok cihaz için düşük enerji tüketimi sağlar.
- Katkılı yarı iletkenlerin çoğu yüksek elektron hareketliliğine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle yüksek hız ve güç gerektiren cihazlarda kullanılabilirler.
- Geniş aralıklı bant açıklıklarına sahiptirler [9].

2.4 N-Tipi Katkılı Yarı İletkenler

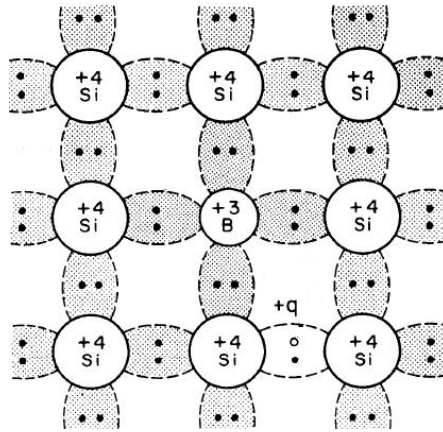
N-tipi yarı iletkenler eksi tip yarı iletkenlerdir. IVA grubu üyesi olan Si ve Ge gibi özden yarı iletkenlere VA grubundan bir elementle katkı yapıldığında katkı elementinin bir atomu Si atomunun yerini alır ve fazladan bir elektron açığa çıkar. Bir elektrik alanının etkisine girdiğinde fazla elektron serbest hale gelir ve katkı atomu iyonlaşarak artı yüke sahip olur. P, As, Sb gibi 5 valans elektronuna sahip atomlar Si veya Ge elementlerine katıldıklarında iyonlaşır ve bu özelliklerinden dolayı *verici katkı atomu* olarak adlandırılırlar. Si ve Ge gibi elementler ise bu durumda yük taşıyıcı elektronlar içerdiklerinden dolayı *n-tipi katkı yarı iletken* adını alırlar [12].



Şekil 2.6 N-tipi yarı iletken [12].

2.5 P-Tipi Katkılı Yarı İletkenler

Bor gibi IIIA grubu üyesi atomlar Si veya Ge yarı iletkenlerine katıldıklarında katkı elementinin bir atomu Si veya Ge atomlarından birinin yerini alır. Katkı elementi 3 valans elektrona sahip olduğundan elektronlardan birisi eksik olur ve katkı atomu ve Si bağları arasında bir delik meydana gelir. Kafeste meydana gelen bu elektron eksikliği nedeniyle madde pozitif bir yapı kazanır. Bu durumda Si ve Ge elementlerine Bor gibi 3 valans elektrona sahip element katıldığında madde *p-tipi katkı yarı iletken* adını alırken, bor *alıcı atom* olarak adlandırılır [12].



Şekil 2.7 P-tipi yarı iletken [12].

YARI İLETKEN ALAŞIMLAR

Alaşım iki veya daha fazla maddenin fiziksel karışımıdır. Alaşım kristali karışım kristali veya katı çözelti olarak da adlandırılır. Bileşik ise kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Örneğin GaAs Ga atomlarının As atomlarına bağlanması ile oluşur bu yüzden GaAs bir bileşiktir, alaşım değildir. $Al_xGa_{1-x}As$ ise AlAs ve GaAs bileşiklerinden oluşan bir yarı iletken alaşımıdır. Alaşımın kovalent bağlar içerir. Bileşiklerde ise kovalent bağların yanı sıra iyonik bağlar da bulunmaktadır. Bu yönleriyle alaşım ve bileşikler birbirlerinden ayrılırlar [13].

Yarı iletken alaşım üç gruba ayrılırlar:

- İkili alaşım: İki özden yarı iletkenin (Örnek: elmas, Si, Ge) karışımıdır.
- Sözde ikili alaşım (üçlü alaşım): Sözde ikili alaşım iki bileşik yarı iletkenin karışımıdır. Bileşiklerde sadece bir element farklıdır. Bu alaşımlara en iyi örnek GaAs-AlAs alaşımıdır. Ortak element bu alaşımda As'dir.
- Sözde üçlü, dördü veya daha yüksek dereceli alaşım: Üç, dört veya daha fazla bileşik yarı iletkenin karışımıdır. Sözde üçlü alaşım bir elementin ortak olduğu, üç bileşenin karışımından meydana gelir. Bu alaşımlara örnek olarak AlAs-GaAs-InAs alaşımı verilebilir [14].

3.1 Yarı İletken Alaşımlarda Kullanılan Bazı Elementler

Yarı iletken alaşımları daha ayrıntılı incelemeye başlamadan önce yarı iletken alaşımın oluşturmada kullanılan önemli bazı elementler ve bunların özelliklerine göz atmakta fayda vardır.

3.1.1 Bizmut

Simgesi Bi olan bizmut elementinin atom numarası 83'tür. Atom ağırlığı 208.98, temel elektronik konfigürasyonu ise $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ şeklindedir. Kristal yapısı eşkenar dörtgen olup, manyetik olarak negatif etki altında diamagnetik özellik gösterir [12].



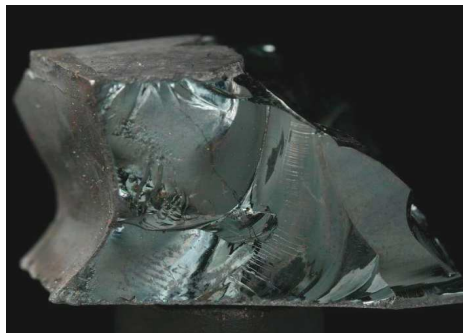
Şekil 3.1 1,2 cm çapında, 5 g ağırlıkta bir bizmut külçesi [15]

Çizelge 3.1 Bizmutun fiziksel özellikleri [12].

Yoğunluk	Molar Hacim	Erime Noktası	Kaynama Noktası	298 K'deki spesifik ısısı
9747 kg.m ⁻³	21,44 cm ³	544,6 K	1830 K	122 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
9,75 g.cm ⁻³	-	271,4 °C	1557 °C	-
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
11	8,2	7,2	-	-
Elektriksel İletkenlik nΩm				
78 K	273 K	298 K	573 K	973 K
350	1070	1300	1290	1550

3.1.2 Selenyum

Simgesi Se olan selenyum elementinin atom numarası 34'tür. Atom ağırlığı 78.96, temel elektronik konfigürasyonu ise $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ şeklindedir. Kristal yapısı trigonal olup, manyetik olarak negatif etki altında diamagnetik özellik gösterir [12].



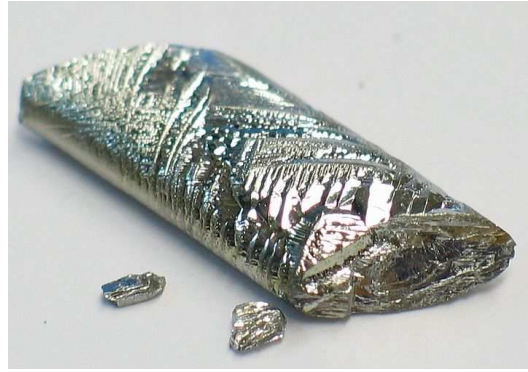
Şekil 3.2 Selenyum elementi [16]

Çizelge 3.2 Selenyum fiziksel özellikleri [12]

Yoğunluk	Molar Hacim	Erime Noktası	Kaynama Noktası	298 K'deki spesifik ısı
4810 kg.m ⁻³	16,42 cm ³	490 K	985 K	322 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
4,81 g.cm ⁻³	-	217 °C	685 °C	-
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)				
173 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	2,04	-	-	-
Elektriksel İletkenlik nΩm				
78 K	273 K	373 K	573 K	973 K
-	120	-	-	-

3.1.3 Tellür

Simgesi Te olan tellür elementinin atom numarası 52'dir. Atom ağırlığı 127.60, temel elektronik konfigürasyonu ise [Kr]4d¹⁰5s²5p⁶ şeklindedir. Kristal yapısı trigonal olup, manyetik olarak negatif etki altında diamagnetik özellik gösterir [12].



Şekil 3.3 Tellür kristali [17]

Çizelge 3.3 Tellürün fiziksel özellikleri [12].

Yoğunluk	Molar Hacim	Erime Noktası	Kaynama Noktası	298 K'deki spesifik ısı
6240 kg.m ⁻³	20,45 cm ³	722,7 K	1261 K	201 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
6,24 g.cm ⁻³	-	449,5 °C	988 °C	-
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)				
173 K	298 K	373 K	573 K	973 K
-	2,35	-	-	-
Elektriksel İletkenlik nΩm				
78 K	273 K	373 K	573 K	973 K
-	5.10 ⁶	-	-	-

3.1.4 Antimon

Simgesi Sb olan antimon elementinin atom numarası 51'dir. Atom ağırlığı 121.75, temel elektronik konfigürasyonu ise $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$ şeklindedir. Kristal yapısı rombohedral olup, manyetik olarak negatif etki altında diamagnetik özellik gösterir [12].



Şekil 3.4 Antimonun görünümü [18]

Çizelge 3.4 Antimonun fiziksel özellikleri [12]

Yoğunluk	Molar Hacim	Erime Noktası	Kaynama Noktası	298 K'deki spesifik ısı
6691 kg.m^{-3}	$18,20 \text{ cm}^3$	903,8 K	1860 K	$207 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
$6,69 \text{ g.cm}^{-3}$	-	630,6 °C	1587 °C	-
Termal İletkenlik ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
33	25,5	22	19	-
Elektriksel İletkenlik $n\Omega\text{m}$				
78 K	273 K	373 K	573 K	973 K
80	390	590	-	1140

3.1.5 Kadmiyum

Simgesi Cd olan kadmiyum elementinin atom numarası 48'dir. Atom ağırlığı 112.41, temel elektronik konfigürasyonu ise $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ şeklindedir. Kristal yapısı hekzagonal olup, manyetik olarak negatif etki altında diamagnetik özellik gösterir [12].



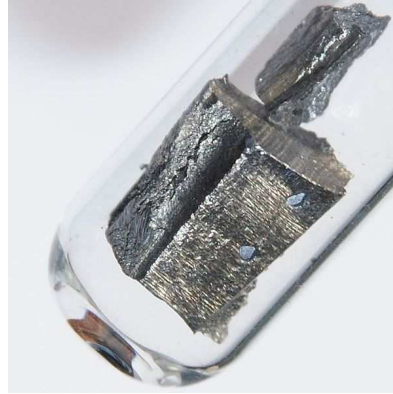
Şekil 3.5 Kadmiyum metali [19]

Çizelge 3.5 Kadmiyumun fiziksel özellikleri [12]

Yoğunluk	Molar Hacim	Erime Noktası	Kaynama Noktası	298 K'deki spesifik ısı
8650 kg.m ⁻³	13,00 cm ³	594,3 K	1040 K	231 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
8,65 g.cm ⁻³	-	321,1 °C	767 °C	-
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)				
173 K	273 K	373 K	573 K	973 K
100	97	95	89	-
Elektriksel İletkenlik nΩm				
78 K	273 K	373 K	873 K	973 K
16	68	98	363	-

3.1.6 Neodimyum

Simgesi Nd olan neodimyum elementi von Weisbach tarafından 1885'te bulunmuştur. Atom ağırlığı 144.24 g, özkütlesi sıvı halde 6.80 g/mL, gaz halde 7.002 g/L'dir. Erime noktası 1010 °C, kaynama noktası 3127 °C'dir. Elementin 16 adet izotopu vardır. Son yörünge orbitali 4f⁴ olup elektronların 2, 8, 18, 22, 8 ve 2 şeklindedir. Standart hali 298K'de katı, gümüşümsü beyaz, hafif sarımsı renkte ve metallere sınıftandır.



Şekil 3.6 Bir cam tüp içerisinde neodimyum elementi [20]

%18 oranında kompleks alaşım halinde bir metaldir. Açık gümüşümsü metal parlaklığındadır. Neodimyum, yüksek reaktivlikte nadir bulunan toprak metalidir ve havada çok çabuk kararır, parçalanarak oksit haline gelir ve ileri oksitlenmelere maruz kalır. Nadir bulunan toprak metalidir [12].

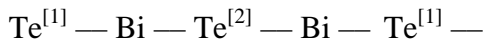
3.2 Bizmut ve Antimon Temelli Yarı İletken Alaşımlar

Yarı iletken bizmut tellür (Bi – Te) ve antimon tellür (Sb – Te) alaşımları, orta sıcaklık (150 – 300 K) termoelektrik dönüşümde ilgi çekici malzemelerden biridir. Bu alaşımlar için oluşturulan faz diyagramlarına göre, katılma sırasında pek çok tip intermetalik

(metaller arası) bileşik oluşur. Bunların içinden, Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 eşleşik eriyen bileşikleri ve onların katı çözeltileri termoelektrik malzemeler olarak sıkça kullanılırken, BiTe , SbTe , Bi_2Te ve Sb_2Te uyumsuz eriyen bileşikler olarak sınıflandırılırlar. Çünkü bu sözü edilen bileşikler genellikle peritektik bir reaksiyon üzerinden oluşurlar, hızlı katılaştırma tarafından etkili olarak baskılanmış olmalı, bu da termoelektrik fazların oluşumuna yol açar. Hızlı suda sertleştirme ile oluşturulan eşleşik eriyen bileşikler için genel stokiyometri X_2Y_3 olarak bilinir, Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ ve $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ 'te olduğu gibi. Dahası hızlı katılaştırma tekniği alaşımın homojen bir katı çözelti oluşturmasına izin verir, nitekim termoelektrik özellikler yapısal homojeniteye bağlıdır [21].

Bizmut tellürün (Bi_2Te_3) etkili bir termoelektrik malzeme olduğu hakkındaki ilk makale 1954'te çıkmıştır. P-tipi bileşik numunesinin bizmuttan yapılmış negatif bir termoelemente bağlanmasıyla yapılmış bir termokuplun oda sıcaklığının altında Peltier etkisiyle 26 K'lik bir soğutma etkisi sergilediği bulunmuştur [22].

Bizmut tellür, mekanik özelliklerinde önemli derecede anizotropik olan tek kristaller oluşturur. Kristal yapısı bizmut ve tellür atomlarının paralel tabakalar halinde düzenlendiği aşağıdaki sıradaki gibidir:



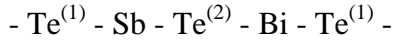
Bu sıra sürekli olarak tekrarlanır. Her iki tarafta da Bi ve Te atomları arasında kuvvetli kovalent-iyonik bağlar oluşur, ancak Te atom tabakaları komşu Te katmanlarına sadece zayıf van der Waals bağlarıyla bağlanmaya eğilimlidirler. Bizmut tellür kristallerinin, trigonal ya da *c*-yönü normalinde, katmanların yönü boyunca kolayca ayrıldığı bulunmuştur. *c*-eksenine dik, birbirine 60°'de eğilimli iki *a*-ekseni vardır [22].

a-ekseni ve *c*-yönü düzleminde farklı olan sadece mekanik özellikler değildir. Örneğin, elektriksel ve ısı iletkenlikler, çatlak düzlemi paralelinde dik olandan daha yüksektir.

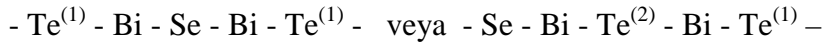
Bizmut tellür yüksek ortalama atom ağırlığı sebebiyle çalışılmak için seçilmiştir. Ayrıca görece düşük erime sıcaklığı (585°C) vardır ve hem Ioffe hem de Keyes tarafından belirlenen düşük kafes iletkenliği kriterine uyar. İlk deneylerde malzeme, elementlerin doğru oranlarda yapılan karışımının bölge-eritmesiyle üretilmiştir. Katkılama seviyesini optimize etmek için bir çaba harcanmamıştır ancak tesadüfen ergitilerek büyütülen bizmut tellür Bi_2Te_3 stokiyometrik formülüne sahip değildir. Bunun yerine, bazı Te

bölgelerindeki boşluklara karşılık gelen Bi atomu fazlalığı vardır. Fazla Bi atomlarının, p-tipi iletim anlamına gelen alıcı (acceptor) safsızlıkları gibi davrandığı görülmektedir [22].

Bi_2Te_3 bileşiği, Bi_2Se_3 ve Sb_2Te_3 bileşikleriyle devamlı izomorf katı çözeltiler oluşturmaktadır. Se, Bi, Te ve Sb'nin kovalent çapları sırasıyla 1,17, 1,37 ve 1,41 angstrom oldukları belirlenmiştir. Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 katı çözeltilerinde Sb atomları Bi atomlarının yerine geçmektedir.



Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 katı çözeltilerinde Se atomu prensip olarak $\text{Te}^{(1)}$ yerine olduğu gibi $\text{Te}^{(2)}$ yerine de geçerek aşağıdaki yapılar oluşmaktadır.



kristal kafesin boyutları değişmektedir. Daha geniş bilgi Golzman, B.M.; Kudinova, B.A.; Smirnova, I.A.'nın çalışmalarında mevcuttur.

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$ ve $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3]$ gibi izomorf bileşiklerinden oluşan bu sistemler devamlı bir dizi katı çözeltiler oluşturmaktadır [12].

Tetradimit yapılı (uzay grubu D_{3d}^5), termoelektrik jeneratörler ve soğutucular gibi uygulamalarda kullanılan antimon tellür (Sb_2Te_3), tabakalı-tip yarıiletkenler ailesindedir. Bu yüzden, çeşitli katkıların Sb_2Te_3 'ün fiziksel özellikleri üzerine etkisinin araştırılması, temel ve uygulamalı araştırmalar için ilgi çekicidir [23].

Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 gibi ikili tellürler ve bunların katı çözeltileri, oda sıcaklığında çalışan termoelektrik (TE) araçlara uygulanabilirlikleri ile dikkat çekmektedirler. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ gibi bizmut-antimon sisteminin üçlü alaşımları, soğutucular için termoelektrik malzemelerde kullanılmaktadır [16]. Termoelektrik (TE) malzemelerin performansı, malzemenin başarımlı ölçüsüne (figure of merit – ZT) bağlıdır ($ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$). Belli malzemelerin Z değerini, 1D veya 2D nano yapılarıyla yığın değerlerine göre pek çok kat artırmak mümkündür. Küçük boyutlu yapıların termoelektrik özellikleri 1990'larda dikkat çekmeye başlamıştır. Bazı düşük boyutlu yapılarda etkileyici ZT değerleri rapor edilmiştir. Bizmut tellür ve alaşımları en yüksek termoelektriksel verim Z ile en iyi TE malzemelerden olduğu için, nano yapılı Bi_2Te_3 malzemeler veya çoklu-kompozitler hazırlayarak toplam TE özellikleri iyileştirmek ümit vericidir [24].

V – VI. Grupların yarıiletken kalkojenitleri (özellikle V_2VI_3 -tipi) fotoiletim hedefli televizyon kameralarında, termoelektrik araçlarda, elektronik ve optoelektronik araçlarda ve kızılötesi spektroskopide uygulama alanı bulurlar. Bizmut tellür bazlı alaşımlar oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda en iyi termoelektrik malzemeler olarak bilinse de, bu malzemeleri temel alan araçların gerçek verimleri seçim tercihi için hala çok düşüktür. Ancak son teorik ve deneysel sonuçlar göstermiştir ki; nanoyapılı malzemelerdeki kuantum kısıtlama etkileri termoelektrik malzemelerin verimliliğini büyük ölçüde geliştirebilir [25].

YARI İLETKEN ALAŞIM ÜRETİMİ VE YÖNTEMLERİ

Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. Kristaller, tabii olarak var olabileceği gibi istenilen amaca uygun olarak gerekli doğrultu ve stokiyometrik oranlarda yapay olarak laboratuarda büyütülebilirler. Büyütülmek istenen kristallerin özelliklerine göre çeşitli kristal büyütme metodları geliştirilmiştir [26].

Yüksek kalitede ve yüksek saflıkta kristallerin üretimi için büyütme teknolojilerinin geliştirilmesi, elektronik ve optoelektronik araçların nanoölçekte fabrikasyonuna imkan vermiştir. Yüksek performanslı araçlar sadece iyi kontrollü şartlar altında büyütülen yüksek kaliteli malzemelerden üretilebilir. Yığın kristal büyütme teknikleri; sıvı-kapsüllü Czochralski (LEC), yatay Bridgman (HB), sıvı-kapsüllü Kyropoulos (LEK), dikey gradyenli dondurma (VGF) metodlarını içerir. Yığın yarıiletken kristallerin büyütülmesi için uygun birçok kanıtlanmış yöntem de vardır. Örneğin, manyetik LEC, doğrudan sentezli LEC, basınç-kontrollü LEC ve termal tamponlu LEC metodlarının hepsi kanıtlanmış büyütme şartlarıyla orijinal LEC tekniğinin varyasyonlarıdır. Diğer yığın büyütme teknolojileri dinamik gradyenli dondurma, yatay gradyenli dondurma, manyetik LEK ve dikey Bridgman yöntemlerini içerir. Yaygın olarak kullanılan epitaksiyel büyütme teknikleri ise moleküler ışın epitaksisi (MBE), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ve sıvı fazı epitaksisi (LPE) dir. *Epitaksi* terimi Yunan kökenli olup *epi* (yerleştirilmiş veya oturtulmuş) ve *taksis* (düzenleme) kelimelerinden oluşur. Bu nedenle *epitaksi* bir substrat üzerinde tek kristalli filmlerin oluşması anlamına gelir.

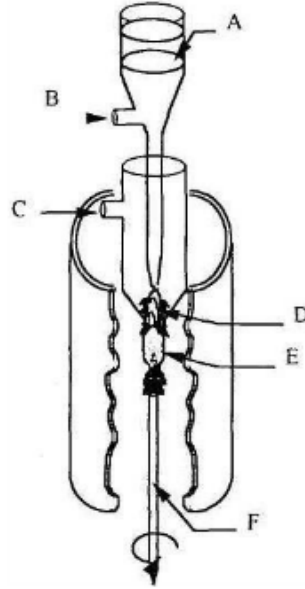
Yarıiletken alaşımlar, farklı arayüzler (heterojunction) ve süperkafesler, kuantum spotları gibi diğer kuantum yapıları günümüzde iki ana epitaksiyel büyütme tekniğiyle,

MBE ve MOCVD teknikleriyle büyütülmektedir. Bu büyütme teknikleri uygun substratlar üzerine yüksek kalitede tek kristalli ince filmlerin katman katman birikmesine imkan verirler [27].

4.1 Yarı İletken Kristal Büyütme Yöntemleri

4.1.1 Verneuil Metodu

Bu metodla kristal büyütme işlemi pudra gibi ince öğütülmüş maddenin oksijen-hidrojen alevi altındaki çekirdek kristal üzerine sürekli olarak eriyip eklenmesiyle gerçekleşir. Büyüyen kristalin yüzeyinde düzgün bir sıcaklık gradyeni sağlamak için toz madde alevin üzerindeki bir noktada gaz içine püskürtülür. Bu metodla kristal büyütmenin başlıca avantajı eriyiği taşıyan bir potanın olmamasıdır. Bu, daha yüksek erime sıcaklığına sahip ve pota ile etkileşmesi olan maddelerden kristal büyütme sağlar. Bugün Verneuil tekniği daha da geliştirilerek iyi nitelikli kristaller büyütülmektedir.



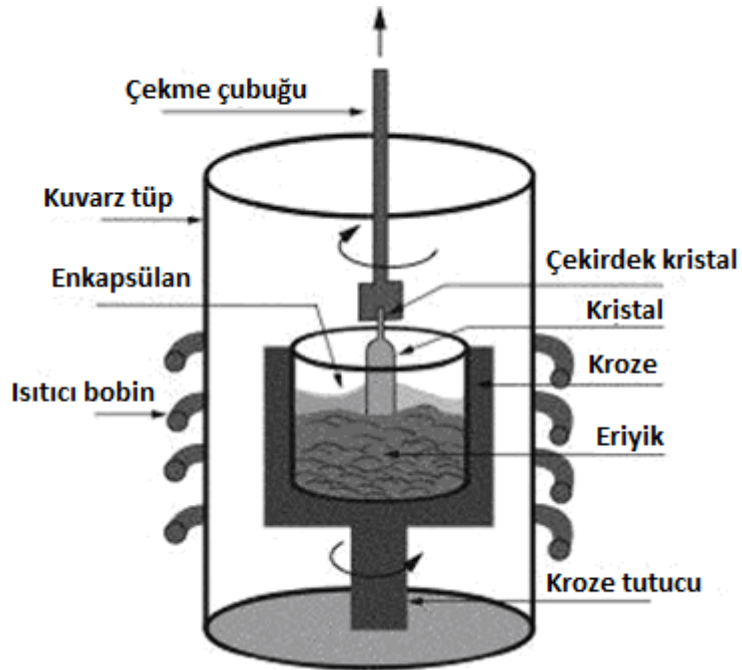
Şekil 4.1 Verneuil tekniği cihazı [26].

Şekil 4.1’de toz bir kovadan (A) tüpe boşaltılır ve oksijen (B) ve hidrojen ile (C) karıştırılır. Bu gazlar yakıldığında (D) çok sıcak bir alev ortaya çıkar ve toz eriyerek küçük eriyik damlacıkları meydana getirir. Bu damlacıklar seramik bir çubuğun (F)

üzerine damlar ve sonuçta bir kristal biçimlenir (E). Bu çubuk kristal eridikçe döndürülür ve aşağıya çekilir [26].

4.1.2 Sıvı-Kapsüllü Czochralski Metodu (LEC)

Yığın büyütmenin LEC (Liquid-encapsulated Czochralski) metodu ilk kez Czochralski tarafından 1916 yılında geliştirilmiştir. Bu metod Şekil 4.2’de gösterildiği gibi bir *kristal çekici* kullanır. Bu kristal çekici radyo-frekans (RF) enerjisini kullanan induksiyon ile erime noktalarının üzerine ısıtılan polikristalin malzeme ile dolu yüksek saflıkta kuvarz bir krozeden oluşur [27].

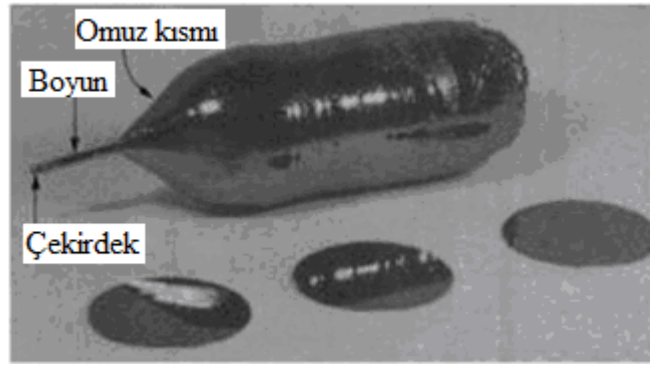


Şekil 4.2 LEC tek-kristal büyütülmesinde kullanılan tipik bir fırının (kristal çekici) kesit görüntüsü [27]

Kroze tutucu genellikle grafitten yapılır. Spesifik yönelimli bir *çekirdek* tek kristali eritilmiş malzemenin içine indirilir ve daha sonra çekme rotasyonlu mekanizma kullanılarak yukarı çekilir. Eriyikteki malzeme katı-sıvı arayüzünde katı-faz kristaline geçiş yapar. Yeni katı-faz kristalografik yapı bu çekirdek kristalin bir kopyasıdır. Büyütme işlemi sırasında, kroze bir yönde dönerken (dakikada 12-14 dönme), çekirdek tutucu onun ters yönünde döner (dakikada 6-8 dönme). Aynı zamanda top (boule) yavaşça yukarı çekilir. Kristal çapı genellikle kristal (boule) ve eriyik arasındaki arayüzde odaklanmış bir optik pirometre ile görüntülenir. Bir otomatik çap kontrol

sistemi, istenen kristal çapını bir geri-beslemeli kontrol çevrimi ile sağlar. Argon gibi bir inert gaz kristal çekme işlemi sırasında ortam gazı olarak kullanılır.

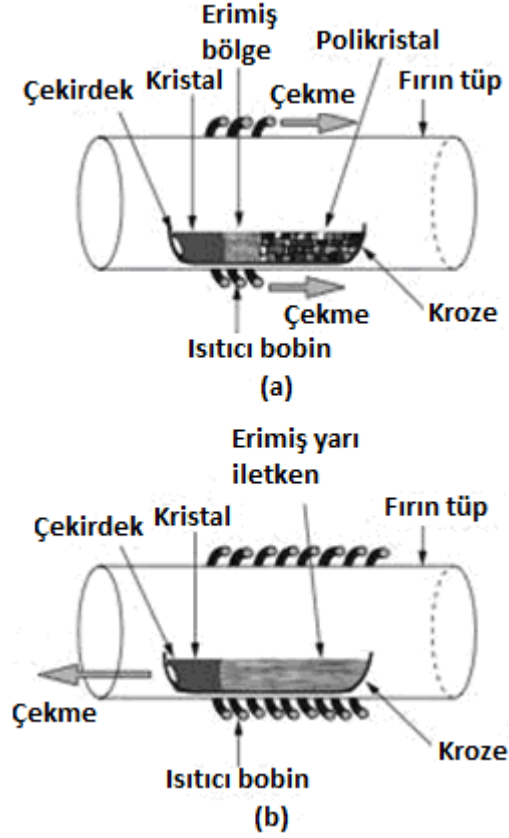
LEC kristal büyütmede, borik oksit (B_2O_3) eriyiğin dekompozisyonunu önlemek için bir kapsülleyici olarak kullanılır. Borik oksit, bor içeren minerallerden $Na_2B_4O_7$ çözeltisi olarak ekstrakte edilir ve sonra borik asit (H_3BO_3) olarak çöktürülür. Borik asit tekrarlanan rekristalizasyon ile rafine edilir ve ısıtılarak dehidre edilir. Borik asidin saflığı çok önemlidir zira safsızlıklar eriyiğe bulaşabilir. Erimiş yarıiletken ve katı genellikle aynı basınçta tutulurlar ve yaklaşık olarak aynı kompozisyona sahiptirler. Kristalizasyon sıcaklıkta bir düşmeyle sonuçlanır, eriyik yukarı çekilirken radyasyon ve inert gaza (örneğin argon) konveksiyonla ısı kaybeder. İnert gaza ısı kaybı, sıvı-katı arayüzey üzerinde önemli bir termal gradyene sebep olur. İlave enerji kaybı katılaşma yoluyla (gizli erime ısısı) olur [27].



Şekil 4.3 Basınç kontrollü LEC metodu ile büyütülmüş bir 75 mm çapında, 240 mm uzunluğunda InP tek kristali [27]

4.1.3 Yatay Bridgman Metodu

Yatay Bridgman ve LEC büyütme metodlarının ikisi de kristal çekirdeğin varlığına bağlı olmalarından dolayı benzerler. Temel olarak, her iki büyütme tekniği de eriyik ve katı fazlar içerirler. Bunun yanında yatay Bridgman yönteminde, eriyik, kristal ve çekirdek içeren yarıiletken malzeme ısıtma ve soğutma proseslerinin tümünde kroze içinde tutulur. Bu teknik Şekil 3.4'te gösterilmiştir, aynı metodun iki varyasyonu vardır [27].



Şekil 4.4 Yatay Bridgman metodunun şematik gösterimi [27]

Bridgman yöntemini kullanarak silikon büyütülmesi durumunda, polikristal malzeme ile doldurulmuş bir kuvarz kroze (pota) bir tüp şeklinde fırın içerisine yerleştirilir ve ısıtıcı çekilir. Isıtıcının yavaşça çekirdekten uzağa çekilmesiyle (Şekil 4.4a), polikristal malzeme çekirdeğin yanında eritilir. Isıtıcı çekirdek bölgesinden uzaklaşmaya devam eder ve erimiş malzeme tek kristalli olarak çekirdeğin kristalografik yapısına benzer şekilde katılır. Sonuç kristalin şekli potanın şekliyle belirlenir. Bu büyütme tekniğinin diğer bir varyasyonu, potanın ısıtıcı bölgeden soğuk bölgeye yavaşça çekildiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4 (a)'da ısıtıcı erimesi için polikristal malzeme üzerine çekilir. Isıtıcının çekirdek bölgesinden uzaklaşmasıyla, erimiş malzeme tek kristale katılır, Şekil 4.4 (b) Krozenin ısıtıcı bölgeden çekilerek uzaklaştırıldığı bir Bridgman yöntemi çeşididir. Çekirdek kristali tek kristal büyümesine sebep olur [27].

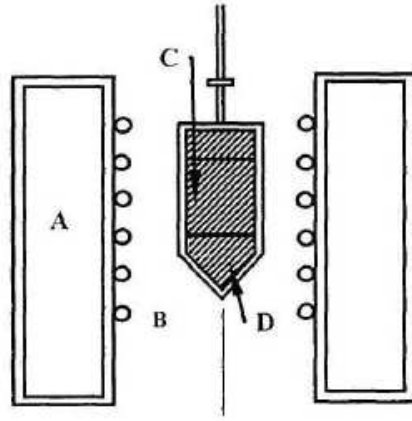
4.1.4 Stockberger Metodu

Stockberger metoduyla kristal büyütme, Bridgman tekniğinin geliştirilmiş şeklidir. Bridgman tekniğinde sabit bir sıcaklık gradyenine sahip sabit fırın içinde ampul hareketliken Stockberger metodunda ampul ve fırın hareketli olmayıp fırın tüpünün

sıcaklık gradyeni belirli adımlarla düşürülür. Birinci durumda büyütülmek istenilen kristal, fırın tüpü boyunca oluşan sıcaklık gradyeni boyunca düşey veya yatay olarak hareket ettirilebilir. Bu metotlara sırasıyla düşey Bridgman ve yatay Bridgman metotları denilmektedir. Bu metotla kristal büyütme için genellikle iki zonlu veya üç zonlu fırınlar kullanılmaktadır. Fırının üst zonu bileşiğin erime sıcaklığından 50-100°C fazla, alt zonu ise 50-100°C düşük sıcaklarda tutulur. Büyütme tüpü önce soğuma bölgesine girecek şekilde ucu aşağı doğru olacak pozisyonda yönlendirilir. Bu kristalin bir doğrultuda büyümesini sağlar. Konik şeklindeki uçların en uygun tüp şekilleri olduğu gözlenmiştir. Silika ile etkileşmeyen fakat onun yumuşama sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta eriyen ve buhar basıncı 1 atmosferden büyük olan maddeler silika ampul içinde büyütülebilir [26].

Silika ampul oturağının sıcaklık gradyeni boyunca sabit hızlarla indirilmesi için çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Potanın oturağı bir metal çubuk üzerine oturtulur. Bu çubuk mekanik olarak ya elle ya da bir elektrik motoru ile aşağı doğru indirilir. İnme hızı 0.05-0.10 cm/saat arasında değişmektedir. Daha nitelikli kristaller için daha düşük iniş hızları gerekmektedir. Silika ampulün bir seramik çubuk yerine bir metal çubuk üzerine oturtulmasının sebebi ısı akısının kristal boyunca olmasını sağlamak içindir. Fırın içindeki izotermeler yatay doğrultuda oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak, büyümekte olan katı-sıvı ara yüzeyindeki sıcaklık izoterm eğrileri de yatay doğrultuda olur. Bu ara yüzey hızlı büyüme sonunda konkavlaşırsa kenar soğumaları aşırı derecede boşluk gibi, kristal bozukluklarının oluşmasına sebep olur [26].

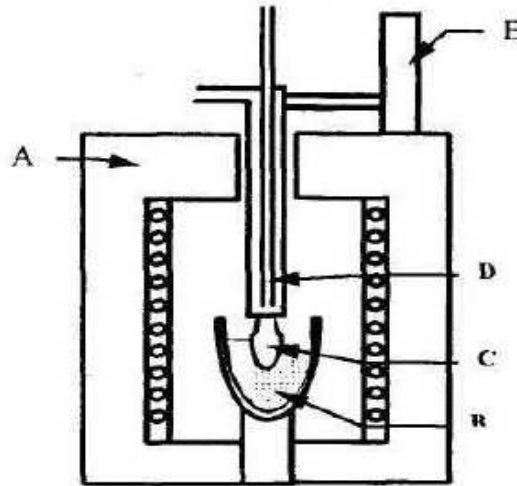
Stockberger metoduyla kristal büyütme için genellikle yaklaşık 25°C/cm sıcaklık gradyeni uygun olmakla beraber bazı kristaller için daha keskin gradyenler gerekebilir. Kristalleşmenin ampulün ucundan başlayıp yukarı doğru devam etmesini sağlamak için ampul oluşturulan sıcaklık gradyeni boyunca uygun bir noktaya sabitleştirilir. Büyütülmek istenilen kristalin özelliklerine göre sıcaklık gradyeni 4-10°C/saat'lik adımlarla düşürülerek işlem sürdürülür [26].



Şekil 4.5 Bridgman tekniği gösterimi [26]

Şekil 4.5'te Bridgman tekniğinde özel şekli için istenen kristalle doldurulmuş bir pota (C) fırınının içine doğru daldırılır.(B). Toz erir ve potanın fırının soğuk bölgesine girmesi ile beraber potanın ucundan kristalleşmeye baslar. Erimiş malzemenin katılaşması sonucu bir tek kristal büyür.(D) fırının giriş bölümü bir ısı izolasyon bölümü ile izole edilmiştir [26].

4.1.5 Kyropoulos Metodu



Şekil 4.6 Kyropoulos tekniği gösterimi [26]

Şekil 4.6'daki (A) Fırın. (B) eriyik haldeki malzemenin bulunduğu pota. (D) Sıvı soğutmalı bir çubuk çekirdek (C) eriyik içine daldırılarak hareketsiz olarak tutulur. Çekirdek pozisyonu ayarlanabilir (E). Fırın kapatıldığında tohum içerisinde kristalleşme başlar [26].

4.2 Üçlü (Ternary) Kristalleri Büyütmenin Temel Teknikleri

Bu, genellikle tek zonlu bir fırın içerisinde kuartz ampul içerisine kapatılmış elementlerin ısıtılıp soğutulması (füsyon) suretiyle yapıla gelmiştir. Buharlaştırılabilir element ihtiva eden bileşiklerin ilave buhar basıncını ortadan kaldırabilmek için bazen iki zonlu fırınlar kullanılmıştır. Bu yöntemle geniş tek kristal bölgeleri elde etmek için düşük soğutma hızları uygulaması gerekir [26].

4.2.1 Elementlerin Doğrudan Eritilip Katılaştırılması

Bu, genellikle tek zonlu bir fırın içerisinde kuartz ampul içerisine kapatılmış elementlerin ısıtılıp soğutulması (füsyon) suretiyle yapıla gelmiştir. Buharlaştırılabilir element ihtiva eden bileşiklerin ilave buhar basıncını ortadan kaldırabilmek için bazen iki zonlu fırınlar kullanılmıştır. Bu yöntemle geniş tek kristal bölgeleri elde etmek için düşük soğutma hızları uygulaması gerekir [26].

4.2.2 Kimyasal Buhar Transferi

Bu metotla AB_2X_4 (burada $A=Zn, Cd$; $B= Ga, In$ ve $X=Se, S$) şeklinde üçlü bileşiklerin iyot transferi yapılarak büyütüldüğü ilk olarak Nitsche (1961) tarafından rapor edilmiştir. Benzer olarak bu metotla $CuAlS_2$ ve $CuAlSe_2$ kristallerini iğne veya tabakalı formda büyütmeyi Honeyman (1969) başarmıştır. Bir kuartz ampul içine komponent element olarak Cu_2Se ve Ga_2Se_3 ikili bileşikleri ve In transfer edici element olarak kullanılarak 5 mm^3 hacimli $CuGaSe_2$ tek kristalleri Sugiyama ve arkadaşları (1987) tarafından elde edilmiştir. Aynı grubun yaptığı benzer iki çalışmanın birincisinde (Sugiyama vd.,1989) 28 mm boyunda ve 1 cm çapında büyütülen $CuGa(Se_xTe_{1-x})$ quaternary (dörtlü) yarı iletkenlerinin stokiometriden sapma karakterleri incelenirken, ikinci çalışmada (Sugiyama vd., 1988) Te transfer edici element olarak kullanılarak büyütülen $CuGaSe_2$ yarıiletkenlerindeki komponent elementlerin oranlarına bağlı olarak çinko blend-kalkopirit kristal yapı dönüşümü üzerinde durulmuştur. Benzer olarak $CuInS_2$ tek kristalini büyütme için Cu, In ve S komponent element olarak kullanılırken indiyum elementi transfer edici element olarak kullanılmıştır [26].

4.2.3 Bir Çözeltiliden Çökeltme Metodu

Bu metotla şimdiye kadar yalnızca $A^{II}B^{IV}C_2$ bileşikleri hazırlanabilmiştir. Bu metot, erime sıcaklığında, büyük ayrışma buhar basıncına sahip yüksek erime noktalı bileşikler için daha uygundur [26].

4.2.4 Normal / Doğrultulmuş Metod

Soğutma Tekniği: Zalar (1966), düşey Bridgman tekniği kullanarak $CuInTe_2$ bileşiğinin kabaca polikristal külçelerinin, Austinet vd.,(1956) $A^{II}B^{III}C_2$ (burada $B=In$) formundaki çeşitli üçlü bileşiklerin doğrudan katılaştırma tekniğini kullanarak büyütüldüğünü rapor etmişlerdir. Neumann vd.,(1983), Shih vd., (1984b) ve Shih vd., (1986) sırasıyla düşey Bridgman ve yatay Bridgman metotlarını kullanarak büyütülen polikristal külçe içinde $CuInSe_2$ tek kristallerini cm boyutlarında parçalar şeklinde elde etmeyi başarmışlardır. Buna benzer diğer iki çalışma da Tomlinson (1986) ve Tomlinson (1987), düşey Bridgman /Stockberger tekniği kullanılarak cm boyutlarında kaliteli tek kristaller elde etmek için uyulması gerekli işlemleri ayrıntılı olarak vermiştir. Weng (1988) "accelerated crucible rotation" tekniğini (ACRT) uygulamak amacıyla Czochralski çekme sistemini düşey Bridgman sistemine adapte ederek $CuInSe_2$ tekli kristalini büyütmeyi amaçlamış ve 50 mm^3 hacimli tek kristaller elde etmiştir. Horinaka vd., (1990) başlangıç elementleri olarak $CdSe$, $GaSe_3$ ikili bileşiklerini farklı stokiyometrik oranlarda tertipleyerek stokiyometriye bağlı olarak düşey Bridgman tekniği ile büyütülen $CdGa_2Se_4$ tek kristallerinin kaliteleri üzerinde durmuşlardır [26].

4.2.5 Czochralski Tekniği

Bu silisyum ve germanyum yarıiletkenlerini büyütme için çok ilgi çekici bir metot olmasına rağmen buhar basıncı problemleri bu metodun bileşiklere uygulanmasını zorlaştırır. Meltz (1962) , Hiscocks ve West (1968), sıvı kaplama (encapsulation) ile ince çekirdek tekniğini beraber kullanmak suretiyle $Pb_{1-x}Sn_xTe$ kristalini büyütme başarılarak sıvı ile kaplama tekniğini ortaya koymaları bu tekniğin uygulama alanını genişletmiştir. Daha sonraki yıllarda kapalı bir pota içerisinde Czochralski tekniğini uygulamaya çalışan Ciszek (1986), pota içerisindeki eriyiğin üzerini sıvı B_2O_3 (susuz borik asit) ile kaplarken zehirli selenyum buharının dışarı çıkmasını önlemek için argon gazı kullanılarak B_2O_3 üzerinde yüksek bir basınç oluşturmuştur. Çalışmanın ilk sonuçları LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) tekniği için ümit verici olduğu halde,

uygun çekirdek materyalinin her zaman mevcut olmayışı ve nispeten yüksek çekme hızlarının kullanılması metodun uygulanabilirliğine engel teşkil etmektedir [26].

4.3 İnce Film Yarı İletken Üretim Yöntemleri

İnce film şeklinde yarı iletken üretim yöntemlerinden bazıları; sıvı faz epitaksi (LPE) metodu, buhar fazı epitaksi metodu, moleküler ışın epitaksi metodu ve metal-organik kimyasal buhar depozisyonudur [27].

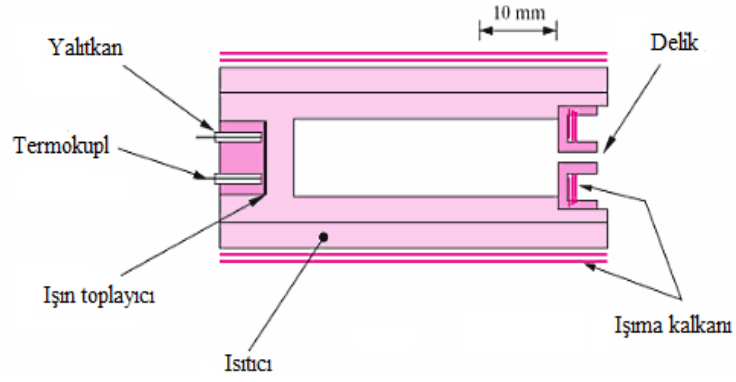
4.3.1 Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)

Czochralski ve Bridgman teknikleri yığın kristallerin büyütülmesi için kullanılır. İnce tabakalı kristallerin büyütülmesi işlemi bu yöntemlerle daha masraflıdır. İnce tabakalı kristallerin büyütülmesi işleminin ekonomik koşullarda gerçekleştirilmesi için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri kimyasal buhar depozisyonudur. İnce tabakaların kalınlıkları yaklaşık olarak 1µm seviyesindedir. Yüksek kalitede kristaller elde etmek amacıyla ince tabakada kristal yapılan birbirine benzer olmalıdır. Eğer değilse kafes parametreleri gerinimi minimize etmek amacıyla birbirlerine yakın olmalıdır [6].

Kimyasal buhar depozisyonun temel prensibi buhar fazında bulunan iki elementin bu fazda reaksiyona girmesi ve daha sonra yoğunlaşarak kristalin yapıdaki katkılı yarı iletkenin oluşmasıdır [9].

4.3.2 Moleküler Işın Epitaksi Yöntemi (MBE)

Kimyasal buhar depozisyonunda gaz reaktöre yüksek basınçta beslenir. Bunun sonucunda reaktörde yüksek oranda kirlenme meydana gelir. Bu sorun, büyütme işleminin yüksek vakum altında yapılması ile çözülebilir. Malzemeye, küçük deliklerin bulunduğu bir hücrede buharlaşana kadar ısı verilir ve böylece moleküler ışın yaratılır. Bu hücreler efüzyon veya Knudsen hücreleri olarak bilinir. Şekil 4.7'de Knudsen hücrelerinin şematik diyagramı gösterilmiştir. Buhar hücrenin küçük deliklerinden çıkarken molekülleri paralel ışınlar oluşturur. Bu ışınlar yarı iletken oluşumu için gerekli olan elementleri içerirler ve kristal örneğine doğru yönlendirilirler ve kristal büyümesi gerçekleştirilir. Bu işlemin tek dezavantajı yüksek maliyet gerektiren bir sistem olmasıdır [6].



Şekil 4.7 Knudsen (efüzyon) hücresi şematik gösterimi [6]

4.3.3 Sıvı Faz Epitaksi Yöntemi (LPE)

Sıvı faz epitaksi büyütme tekniği özellikle GaAs lazer diyotların büyütülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Genellikle III. grup metalleri As için çözücü olarak kullanılırlar. Çözücü, GaAs substratı ile temas ettirildiğinde As ile doygun hale gelir ve substratta GaAs çekirdeklenmesi başlar. Slider kullanılarak değişik bileşimlerdeki ve epitaksiyal tabakalar büyütülebilir.

Bu yöntemin avantajı maliyetinin düşük, kurulumun kolay olmasıdır. Ancak büyütme şartlarının kontrolü moleküler ışın yöntemine göre daha zordur [6].

NANO YAPILI MALZEMELER

Katkılı bizmut tellür ve alaşımlarının termoelektrik kalite faktörü (maksimum termoelektrik verim, ZT) son zamanlarda yapısal niteliklerinin modifiye edilmesiyle artırılabilmiştir. Düşük termal iletkenlikler ve yüksek ZT değerleri, ümit verici nanokompozit malzeme üretimiyle sağlanabilmiştir. Nanoyapılı malzemelerin kullanımı termoelektrik alanda yeni atılımları başlatmıştır [28]. Bu yüzden çalışmanın bu bölümünde nano yapıli malzemeler ve üretim yöntemlerine değinilmiştir.

Nanoteknoloji nano yapıli malzemelerin araştırılması, sentezi ve kullanımı ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Nano yapıli malzemeler nanometre ölçeğinde ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$) boyutlara sahiptir. Bu malzemeler nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılırlar. Çizelge 5.1' de bazı nanomalzemeler ve boyutları verilmiştir. Boyutlarından dolayı nanomalzemelerin elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik özellikleri, aynı bileşimdeki hacimsel malzemelere göre daha üstündür. Bu nedenle bu alanda sürdürülen çalışmalarda son yıllarda büyük bir artış olduğu görülmektedir. Nanomalzemelerin sentezinde, karakterizasyonunda ve kullanımında yeni tekniklerin geliştirilmesi yapılan çalışmaların daha verimli olmasına katkıda bulunmaktadır [29].

Nano yapıli malzemeler boyutlarına göre üç farklı sınıfta incelenirler:

- a) Tek boyutlu (1D) nano yapılar: Tabakalı veya katmanlı yapılar olarak da bilinirler. Uzunluk ve genişli, kalınlıktan çok daha büyüktür.
- b) İki boyutlu (2D) yapılar: İnce tel yapılar ve nanotüpler bu gruba dahil edilebilir. Uzunluklar, genişlik ve çaptan çok daha büyüktür.

c) Üç boyutlu (3D) yapılar: En sık karşılaşılan nano yapılar üç boyutlu nano yapılardır. Üç boyut da nanometre ölçeğindedir.

Çizelge 5.1 Nanoyapılar ve malzemeler [29]

Nano yapı	Boyut	Malzeme
Nanokristaller	Yarıçap: 1-10 nm	Yalıtkanlar, yarıiletkenler, metallere, manyetik malzemeler
Diğer nanopartiküller	Yarıçap: 1-100 nm	Seramik oksitler
Nanobiomalzemeler	Yarıçap: 5-10 nm	Membran protein
Nanoteller	Çap: 1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, sülfür ve nitrürler
Nanotüpler	Çap: 1-100 nm	BN, GaN
Nanobioçubuklar	Çap: 5 nm	DNA
2 boyutlu nanopartiküller	Alan: birkaç nm ² - µm ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik malzemeler
Yüzey ve ince filmler	Kalınlık: 1-100 nm	Yalıtkanlar, yarıiletkenler, metallere, DNA
3 boyutlu nanopartiküller	Her boyutu birkaç nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik malzemeler

Nano yapılı malzemeler metal, polimer veya kompozit olabilirler ve bunlar kristalin, yarı kristalin veya amorf fazlarda bulunabilirler. Tanecikler kristal yapılı ise malzeme nano kristal adını alır. Malzemenin amorf veya yarı kristalin fazda bulunduğu durumlarda ise malzeme sırasıyla nanoglass ve nano yarı kristalin olarak tanımlanabilir.

5.1 Nano Yapılı Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Nano yapılı malzemelerin hazırlanmasında “yukarıdan aşağıya (top-down)” ve “aşağıdan yukarıya (bottom-up)” olmak üzere iki ana yaklaşım bulunmaktadır.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dayanan yöntemde hacimsel malzemeye dışarıdan enerji verilerek malzeme nano boyuta indirgenir. Mekanik öğütme ve mekanik aşındırma işlemleri bu yaklaşıma dahil olan yöntemlerdir.

Aşağıdan yukarı yaklaşımına dayanan yöntemlerde ise atomik veya moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlar ile büyütülür ve partikül oluşumu sağlanır. Nano kristalin

metal ve alaşımların hazırlanmasında kullanılan gaz yoğunlaştırma yöntemi ile kimyasal buhar kaplama, sol jel ve sprej piroliz yöntemleri bu yaklaşıma örnek olarak verilebilir.

Çizelge 5.2’de malzemenin ilk durumuna bağlı olarak gerçekleşen nano yapıli malzeme üretim teknikleri ve bu teknikler sonucu elde edilen ürünlerin boyutları gösterilmiştir. Elde edilen ürünlerin özellikleri üretim tekniklerine bağlı olarak birbirinden farklı özellikler göstermektedir [30].

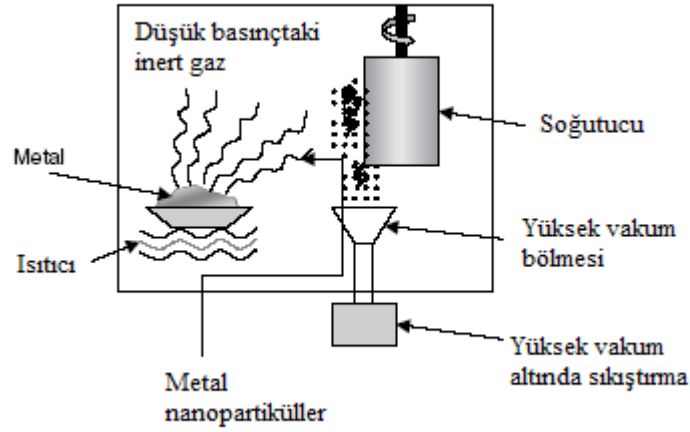
Çizelge 5.2 Nano yapıli malzeme sentez yöntemleri [30]

Başlangıç fazı	Yöntem	Ürün boyutu
Buhar	İnert-gaz yoğunlaştırma	3D
	Fiziksel buhar depozisyonu	1D
	Kimyasal buhar yoğunlaştırma	3D, 2D
Sıvı	Kimyasal reaksiyon	3D
	Hızlı katılaştırma	3D
	Elektrodepozisyon	1D,3D
Katı	Kimyasal reaksiyon	3D
	Mekanik alaşımlama/öğütme	3D
	Amorf faz kristal çökmesi	3D
	Kıvılcım ile aşındırma	3D
	Kayma aşınması	3D

Malzemelerin kimyasal sentezi gaz, sıvı ve katı koşullarda yürütülebilir. Çoğunlukla uygulanan bir yöntem olan katı-hal yaklaşımı öncelikle katıların öğütülmesine ve karıştırılmasına dayanır. Bu işlemi yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıli işlemler takip eder. İleriki aşamalar için malzemede iyi bir yüzey sağlamak amacıyla karıştırma ve öğütme işlemleri malzeme istenilen nano ölçeğe indirgenene kadar tekrarlanır. Önlem alınmadığında yüksek sıcaklıklarda taneciklerde büyüme gözlenebilir.

5.1.1 İnert Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi

İnert gaz yoğunlaştırma yöntemi aşağıdan yukarı prensibine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile metalik, seramik ve kompozit partiküller üretilebilir. İki temel işlemden meydana gelir. Birinci işlem malzemenin evaporasyonu, ikinci işlem ise istenen partikül büyüklüğüne ulaşmak amacıyla yapılan kontrollü kondenzasyon işlemidir [30].



Şekil 5.1 İnert gaz yoğunlaştırma yöntemi şematik görünümü [29]

Sistem ilk olarak vakum altında inert gaz ile doldurulur. Daha sonra malzeme bir enerji kaynağı yardımıyla buharlaştırılır. Buharlaşan metal atomları sistemde inert gaz atomlarıyla çarpışarak kinetik enerjilerini kaybederler ve küçük, ayrık kristal tozlar oluşturmak üzere yoğunlaşırlar [30].

Birringer ve arkadaşları tarafından ilk defa 1984 yılında nanopartikül üretimi için kullanılan asal gaz yoğunlaştırma (IGC) yöntemi, nanokristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir. AGY (Asal Gaz Yoğunlaştırma) yöntemi çok yönlü olduğundan dolayı günümüzde laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır. Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nanopartiküller üretilbildiği gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşikler de üretilir. Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir.

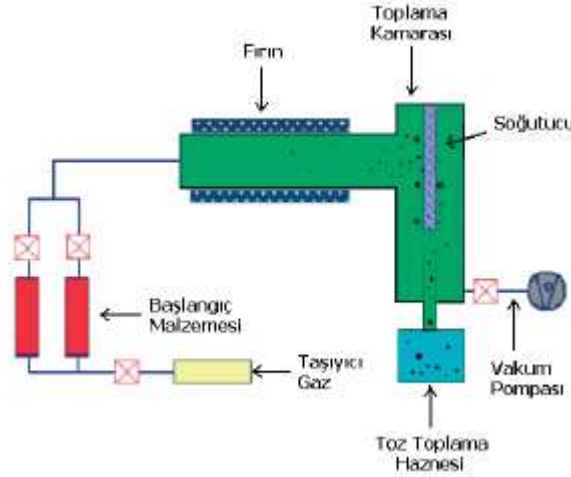
Buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1– 50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma W, Ta veya Mo potalarda gerçekleştirilir. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doymuşluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini

kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını artıracığından daha hızlı soğuma ile çok ince partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır.

Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütlesinin artması partikül boyutunda da artışa sebep olacaktır [31].

5.1.2 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminde buhar fazında bulunan malzeme ısı ile parçalanarak küçük toz partiküllerine dönüştürülür.



Şekil 5.2 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin şematik gösterimi [31]

Malzemenin buhar fazına geçtiği bölgeye taşıyıcı gaz gönderilir ve buharın fırın içine taşınıp ısı ile parçalanması sağlanır. Parçalanma ile meydana gelen nanopartiküller fırın çıkışında toplanarak sistemden uzaklaştırılır. Taşıyıcı gaz olarak genellikle inert gazlar kullanılır. Ancak bileşiği redüklemek amacıyla H_2 , CO ve CH_4 gazları da kullanılmaktadır.

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir

kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir.

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısı parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı; kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısı parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nanopartiküller fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı içerisinde sıvı azot geçen bir çubuğun kapalı bir bölme içerisinde partiküllerin çöktürülmesidir.

CVC yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalinetisi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [31].

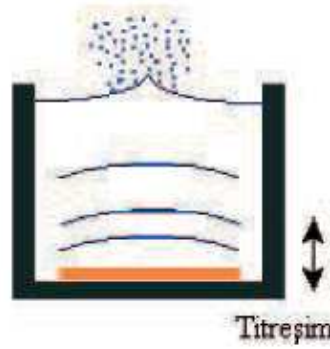
5.1.3 Sprey Piroliz ve Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemleri

Sprey piroliz yöntemi aşağıdan yukarı yaklaşımına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıçtaki çözeltilerden aerosol formunda birbirinden ayrık damlacıklar oluşturulur. Oluşan aerosol buharı yüksek sıcaklık bölgesine girer. Bu kademedeki aerosol buharının kurumaması, parçalanması ve çökmesi meydana gelir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra partiküller bir araya gelir ve nanomalzeme oluşur.

Ultrasonik atomizasyon ile sprej elde etme tekniği uzun zamandır özellikle tıbbi alanda uygulamalarından ve ince film üretiminden bilinmektedir. Fakat mikron altı boyutlu partiküllerin bu yöntemle üretimi yaklaşık son yirmi yıldır gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirosol tekniği ismiyle patenti alınan bu yöntem yıllardır farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. Özellikle ultrasonik atomizasyon tekniği üstün kaliteli yarı iletken oksit ince filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır. 1982 yılında ise "Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique" (LMGP) araştırma merkezi CENG'den Pirosol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır. O zamanlardan itibaren sisteminin kontrol kolaylığı ve güvenilirliğinden dolayı Grenoble ve tüm dünyada

birçok laboratuarda farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır.

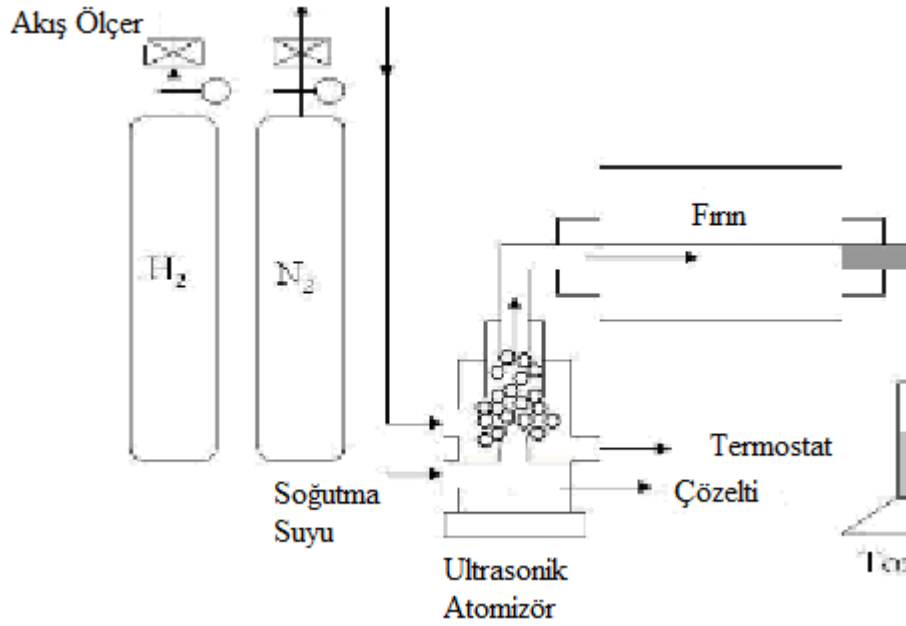
Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Proses birbirinden ayrıklı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltilisinden oluşumunu, ısı parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, Şekil 5.3'te görüldüğü gibi kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı arayüzüne yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir [31].



Şekil 5.3 Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu [31]

Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poroz partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltilisinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili sprej piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini,

birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir. Şekil 5.4'te USP yönteminin şematik görünümü verilmektedir [31].

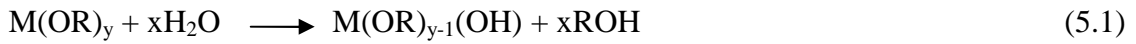


Şekil 5.4 USP yönteminin şematik görünümü [31].

5.1.4 Sol-jel Yöntemi

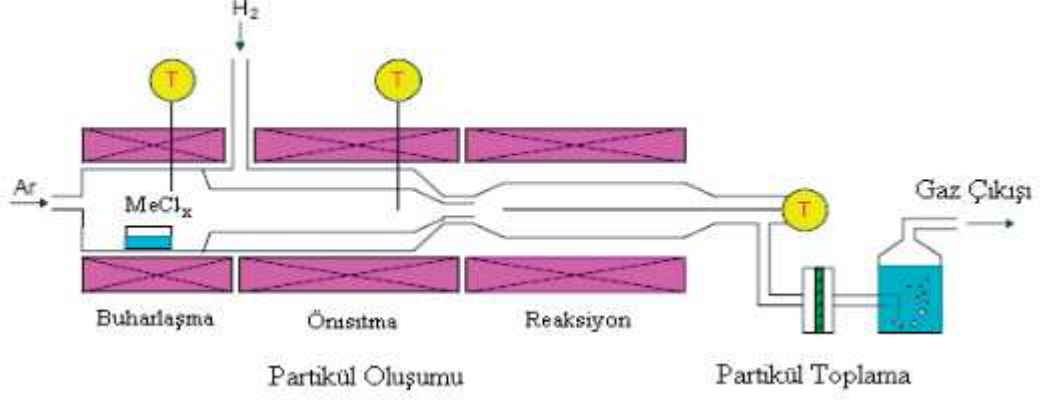
Sol-jel yöntemi sıvı fazdan nanopartikül üretiminin gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Özellikle metal oksit ve kompozit nanopartiküllerin üretimi için uygundur. Bu yöntemde reaktif metal alkoksitler su ile hidroliz olur. Bu işlem sonrasında hidrolizlenen malzeme yoğunlaştırılır, metal oksit nanopartikülleri içeren çökelti meydana gelir. Bu çökelti yıkanır kurutulur ve yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerle kristalin metal oksit nanopartiküller elde edilir.

Metal alkoksitlerin hidrolizi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir [29]:



5.1.5 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanopartiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Şekil 5.5'ten de görüldüğü gibi yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.



Şekil 5.5 Hidrojen redüksiyon yöntemi [31]

Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve daha sonra redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekleştirilmektedir. İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabilirdiği gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlar da taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Reaktanların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinitisini kontrol eden başlıca faktörlerdir [31].

5.1.6 Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi

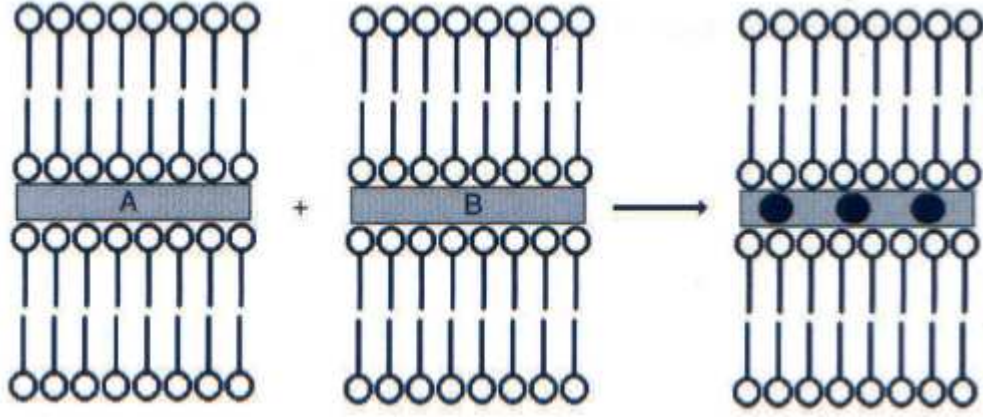
Aşağıdan yukarıya yaklaşımla moleküler seviyeden nanopartikül üretimi için kullanılan sentetik metotlar, farklı mikroheterojen sistemlerin kullanımını temel alır. Bahsedilen mikroheterojen sistemler sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar formunda olabilirler. Bunlar hızlı ve düşük maliyetli teknikler olup, metaller, oksitler, sülfatlar ve suda çözünmeyen maddeler ile birlikte suda çözünebilir inorganik ve organik malzemelerin nano boyutta sentezlenmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca yöntem, çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç veya poröz nanopartiküllerin üretiminde kolaylıkla kullanılabilir. Mikroheterojen sistemler son ürün olarak pratik uygulamalara sahiptir. Manyetik, elektrik, ısıtma ve/veya yağlayıcı özelliklere sahip olabilen ve günden güne ilginin arttığı bu tür sistemlere nano akışkanlar denmektedir. Özellikle manyetik nano akışkanlar günümüzde medikal sektörden otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulmuştur.

Nanopartiküllerin mikroheterojen sistemler içerisinde sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sonucu gerçekleşmektedir (Şekil 5.6). Yöntemin en önemli adımları (i) istenen nanomalzemeye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, (ii) reaktanların çözülmesinden sonra yapılarının incelenmesi ve (iii) karıştırma işlemi ve zaman bağımlılığında ortaya çıkan sistemin fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur. Şekil 5.6’da mikroheterojen sisteme ait nanopartikül üretim akış diyagramı verilmektedir. Genellikle oda sıcaklığında gerçekleşen sentezlenme işlemi ince boyutu, polidispersiteye ve 1D, 2D ve 3D nanopartikül dizilimlerinin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca atomik/moleküler boyuttan nanopartikül sentezi yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nanopartikül boyut ve şekli kontrol edilmektedir [31].



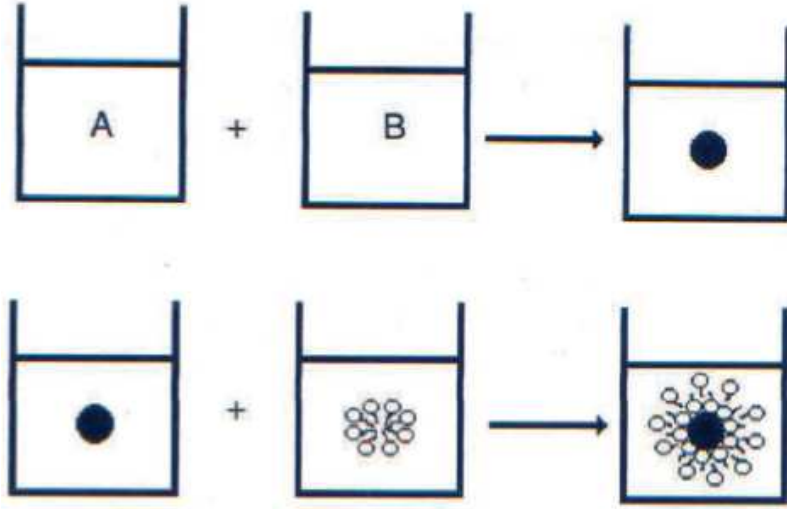
Şekil 5.6 Mikroheterojen sisteme ait akış diyagramı [31]

Bu yöntem, metalik nanopartiküllerin ve demir içeren manyetik nanopartiküllerin sentezlenmesi için elverişlidir. Buna en genel örnek olarak manyetik γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin mikroheterojen sistem ailesinde bulunan sıvı kristaller içerisinde üretimi verilebilir. Bu işlemde, demir oksit tozları Fe (III) ve Fe (II) tuzlarının sulu çözeltilerine alkali ilavesini takiben ferrik nitrat ile asitleştirme ve oksitlenme sonucu sentezlenmektedirler. Sıvı kristaller içerisinde nanopartikül sentezinin şematik görünümü Şekil 5.7’de verilmiştir. Ayrıca aynı partiküllerin FeCl₃ ve NaOH içeren sulu çözeltilerden farklı bir mikroheterojen sistemi olan tek ve çok katlı katmanlardan sentezlemeleri de mümkündür [31].



Şekil 5.7 Sıvı kristaller içerisinde nanopartikül sentezinin şematik görünümü [31]

Manyetik özellikte ve 10 nm boyutlarına sahip $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanopartikülleri sodyum dodesilsülfat çözeltilerinin içerisine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesini takiben NaOH ilavesi ile sulu misel çözeltilerinden Şekil 5.8’de görüldüğü gibi sentezlenmektedirler. Özetle verilen örneklerde olduğu gibi metalik, yarıiletken, manyetik nanopartiküller farklı çözeltiler içerisinde rahatlıkla üretilebilirler [31].

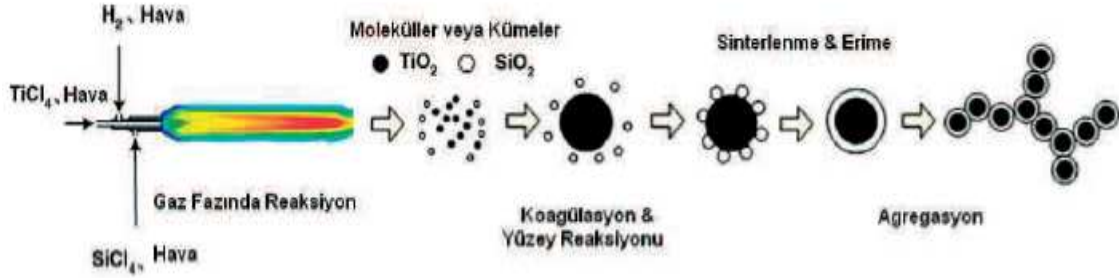


Şekil 5.8 Misel çözeltileri içerisinde nanopartikül sentezi içeren mikroskopik proses [31].

5.1.7 Alev Sentezi Yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur. Buhar fazından sentez yöntemleri arasında

bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, olusan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir. Kabuk/çekirdek nanopartiküllerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü Şekil 5.9’da verilmektedir [31].



Şekil 5.9 Kabuk/çekirdek nanopartikül üretiminin şematik görünümü [31]

Alev sentezi diğer yöntemlere yardımcı olarak da kullanılan bir tekniktir. Özellikle sprej pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolun alev ortamına taşınıp reaksiyonuyla nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir [31].

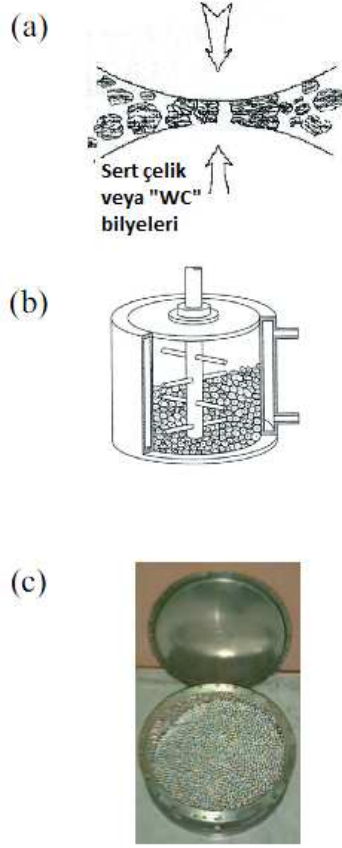
5.1.8 Mekanik Aşındırma Yöntemi

Toz partiküllerin mekanik aşındırma (MA) yöntemi ile üretimi 1970’li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nano yapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Tekniğin endüstriyel kullanımı işlem sırasında kolaylıkla kırılabilen sert ve gevrek özellikli malzemeler ile sınırlıdır. Bu amaç için kullanılan birçok farklı bilyalı öğütücüler aşağıda listelenmiştir;

- Aşındırılmalı Öğütücüler
- Gezegen Öğütücüler
- Titreşimli Öğütücüler

- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler

Tozların ince partikül boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. Şekil 5.10'da mekanik aşındırma işleminin şematik görünümü ve bilyalı öğütücü görünümü verilmiştir [31].



Şekil 5.10 Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü [31].

İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zor da olsa ortadan kaldırılabilir [31].

5.1.9 Katı Hal Prosesi

Bu proses mekanik öğütme, aşındırma ve alaşımlama gibi işlemleri kapsamaktadır. Katı hal prosesi yukarıdan aşağı prensibine dayanır. Hacimsel malzemeye dışarıdan ısıl ve fiziksel işlemler uygulanarak malzeme toz parçacık haline getirilir.

1970'lerde toz taneciklerin mekanik aşındırılması, yüksek sıcaklıkta yapılan sintering (kısmi yumuşama) yöntemi ile yapılmaktaydı. Bu işlem yeni alaşımların ve faz karışımların başarılı bir şekilde hazırlanması üzerine geliştirilmiş endüstriyel bir prosestir. Bu toz metalürji prosesi, alışlagelmiş döküm yöntemleriyle sentezlenemeyen alaşım ve kompozitlerin hazırlanmasına olanak sağlar. Bu yöntem ile:

- 1) Seramik taneciklerin metal matris içinde üniform dağılımı,
- 2) Değişik bileşimlerde alaşımlar,
- 3) Dayanıklılığı yüksek ve korozyona karşı dirençli metal alaşımların hazırlanması sağlanabilir.

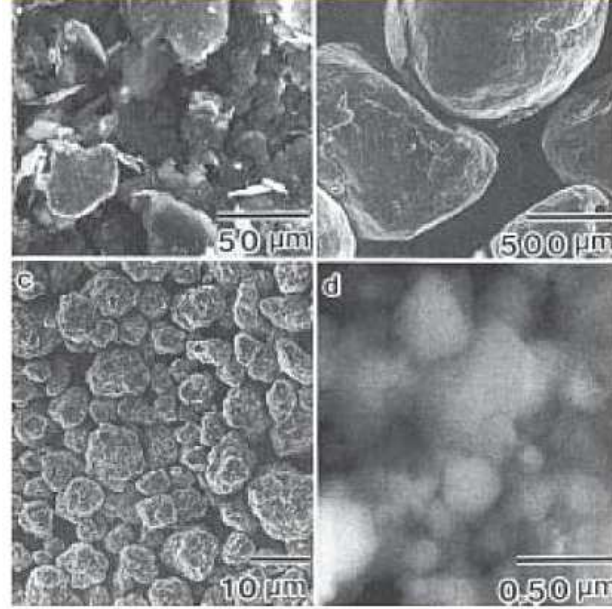
1980'lerde yüksek enerji ile öğütme tekniği önem kazandı. Dengede olmayan katı hal prosesi ile nano ölçekli mikro yapı malzemeler hazırlandı. Mono-kristalin toz örneklerden nanokristallerin oluşumu, ilk olarak saf metal ve ara metal bileşenlerle sağlanmıştır. Termodinamik dengeden uzak yapılan katı hal alaşımlama, amorf metalik malzemelerin oluşumuna yol açabilir. Amorf faz oluşumu, atom türlerinin atomik ölçekte bir araya gelmesi ile olur. Kristal kafesin yumuşaması ve destabilizasyonu ile kristalin katı çözelti kararlı hal sınırlarının dışına çıkar. Katı hal prosesi, mekanik alaşımlama ve kristal kafeste meydana gelen kafes bozukluklarının bileşimi olarak düşünülebilir. Yapılan araştırmalarda nano yapı oluşumunun kırılgen seramiklerde, polimer karışımlarda ve metal/seramik nanokompozitlerde de meydana geldiği kanıtlanmıştır [30].

➤ Nano Yapının Oluşumu

Malzemelerin öğütülmesi maden, seramik ve toz metalürji sanayisinin ilgi alanındadır. Öğütme işleminin amacı; tane büyüklüğünü azaltma, katı-hal alaşımlama, karıştırma veya harmanlama ve tane yapısını değiştirmektir. Bu işlem sert, kolay kırılan malzemeler için uygundur. Oksit dağılımıyla güçlendirilmiş süper alaşımlar mekanik alaşımlamanın en önemli uygulamalarındandır ve bu teknik nanokristalin, amorf ve yarıkristalin gibi dengede olmayan çeşitli malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Mekanik öğütme işleminde genellikle bilyeli değirmenler kullanılır (Şekil 5.11). Burada V vektörü çarpışan bilyelerin hız yönünü göstermektedir. Yaklaşık 50 µm çapındaki toz tanecikler sertleştirilmiş çelik veya tungsten karpit kaplı bilyeler ile kapalı bir kaptaki bir araya getirilip şiddetli bir şekilde karıştırılır. Malzemede plastik deformasyonlar

Mekanik aşındırmanın ilk safhalarında tanecik büyüklüğü hızla 40-50 nm'ye azalır. Uzun bir öğütme işlemi ile tanecik büyüklüğü 15 nm'ye kadar azaltılabilir. Genellikle tüm metaller ve bileşikler tane büyüklüğü azaltma süresince benzer özellik gösterirler. Tipik ortalama tana boyutu değerleri fcc, bcc ve hcp metalleri için 10 ve 20 nm aralığında değişir [30].



Şekil 5.12 $Ti_{44}C_{56}$ alaşım tozlarının bilyeli öğütme işlemi sırasında a) 0 s, b) $1,1 \times 10^4$ s, c) 4×10^4 s ve d) $7,2 \times 10^5$ s sonraki büyüklükleri [32]

- **Dengede Olmayan Kristalin ve Amorf Katı Çözeltiler**

Toz karışımların mekanik alaşımlanması işlemi sonucunda genelde katı çözelti oluşumu gözlenir. Bu işlemin ısıdan bağımsız bir proses olduğu kabul edilir. Bileşen atomları yüksek seviyede homojenize olur ve gerekli olan deformasyon uygulanır.

Mekanik alaşımlama pozitif karışma entalpileri olan toz karışımlar için de uygulanabilir. Ancak Ag-Fe gibi bazı durumlarda nanoyapılı Ag-Fe taneciklerinden oluşan homojen faz karışımı üretilirken diğer durumlarda atomik seviyede gerçek karışabilirlik elde edilebilir. Cu-Fe, Cu-W, Cu-Ta ve Cu-V bu duruma örnek verilebilir. Mekanik aşındırma ile dengede olmayan koşullar altında yeni malzeme sentezlenirken termodinamik dengeden uzaklaşılır. Mekanik alaşımlama ile nanokristalin tek fazlı katı çözeltiler elde edilebilir. Örneğin Cu içinde %60 Fe ve Fe içinde %20 Cu içeren tek fazlı katı çözeltiler oluşabilir. Kararlı haldeki tane büyüklükleri Cu için 20 nm, Fe açısından zengin alaşımlar için ise 8-10 nm aralıklarında değişim gösterebilir.

Termodinamik dengeden uzak katı çözeltiler, negatif entalpili karışımların alaşımlarının mekanik öğütülmesi ile de meydana gelmiştir. Amorf yapının oluşumu farklı atom yarıçapları içeren faz karışımlarında gözlenmiştir. Bu proses süresince uzun süreli katı difüzyonu ve katı dağılımı önlenir [30].

- **Seramikler**

Seramikler de mekanik aşındırma ile mikro yapılara erişebilirler. Örneğin ZrO_2 'nin tane büyüklüğü 40 saatlik öğütme işlemi ile birkaç nanometreye kadar azaltılabilir. Kritik tanecik boyutunun yaklaşık 30 nm altında yüksek sıcaklıktaki faz, düşük sıcaklıktaki faza göre daha kararlı hale gelir.

Mekanik alaşımlama seramik toz karışımlar için de uygulanır. Bu işlem işe Fe_2O_3/Cr_2O_3 toz karışımından 20 nm tanecik boyutuna sahip $(Fe,Cr)_2O_3$ katı çözeltisi elde edilebilir. Kimyasal işlemler, seramik malzemelerin öğütülmesiyle azaltılabilir. Geniş periyotlu mekanik öğütme işlemi oksitlerin deoksidasyonuna yol açabilir [30].

- **Polimer Karışımlar**

Geçmiş yıllarda polimer malzemelerin mekanik alaşımlanması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Metal malzemelere benzer şekilde polimerlerde de mekanik aşınma iç enerjide artışa yol açar. Polimer zincirleri kırmak için, öğütme işlemi camsı geçiş sıcaklığının altında gerçekleşir. Bunun sonucunda toz malzemenin kristalinitesi mekanik öğütmeye bağlı olarak azalır. Depolanmış olan enerji toz yığın örneğin düşük sıcaklıklarda birleşmesini sağlar. Malzemenin mekanik özellikleri daha gelişmiştir.

Öğütme işlemi polimer karışımların (PA/PE, PA/ABS), polimerlerin ve seramiklerin (PP/SiC) ve metal tozların (PS/Sn, PP/Al, PE/Cu) mekanik alaşımlanmasına yardımcı olur. Bu sayede diğer yöntemlere göre daha gelişmiş özelliklere sahip yeni malzemeler üretilir [30].

- **Nanokompozitler**

Nanokompozitler, nanometre boyutundaki parçacıkların bir matris içinde dağılması ile meydana gelen malzemelerdir. Nanokompozit malzemelerin aşınma direnci ve ısı direnci yüksektir, yüksek tokluk ve rijitlik özelliğine sahiptirler.

Mekanik aşındırma nanokompozitlerin hazırlanmasında da çok kullanışlı bir işlemdir. Öğütme ortamından kaynaklanan kirlilik önemli olduğundan, öğütülmüş tozlar ve ortam arasındaki kimyasal reaksiyonları azaltmak için atmosfer kontrolü uygulanmalıdır. Uygun atmosfer koşullarında veya öğütme sıvısında (organik sıvılar) metal toz, öğütme ile nanokristalin metal-seramik kompozite veya tamamen nanokristalin seramiğe dönüşebilir. Bu duruma metal nitrür örnek verilebilir. Ti, Fe, V, Zr, W, Hf, Ta ve Mo metal tozları azot gazı ortamında yüksek enerjili bilyeli öğütme sistemi ile nanokristalin nitrüre dönüşebilir. Tozların parçalanması ile katı hal arası difüzyon gerçekleşir; böylece yeni yüzeyler oluşturulur. Oluşan bu yüzeyler azot ile reaksiyona girerek reaksiyona girmemiş olan çekirdek taneciğin etrafında nitrür yüzey tabakası oluşturur. İleri öğütme aşamalarında bu reaksiyon devam eder, homojen nitrür faz oluşur ve reaksiyona girmeyen metal çekirdeği kalmaz. 5 nm büyüklüğünde nanoyapılı metal nitrür elde edilir.

Öğütme işleminde yüzey aktif madde olarak organik bir akışkan kullanıldığında karpit oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonlar azaltılabilir. Örneğin hekzan kullanılarak Al (-Ti, -Zr veya -Hf) alaşımların öğütülmesi ile tanecik boyutlarında 9 nm'ye ulaşılabilirken karbon matris içinde çözünür.

Mekanik alaşımlama yöntemi dayanımı yüksek, aşınmaya karşı dirençli alaşımlar üretmek için uygun bir yoldur [30].

• Tane Büyüklüğü Azaltma Mekanizması

Tane büyüklüğünü azaltan temel işlemler 3 temel basamaktan oluşur:

- 1) Yüksek yoğunluklu bir dizi dislokasyon içeren kayma bandlarında deformasyonlar meydana gelir.
- 2) Belli bir gerinim aşamasında dislokasyonlar yok edilir ve tanecikleri ayıran küçük açılı tane sınırları birleştirilir. Nanometre boyutlarında (□ 20-30 nm) taneler oluşur.
- 3) Mono-kristalin tanecikleri diğer komşu taneciklere göre gelişigüzel bir şekilde yönlendirilir.

Dislokasyon hareketi ile polikristalin malzemenin deforme olması için gereken gerilim ortalama tanecik boyutuna bağlıdır. Bu durum Hall-Petch bağıntısıyla açıklanabilir:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

σ_0 ve k sabittir. σ_0 ve k için deneysel veriler şu şekildedir: $k = 0,5 \text{ MNm}^{-3/2}$ ve $\sigma_0 = 50 \text{ MPa}$. Nanokristal malzemelerde plastik deformasyon elde etmek için yüksek gerilim uygulamak gereklidir. Tane büyüklüğünü birkaç nanometreye indirgeme bilyeli öğütme sırasında uygulanan gerilimle sınırlıdır.

Yüksek sıcaklıklarda tane sınırlarında kaymalar meydana gelir ve bu durum süperplastik davranışa yol açar. Küçük tanecik boyutlarında ve düşük sıcaklıklarda interkristalin ara yüzeylerinde atomların difüzyonal akışı sayesinde yumuşak seramikler sentezlenebilir. Bu durum yüksek gerilim hızlarındaki bcc metallerin ve intermetalik bileşenlerin deformasyon prosesindeki tipik davranışdır [30].

- **Özellik-Mikro Yapı İlişkisi**

Malzemenin tanecik büyüklüğünün nanometre boyutuna indirgenmesi tane sınırlarında artışa neden olur. Nanokristalin malzemelerde serbest hacmin fazlalığı nedeniyle tane sınırları malzemenin fiziksel özelliklerini etkileyebilir.

Soğuk çalışmanın sonucu olarak toz tanecikte enerji depolanır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DCS) deki işlemde ısıtma süresince ekzotermik reaksiyon gözlenir.

En etkili enerji depolanması metaller için 1500 K üzerinde gerçekleşir ve 6-13 nm ortalama tanecik boyutuna ulaşılabilir.

Tane büyüklüğünün azaltılması sonucunda mekanik özellikler de değişir. Nanokristalin malzemeler amorf malzemelerle benzer mekanik özellikler gösterir. Mekanik aşındırma ile hazırlanan nano malzemelerde öğütmeden sonra mekanik özellikler dislokasyon hareketleri nedeniyle kontrol edilemez [30].

- **Yüksek Sıcaklıklarda Faz Kararlılığı**

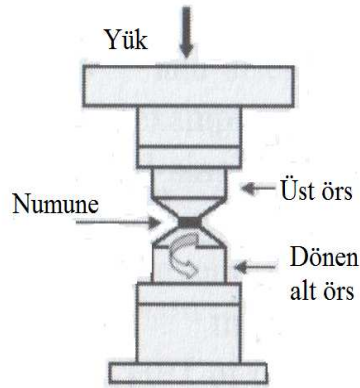
Soğuk çalışmanın sonucu olarak enerji toz parçacıkta depolanır. Böylece bu malzemeler termodinamik dengeden uzaklaşır. Birçok uygulamada nanokristalin tozlar üniform yığın örneği oluşturmak üzere birleştirilir. Soğuk sıkıştırma işlemi genellikle verimli olmadığından izotermal sıcak presleme (HIP) uygulanır.

Yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında depolanan enerji serbest kalır. Yüksek sıcaklıklarda tavlama ile tane büyütme işlemi ve yumuşama meydana gelir bu da tane boyutunda büyümeye yol açar [30].

➤ Şiddetli Plastik Deformasyon

• Yüksek Basınçlı Burkulma

Yığın malzemelerde mikro yapıyı iyileştirme ve faz bileşimini değiştirme amacıyla uygulanan mekanik işlemlerde yüksek basınç ile kayma deformasyonu sağlanır. Yüksek basınçlarla yapılan uygulamalarda çatlak oluşumu ve deformasyona uğramış örneğin çatlama önlenir. Yüksek basınçlı burkulma (HPT) tekniği, geliştirildiğinden beri nanometre boyutunda taneciklere sahip nano yapıları metallerin üretilmesinde pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Çok fazlı alaşımların ve intermetalik bileşenlerin varlığında şiddetli plastik deformasyon yöntemleri sadece tane iyileştirilmesine yol açmaz ayrıca dengede olmayan katı çözeltilerin, düzensizliğin ve amorfizasyonun oluşumunu da azaltır. Yüksek basınçlı burkulma şiddetli plastik deformasyon için en uygun ve en basit yöntemdir [30].



Şekil 5.13 Yüksek basınçlı burkulma işleminin şematik gösterimi [30]

Yapılan deneylerde nanokristalin yapıları mono-kristale yüksek basınçlı burkulma işlemi uygulanarak Ni ve Cu örnekleri elde edilmiştir. İri taneli Cu, Ni, Fe, Cr, Mo ve Ti örnekleri ile yapılan deneylerde 3-5 dönüşten sonra bu metallerde güçlü tanecik arıtımı görülmüştür. Malzemeye bağlı olarak genelde ortalama tanecik büyüklüğü 100-200 nm de kararlı hale ulaşmıştır. Tek fazlı ve Fe-Al alaşımlarında daha küçük tane boyutlarına ulaşılırken, bazı çok fazlı alaşımlar ve intermetalik bileşiklerde 10 nm'ye kadar küçük tanecikler elde edilebilir.

Yüksek basınçlı burkulma işlemi çok fazlı alaşımların başlangıç bileşiminde önemli değişime neden olur. Ayrıca dengede olmayan katı çözeltiler, polimorfik faz dönüşümleri ve intermetalik bileşiklerde atomsal düzensizlikler oluşur.

Kırılgan intermetalik bileşikler HPT ile kolayca deforme olurlar. Nanokristalin yapı ve düzensizlik gözlenir. Germe işleminin başında bloklar ve 100 nm'de düzensiz parçacıklar içeren bantlar meydana gelir. Dislokasyonlar artar. İşlem ilerledikçe ortalama 25 nm tane büyüklüğünde nanokristal yapılar oluşur.

Ni,Ti intermetalik alaşımlara HPT uygulanması amorfizasyona yol açar. Amorf yapı oluşturma eğilimi alaşımın başlangıç yapısına bağlıdır. Başlangıçta yapı martensitik ise amorf oluşturma eğilimi yüksektir. Başlangıçta yapı kararlı östenitten oluşuyorsa amorf oluşturma eğilimi düşüktür. Bu da bize kafes kusurlarının bu proseste önemli rol oynadığını gösterir. Dislokasyon hareketleri bu proseste anahtar faktördür.

HPT bilyeli öğütme, hızlı soğutma ve diğer teknikler ile hazırlanmış olan nanokristalin ve amorf tozların birleştirilmesi için de uygulanabilir. Elde edilen tane büyüklüğü başlangıçtaki toz ve tanecik büyüklüğüne ve birleştirme koşullarına bağlıdır. Metal ve metal oksitlerin toz karışımlarının HPT ile prosesinde nanokristalin matris ve oksit tanecikler içeren nanokompozitler oluşur. Bazı durumlarda başlangıçtaki toz çok sert ise oda sıcaklığında birleştirme yapılamaz. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda ve oksidasyonu önlemek için vakum altında birleştirme yapılmalıdır. Örneğin elemental Fe ve C nin bilyeli öğütme ile elde edilmiş tozları 540 °C'de HPT işlemine tabi tutulduğunda ağırlıkça %1 Fe-C bileşiminde %96 bağlı yoğunluğunda yığın örnekler elde edilir [30].

- **İnce Levhaların Soğuk Haddelenmesi**

Yüksek derecede plastik deformasyona ve ara yüzey alanına sahip numunelerin üretilmesinde diğer alternatif yol ise ince levhalara uygulanan soğuk haddeleme işlemidir. Ara yüzey alanı, önemsenmeyecek kadar az bir kirlenme ile arttırılır. Mekanik aşındırmanın tersine bu işlem sırasında sıcaklık örnekten uzaklaştırılır ve düşük gerinim hızında deformasyon gerçekleştirilir. Bu yöntem Zr-Ni, Cu-Er ve Al-Pt gibi bazı ikili alaşımların amorf faz oluşturmada ve Fe/Ag nano yapıları çok katmanlı yığınların hazırlanmasında kullanılır.

Soğuk haddeleme nano yapıları malzemelerin ve çok bileşenli metalik camların sentezlenmesinde mekanik aşındırma yöntemine alternatif olabilecek bir tekniktir. Daha basit deney şartlarında çalışılır, boyut kısıtlamaları yığın örneklerin oluşumunu sınırlamaz [30].

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

6.1 Bi₂Te₃ – Sb₂Te₃ Yarı İletken Alaşımları Üzerine Çalışmalar

6.1.1 Toz Ekstrüzyonu İle Üretilen p-Tipi Te Katkılı Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃'ün Termoelektrik Özellikleri

Yüksek verimli termoelektrik malzemeler, elektronik bileşenleri soğutmada işlem sırasında gürültüsüz, hızlı ve kesin bir sıcaklık kontrolü sağladıkları için yaygın olarak kullanılırlar. (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ katı çözeltileri rombohedral bir yapıya sahiptir. Katı çözelti alaşımlaması, elektriksel özellikleri ters yönde etkilemeden kafes ısı iletkenliğini düşürerek termoelektriksel özellikleri geliştirebilir çünkü kısa-aralık kafes bozukluğu gösterir. Selenyumun kovalent yarıçapı tellürünkünden küçük olduğundan (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ katı çözeltilerinde, karşıt-yapısal hatalar p-tipi iletkenliğe neden olurlar. Hali hazırda Bi₂Te₃ bazlı termoelektrik malzemeler, tek kristal büyütülmesi, sinterleme, mekanik alaşımlama, sıcak presleme, sıcak ekstrüzyon, ince film, tomruk (külçe-ingot) ekstrüzyon gibi yöntemlerle üretilebilmektedir. Külçe ekstrüzyon haricinde bu metodlar, karmaşık üretim prosedürleri ve yüksek üretim maliyetleri gibi bazı dezavantajlara sahiptirler. Bu çalışmada, ilk kez, Bi₂Te₃ bazlı termoelektrik malzemelerin üretimi için yeni bir toz ekstrüzyon prosesi geliştirilmiştir. Bu üretim prosesi, diğer proseslerle karşılaştırıldığında, kolay ve enerji tasarrufludur ve ayrıca nispeten yüksek bir termoelektrik verim (figure of merit) sağlar.

P-tipi Te katkılı Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ bileşikleri, toz ekstrüzyonu ile 340-460°C sıcaklık aralığında, 40°C'lik adımlarla, 20:1 ekstrüzyon oranı ile ve 40 mm/dk'lık bastırma hızı ile üretilmiştir. Sıcak ekstrüde edilmiş bileşiklerin yoğunlukları Archimede prensibini kullanarak ölçülmüştür. Mekanik özellikler, oda sıcaklığında, üç-noktadan eğme ile 0.5

mm/dk piston başlığı hızı altında, ASTM D790'a göre evrensel bir test makinesi kullanılarak ölçülmüştür. Bileşiklerin mikroyapıları X-ışınları kırınım (XRD), optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Sıcak ekstrüde bileşiklerin termoelektrik özellikleri, oda sıcaklığında ekstrüzyon yönüne paralel yön boyunca ölçülmüştür. Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve ısı iletkenlik, termoelektriksel verimini hesaplamak için ekstrüzyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. En yüksek bağlanma dayanımı (61.2 MPa) ve en yüksek termoelektrik verim ($2.78 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), düşük porozite (gözeneklilik) ve ince tane boyutu nedeniyle 420°C'de elde edilmiştir. Bu da, yeni toz ekstrüzyon prosesinin, yüksek performanslı Bi₂Te₃-bazlı termoelektrik malzemelerin üretimi için kullanışlı bir yöntem olabileceğini ileri sürer [3].

6.1.2 % 20 Bi₂Te₃ - % 80 Sb₂Te₃ Tek Kristali ve Sıcak-Preslenmiş Alaşımı Üzerine Fazla Te Katkısının Etkisi

Peltier soğutma modüllerinde termoelektrik malzeme olarak kullanılan Bi₂Te₃-bazlı katı çözeltiler genel olarak bölgesel eritme ve Bridgman metodları gibi tek yönlü katılaştırma yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Mükemmel termoelektrik özelliklerine rağmen, tek yönlü katılaştırılmış malzemeler, rombohedral yapının taban düzlemi boyunca yarıma kırılması (yapraksı kırılma) yüzünden zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. Böylece yeni bir üretim tekniği olarak sıcak presleme ile ilgili metodlar, p-tipi Bi₂Te₃ 150 Sb₂Te₃ polikristal (çok kristalli) termoelektrik malzemeler hazırlamak için son yıllarda uygulanmıştır.

P-tipi Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ alaşımları için çok iyi bilinmektedir ki, boşluklar (delikler) Te bölgelerinin Bi ve Sb atomları tarafından işgali ile oluşan karşıt-yapısal (antistructural) hatalar ile meydana gelir. Bölge eritme ve Bridgman yöntemlerinde, boşluk konsantrasyonu genellikle eriyiğe fazla Te katarak karşıt yapısal hataların oluşumunu önlemek suretiyle düşürülür. Diğer yandan Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ alaşım sisteminde, sadece fazlar değil, fazların bileşimi de proses sıcaklığına ve nominal kompozisyona bağlıdır. Bu yüzden sıcak-preslenmiş Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ alaşımlarındaki fazla tellürün davranışı tek kristal durumundan farklı olacaktır, çünkü sıcak presleme tek yönlü katılaştırma yöntemlerinden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Çalışmada, ağırlıkça % 10'a kadar değişen Te fazlalıkları ile p-tipi % 20 Bi₂Te₃ - % 80 Sb₂Te₃ tek kristalleri ve sıcak preslenmiş alaşımları hazırlanmıştır, ve fazla Te etkisinin bu tek kristalli ve sıcak-preslenmiş alaşımların termoelektrik özellikleri üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Fazla Te katkısının etkisini anlamak için, ayrıca denge Seebeck katsayısını ölçerek % 20 Bi₂Te₃ - % 80 Sb₂Te₃ için mikro-faz diyagramı değerlendirilmiştir. % 20 Bi₂Te₃ - % 80 Sb₂Te₃ tek kristallerinin termoelektrik verimi fazla Te eklenmesi ile artarken, sıcak preslenmiş % 20 Bi₂Te₃ - % 80 Sb₂Te₃ alaşımları ağırlıkça % 10'a kadar Te eklemelerine karşın $3.2 \times 10^{-3}/K$ değerinde termoelektriksel verim göstermiştir [33].

6.1.3 Kendi Kendini Kalibre Eden Bir Mikro-Pirometre (Yüksek Isı Ölçer) İçin Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃'ün Termoelektrik Mikroyapısı

Termoelektrik soğutma, elektroniklerde araçların sıcaklığını dengelemek, gürültü seviyelerini düşürmek ve işlem hızını artırmak için yaygın olarak kullanılırlar. Peltier araçları tersinir olduğundan ısı enerjisini elektrik enerjisine çeviren elektrik jeneratörleri olarak da kullanılabilirler. Ticari Peltier araçları genellikle çapraz konfigürasyonda üretilirler. Teoride, bu konfigürasyon mikro-aracın üretimi için indirgenebilir, ancak konvensiyonel üretim prosesleri mikrometre aralığına ölçeklenebilir değildir. Yanal (düz) bir konfigürasyon kullanarak, ince film teknikleri termoelektrik soğutucuları ve jeneratörleri mikro-aracın boyutlarına küçültmek için kullanılabilir. Çalışmada, düzlemsel ince film teknolojisi böyle araçları üretmek için kullanılmıştır.

Tellür alaşımları (Bi₂Te₃ ve Sb₂Te₃) iyice anlaşılmalı düşük-sıcaklık termoelektrik malzemeleridir ve konvensiyonel termoelektrik jeneratörlerle soğutucularda yaygın olarak uygulanırlar. Farklı birikim (deposition) teknikleri, Bi-Sb-Te ince filmlerini oluşturmak için kullanılabilir. Birlikte-buharlaştırma (co-evaporation), birlikte-püskürtme (co-sputtering), elektrokimyasal biriktirme, metal-organik kimyasal buhar biriktirme ve flaş evaporasyonu bazı örneklerdir. Çalışmada termoelektrik enerji dönüştürücüler, simülasyon ve performans tahmininden malzeme biriktirme, optimizasyon ve araç fabrikasyonuna anlatılmıştır. Kendi kendini kalibre eden bir mikro yüksek ısı ölçeri (pirometre) yapmak için 20-100°C ölçüm aralığında çalışan bir Peltier soğutucu ve termopili (ısı elektrik pil) tek bir araç içinde toplamak çalışmanın ana amacıdır.

Bizmut, tellür ve antimon buhar basınçlarında büyük farklara sahiptirler. Bu fark, Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 filmleri bileşiklerden direk olarak buharlaştırıldıklarında film kalınlığında bir kompozisyonel gradyene sebep olurlar. Kompozisyon gradyeni problemi, birlikte buharlaştırma (co-evaporation) yöntemi kullanılması ile önlenebilir.

N-tipi element için Bi ve Te, p tipi element için Sb ve Te'ün birlikte buharlaştırılması ile termo elektrik ince filmler biriktirilmiştir. Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 filmlerde oda sıcaklığında ölçülen Seebeck katsayıları sırasıyla -190 ve $+150 \mu\text{VK}^{-1}$, elektriksel dirençleri de 8 ve $15 \mu\Omega\text{m}$ 'dir. Bu değerler literatürde rapor edilmiş birlikte püskürtme veya elektrokimyasal yolla biriktirilen filmlerden daha iyidir ve metal-organik kimyasal buhar ve flaş evaporasyonu ile biriktirilen filmlere yakındır.

Bir Kapton® substrat üzerine üretilen $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ soğuk alanlı ve dört çift p-n eklemlili küçük araç, Peltier soğutma, kızılötesi algılama ve enerji üretiminde uygulama olanağı göstermektedir.

Poliimid (Kapton) substrat üzerine üretilen küçük araçlar ve bir silikon nitrit substrat üzerine üretilen mikro araçlar sonlu element analizi kullanılarak analiz edilmiştir. Simülasyonlar 1 mm^2 alan üzerinde 20 K 'e yakın soğutma elde edilebilme olasılığını göstermektedir [34].

6.1.4 Mekanik Alaşımlama ve Sıcak Presleme Yoluyla Hazırlanan P-tipi $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ Alaşımının Faz Dönüşümü ve TE Özellikleri

Bizmut tellür bazlı bileşikler, oda sıcaklığı civarında en iyi termoelektrik malzemeler olarak bilinirler. Hali hazırda, genellikle bölgesel eritme veya Bridgman metodları gibi tek yönlü kristal büyütme yöntemleriyle üretilirler ve sonuç tek kristalli malzemeler çok iyi termoelektriksel özellikler gösterirler. Ancak bu metodlarda uzun işlem süresine ihtiyaç vardır ve mekanik dayanım yarık düzlemlerinin varlığı nedeniyle çok zayıftır. İyi mekanik ve termoelektrik özelliklerin kombinasyonunun gerekliliği sebebiyle polikristal (çok kristalli) bizmut tellür bazlı bileşiklerin üretilmesine, örneğin toz metalurjisi ile, odaklanılmıştır. Ancak, konvansiyonel toz metalurjisi ham komponentlerin bir alaşım kütüğü eldesi için eritilmesini, daha sonra kütüğün tozlaştırılmasını ve sinterlenmesini gerektirir, bu da kaçınılmaz atık ve malzemeye bulaşmalara (kontaminasyon) sebep olur. Sonuç olarak, verimlilik ve yüksek üretim maliyeti hesaba katılmalıdır. Bu problemin üstesinden gelmek için, mekanik alaşımlama

(MA) ve sıcak presleme (hot pressing-HP), bizmut tellür bazlı termoelektrik malzemelerin hazırlanmasında denenmiştir. Sıcak presleme bütünüyle yoğun bir ürün sağlar ve hem termoelektrik hem de mekanik özelliklerin iyileşmesine yardımcı olacak ince taneli mikroyapıya sebep olur. Bu yüzden p-tipi $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ alaşımları MA ve sonrasında HP ile üretilmiş, proses parametrelerinin bu alaşımın mikroyapısı ve termoelektrik özellikleri üzerine etkisi rapor edilmiştir.

Elementel Bi, Sb ve Te, MA prosesi süresince $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ katı çözültü fazı oluşturmak üzere reaksiyona girmiştir. Daha sonra değişik sıcaklıklarda 2 saat süre ile, 100 MPa basınç altında sıcak-presleme gerçekleştirilmiştir. Değişik öğütme sürelerinde kısmi-mekanik alaşımlanmış tozların XRD analizleri yapılmış, 450°C'de sinterlenen numunenin presleme yönüne paralel ve dik SEM görüntüleri ve XRD sonuçları incelenmiştir. Değişik sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin relatif yoğunlukları Archimedes metoduyla ölçülmüştür. Isıl iletkenliğin, elektriksel direncin, Seebeck ve performans katsayılarının HP sıcaklığı ile değişimlerine bakılmış ve 500°C'de sinterlenmiş alaşımın oda sıcaklığında en yüksek termoelektrik verime sahip olduğu ($Z = 2.84 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$) görülmüştür [35].

6.1.5 Hızlı Katılaştırma ve Sıcak Presleme İle Üretilen P-tipi %25Bi₂Te₃ + %75Sb₂Te₃ Alaşımlarının Termoelektrik Özellikleri

Bi₂Te₃ tipi alaşımın termoelektrik verimi kristalografik yönelime (oryantasyon) ve anizotropiye bağlıdır. Ancak alaşımların sıcak işlemeyle takip edilen hızlı katılaştırılması, Z'nin kristalografik yönelime daha az bağlılığına yol açar. Sonuçta, toz metalurjisi üretimin geliştirilmesi ve maliyetlerden tasarruf edilmesi için faydalıdır. Çalışmanın amacı, hızlı katılaştırma ve konsolidasyon (bir araya getirme) proseslerinin kombinasyonu ile p-tipi %25Bi₂Te₃ + %75Sb₂Te₃ optimum termoelektrik yığın malzemesini elde etmektir. Değişik Te katkısı ve konsolidasyon sıcaklıkları için yığın dayanıklılığı ve termoelektrik özellikler incelenmiştir. Eriyik bükülmüş şeritin yapısal homojenitesi ve sıcak birleştirilmiş parçanın plastik deformasyonu sistemik olarak incelenmiş ve konvensiyonel olarak üretilen alaşımlarla karşılaştırılmıştır. Hızlı katılaştırılan ve sıcak preslenen numunelerin başlangıç kompozisyonuna ve sıcak presleme sıcaklığına bağlılıkları; Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, ısıl iletkenlik ve Hall katsayısı gibi termoelektrik özelliklerin ölçülmesi ile nicel olarak analiz edilmiştir. En yüksek Z değeri, 500°C sıcak-presleme sıcaklığında ve ağırlıkça %3 Te

katkısında $3.073 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür, bu değer de tek kristallerdeki yaklaşık değere, $3.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 'e, yakındır [21].

6.1.6 Termal Olarak Buharlaştırılmış P-tipi $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}$ İnce Filmlerinin AC ve Dielektrik Özellikleri

$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}$ ince filmleri, termal evaporasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmin kompozisyonu enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDAX) ile doğrulanmıştır. Filmdeki kristallerin yönelimi x-ışınları kırınım cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Filmin 4.39 Angstrom tane boyutlu ve (015) yönlerinde tercihli yönelimli çok kristallerden (polikristal) oluştuğu gözlenmiştir.

Al / $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}$ / Al metal-yarıiletken-metal (MSM) ince film kapasitörleri oluşturulmuştur ve bunun AC ve dielektrik çalışmaları, dijital bir LCR metre kullanılarak değişik frekanslarda (12 Hz – 100 kHz) ve sıcaklıklarda (303 – 483 K) yapılmıştır. 3000 Angstrom kalınlığındaki bir film için dielektrik sabiti, 1 kHz frekans için oda sıcaklığında 86 bulunmuştur. Kapasitansın sıcaklık katsayısı (temperature coefficient of capacitance – TCC), elektriksel geçirgenliğin sıcaklık katsayısı (temperature coefficient of permittivity – TCP), 303 K sıcaklıkta 10 kHz frekans için sırasıyla 684 ve 1409 ppm/K olarak kestirilmiş ve aktivasyon enerjisi 303 K’de 100 kHz frekans için 1.190 eV olarak kestirilmiştir. Filmlerin AC iletkenliklerinin bir sekme mekanizması olduğu bulunmuştur [36].

6.2 Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 Yarı İletken Alaşımları Üzerine Çalışmalar

6.2.1 Gaz Atomizasyon ve Ekstrüzyon Prosesiyle Üretilen N-tipi %95 Bi_2Te_3 + %5 Bi_2Se_3 Bileşiklerinin Optimum Katkı İçeriği

N-tipi (Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3) bileşiği gaz atomizasyon ve sıcak ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiş, bu tekniğin bu alaşım için kütle (yığın) üretim tekniği olabileceği düşünülmüştür. Araştırmanın amacı, n-tipi Bi_2Te_3 + %5 Bi_2Se_3 bileşikleri için, katkı miktarının termoelektrik özellikler üzerindeki etkisini analiz etmektir. Ekstrüde edilmiş parçanın mikroyapısı, tüm uzunluk boyunca tanelerin, sıcak ekstrüzyon sırasında olan dinamik rekristalizasyon sayesinde homojen ve ince (fine) dağılım göstermektedir. Ağırlıkça % 0.02, 0.04, 0.07 ve 0.1 SbI_3 katkılı bileşikler için Seebeck katsayısının mutlak değerleri sırasıyla 219.9, 175, 147.7 ve 146.7 $\mu\text{V/K}$ ’ dir. Elektriksel direnç (ρ)

ağırlıkça %0.02 SbI₃ katkısında en yüksek, %ağ. 0.1 SbI₃ katkısında en düşüktür. %ağ. 0.04 SbI₃ katkılı bileşik, dört farklı katkı içeriği arasından, görece yüksek Seebeck katsayısı ve düşük elektriksel direnci sebebiyle en yüksek güç faktörünü göstermektedir.

N-tipi (Bi₂Te₃ - Bi₂Se₃) bileşiği oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çok iyi termoelektrik özelliklere sahip olmasıyla bilinir ve termoelektrik soğutma araçlarında kullanılır. Bu malzemeler üzerinde termoelektriksel verim Z 'yi artırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Şu da bilinmektedir ki; termoelektriksel verim (Z) malzemenin termoelektrik gücünün, diğer bir deyişle Seebeck katsayısının (α), elektriksel direncinin (ρ), ısı iletkenliğinin (κ) ve aynı zamanda dışsal taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ($Z = \alpha^2/\rho\kappa$). N-tipi Bi₂(Te,Se)₃ alaşımlarının tek kristalleri yüksek termoelektrik verimlerinden (Z) dolayı termoelektrik soğutma modüllerinin üretiminde geleneksel olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan, Bi₂Te₃-bazlı tek kristaller, kesme prosesi ya da modüllerin işlenmesi sırasında ayrılma (çatlama) düzlemi boyunca kolayca kırılırlar, bu da üretim alanında ve modüllerin dayanıklılığında problemlere sebep olur. Bu yüzden, son yıllarda yeni odak polikristalin (çok kristalli) Bi₂Te₃ bazlı alaşımların üretim teknolojileri üzerindedir. Bu problemleri aşmak için, birçok araştırmacı hızlı katılaştırma, bilyalı öğütme, sıcak presleme ve ekstrüzyon işlemlerini uygulamaya çalışmaktadır. Bilyalı öğütme ve hızlı katılaştırma ile hazırlanmış malzemeleri bir araya getirmek için ekstrüzyon, kolay ve ekonomik işlemi sayesinde yaygın olarak kullanılır. Sıcak ekstrüzyon prosesinin avantajı, diğer tek metal çalışma adımlarına göre daha fazla plastik deformasyon sağlamasıdır. Ekstrüzyon prosesiyle üretilmiş, iyi termoelektrik özellikler gösteren Bi₂Te₃ bazlı alaşımlar üzerine çok az çalışma vardır. Bu iyi termoelektrik özellikler, sıcak ekstrüzyon sırasında dinamik rekristalizasyonla oluşan ince mikroyapı sayesinde oluşmaktadır.

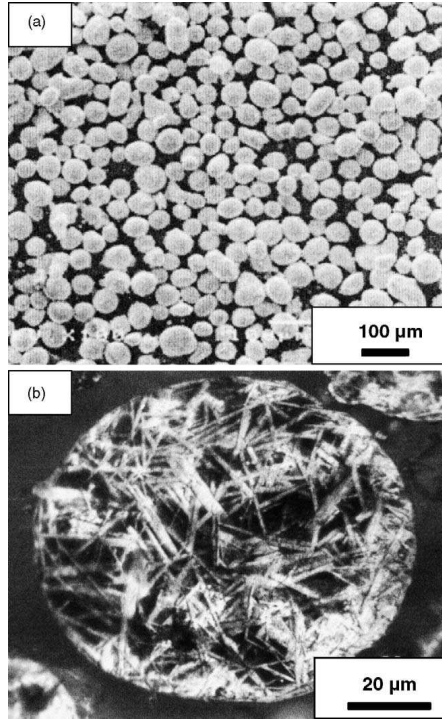
Hızlı katılma, mekanik alaşımlama gibi yeni proseslerin Bi₂Te₃ bazlı alaşımların mukavemetini geliştirebileceği halihazırda rapor edilmiştir, ancak çok değişik proses faktörleri yardımıyla tek kristallerin termoelektrik verimine (Z) ulaşmak zordur. Her ne kadar ekstrüzyon sıcaklığı ve ekstrüzyon oranı gibi proses faktörlerinin etkisi üzerine araştırma hızlı katılaştırılmış Bi₂Te₃ bazlı alaşım tozları kullanılarak yapılmışsa da, katkı içeriğinin optimum şartları açıklanmamıştır. Katkı içeriğinin optimum şartını bulmak gereklidir çünkü termoelektrik verim (Z), taşıyıcı konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olan katkı miktarına da bağlıdır.

Gaz atomizasyon ve ekstrüzyon işlemi ile üretilen, hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş n-tipi %95 Bi₂Te₃ + %5 Bi₂Se₃ bileşikleri için katkı miktarının termoelektrik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Yüksek saflıkta (> %99.99) Bi, Te ve Se sırasıyla ağırlıkça %0.02, 0.04, 0.07 ve 0.1 SbI₃ katkılı %95 Bi₂Te₃ + %5 Bi₂Se₃ kompozisyonunda alaşım için tartıldı. Her bileşimin alaşım tozları gaz atomizasyonu ile üretilmiştir. Alaşım tozunun boyut dağılımı bir konvensiyonel eleme tekniği ile ölçülmüş ve boyutu 25'ten 250 µm'ye değişen tozlar ekstrüzyon için kullanılmıştır. Elenen çeşitli tozlar, H₂ fırınında 360°C'de 4 saat süre ile indirgenmiştir. İndirgenen tozlar sırasıyla oda sıcaklığında soğuk sıkıştırma ile Al alaşım kap içerisinde birleştirilmiş ve vakum pompasıyla 1 saat boyunca 450°C'de degaze edilmiştir. Ekstrüzyon 450°C'de, 16:1 indirgenme (reduction) oranı ile gerçekleştirilmiştir. Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş örneklerin mikroyapısal analizi için optik mikroskop, SEM ve EDS noktalı haritalama kullanılmıştır. Hem tozlar hem de ekstrüde çubuktaki kristal yapıları XRD ile karakterize edilmiştir. XRD izleri, monokromatik Cu Kα radyasyonu ile 10-60°'lik 2θ açısı aralığında elde edilmiştir. Ekstrüde edilmiş çubukların termoelektrik özellikleri oda sıcaklığında, ekstrüzyon yönüne paralel yön boyunca ölçülmüştür. Termoelektrik güç, örneğin her ucu arasında sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkı ölçerek belirlenmiştir. Elektriksel direnç, %3'ten daha iyi doğruluk ile dört uçlu prob kullanılarak ölçülmüştür.

Şekil 6.1a as-atomize %95 Bi₂Te₃ + %5 Bi₂Se₃ alaşım tozunun SEM ile gözlendiği gibi tipik morfolojisini göstermektedir. As-atomize tozların ortalama çapının yaklaşık 100-130 µm olduğu görülebilmektedir. Tozların bazıları uzatılmış olsa da, çoğunluğu küresel şekildedir. Tozun yüzeyinin pürüzlü olduğu ve gözenek gibi hataların olmadığı görülmektedir. Şekil 6.1b % 0.02ağ. katkı içerikli gaz atomize edilmiş tozun kesit SEM mikrografisini göstermektedir. Gaz atomize tozun kesit mikroyapısı, homojen dağılmış iğne şeklinde birleşimler göstermiştir. İğne şeklindeki birleşimlerin ortalama genişliği, gaz atomize tozlar için yüksek katılaştırma hızı sayesinde 2 µm civarındadır, dökme alaşımlar için ise (yönelimli katılaştırma) 100 µm'nin üzerindedir. Diğer yandan, genişlik düşürülen toz boyutuyla azaltılmıştır. Görülmektedir ki, birleşmiş alaşımların katılma hızı gaz atomizasyonu sırasında intermetalik bileşiklerin büyümesini önleyecek kadar hızlıdır, bu sebeple gaz atomizasyonu yoluyla toz metalurjisi yönelimli

katılaştırmadan daha homojen ve ince taneli yapı sağlar. Bunun yanı sıra, as gaz atomize edilmiş tozun mikroyapısı katkı miktarından etkilenmez [2].

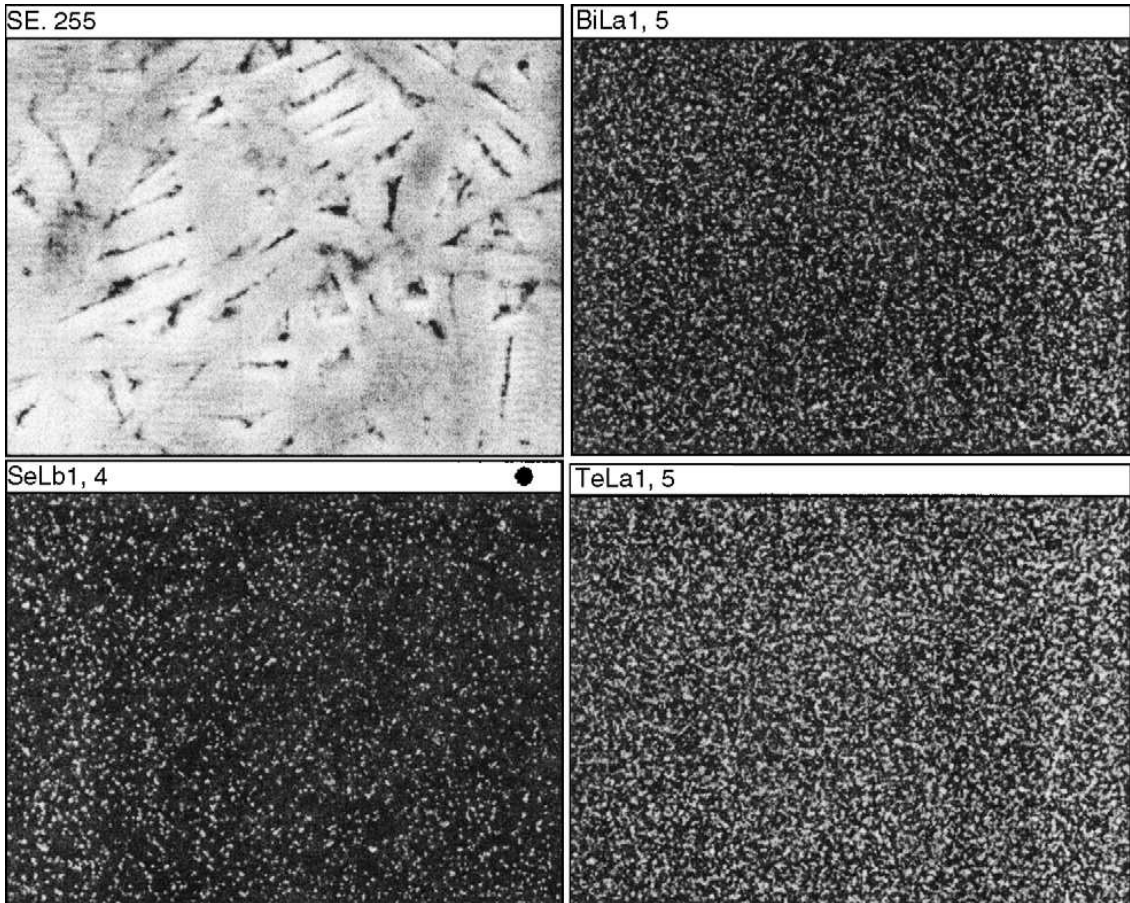


Şekil 6.1 Gaz atomize edilmiş tozun SEM mikrografisi (a) ve as-atomize tozun kesit mikro görüntüsü [2].

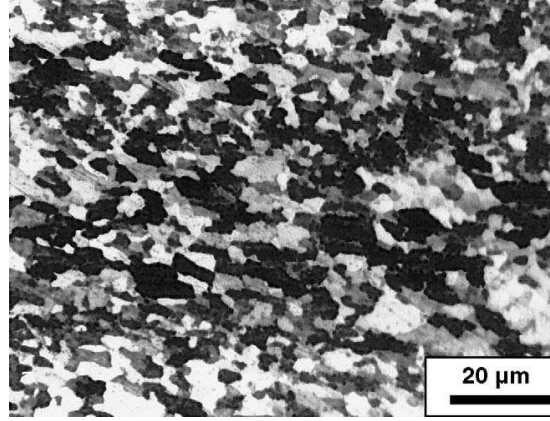
Şekil 6.2 as-atomize tozların EDS noktalı haritalamasını gösterir. Kimyasal bileşimin analiz sonuçları Bi, Te ve Se’u ana alaşım içine konduğu gibi göstermiştir ve her element toz üzerinde hiçbir çözünen zenginleşmesi olmadan homojen dağılımdan oluşur. Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 katı karışımının homojen dağılımı, hızlı katılaştırılan tozlardaki fazlar boyunca gözlenmiştir. Görülmüştür ki, gaz atomizasyonu ile hızlı katılaştırma alaşımın homojen bir katı çözelti oluşturmasına izin verir, termoelektrik özellik yapısal homojeniteye bağlıdır [2].

Şekil 6.3 ekstrüde edilmiş ağırlık % 0.02 SbI_3 katkılı % 95 Bi_2Te_3 + % 5 Bi_2Se_3 alaşım çubuğunun, ekstrüzyon yönüne paralel kesitinden alınmış optik mikrografisini göstermektedir. Ekstrüde edilmiş çubukların mikroyapısı homojen ve ince tane dağılımı göstermektedir. Ekstrüde çubuğun tümünün ortalama tane boyutu $4.7 \mu\text{m}$ 'dir ve bu boyut as atomize tozlardan daha incedir. Ekstrüde edilmiş çubuklardaki bu ince tane yapısının sıcak ekstrüzyon sırasındaki dinamik rekristalizasyon sonucu olduğuna inanılmaktadır. Daha önceki araştırma, termoelektrik malzemelerin gaz atomize edilmiş tozlarının sıcak ekstrüzyonu sırasında dinamik rekristalizasyonunun kanıtının,

ekstrüzyonu ortasında durdurduktan sonra ekstrüzyon konteynerinden bir ekstraksiyon çubuğu ile tanımlandığını rapor etmektedir. Sıcak ekstrüzyonun ilk basamağında, toz içinde oluşan başlangıç kaba tanede deforme olmuş bantlar oluşur ve devam eden sıcak ekstrüzyonla dinamik rekristalizasyon başlangıç kaba taneler içinde deforme bantlar etrafında başlatılır. Prosesin devam ettirilmesiyle, ekstrüde çubukta dinamik olarak rekristalize olmuş ince mikroyapı homojen olarak oluşur ve mikroyapı çubuk uzunluğu ile farklıdır. Ayrıca, ekstrüde çubuktaki taneler, rekristalizasyondan sonraki ekstrüzyon süresince olan şiddetli plastik deformasyon yoluyla, ekstrüzyon yönü boyunca az uzamıştır. Daha önce rapor edilmiştir ki, tanelerin yönelimi (oryantasyon), büyütme yönünün *c*-eksenine dik olduğu tek yönlü (eksenli) katılaştırılmış malzemelerde gözlemlenir.



Şekil 6.2 Gaz atomize edilmiş ağırlık % 0.02 SbI_3 katkıyla % 95 Bi_2Te_3 + % 5 Bi_2Se_3 alaşımının SEM görüntüsü ve elementel dağılım haritası [2]



Şekil 6.3 Ağırlıkça % 0.02 SbI_3 katkılı %95 Bi_2Te_3 + %5 Bi_2Se_3 ekstrüde alaşımının boylamsal kesitte optik mikrogörüntüsü [2]

Çalışmada, katkı içerikli ekstrüde çubuğun mikroyapısı da dinamik olarak rekristalize (yeniden kristallenme) olmuş ince mikroyapı gösterir ve tane boyutunda bir farklılık göstermez. Buradan da anlaşılır ki, katkının değişme miktarı, ekstrüde çubuğun tane boyutunu etkilemez [2].

Şekil 6.4, gaz atomize tozdan ve ekstrüde çubuğun $450^\circ C$ 'de paralel kesitinden alınan XRD görüntülerini gösterir. Bi_2Te_3 intermetalik bileşik pikleri as atomize tozlarda ve ekstrüde çubukta gözlenir, ancak ekstrüde edilmiş çubukta taban düzlemlerin XRD kırınım şiddetleri, as atomize tozların şiddetinden daha yüksektir.

Bu alaşımın taban düzlemlerinden yansımalar olan (0 0 6), (0 0 1 5), (0 0 1 8) düzlemlerinin yoğunluğu paralel kesitte kuvvetli bir biçimde gözlenmiştir. Bu, ekstrüzyon prosesinin taban düzlemi ekstrüzyon yönündeki tarafa tercihli olarak zorlama etkisi olduğunu gösterir. Yüksek pik yoğunluğu tanelerin tercihli yönelimi ile ilişkilidir ve taban düzlemlerin istatistiksel dağılımı termoelektrik özellikleri etkileyecektir. Yönelim (oryantasyon) faktörü, katkı içerikli sıcak ekstrüde çubuğun c -düzlemleri için tercihli yönelimini hesaplamak için kullanılmıştır. Oryantasyon faktörü (f) aşağıdaki eşitliği kullanarak hesaplanabilir:

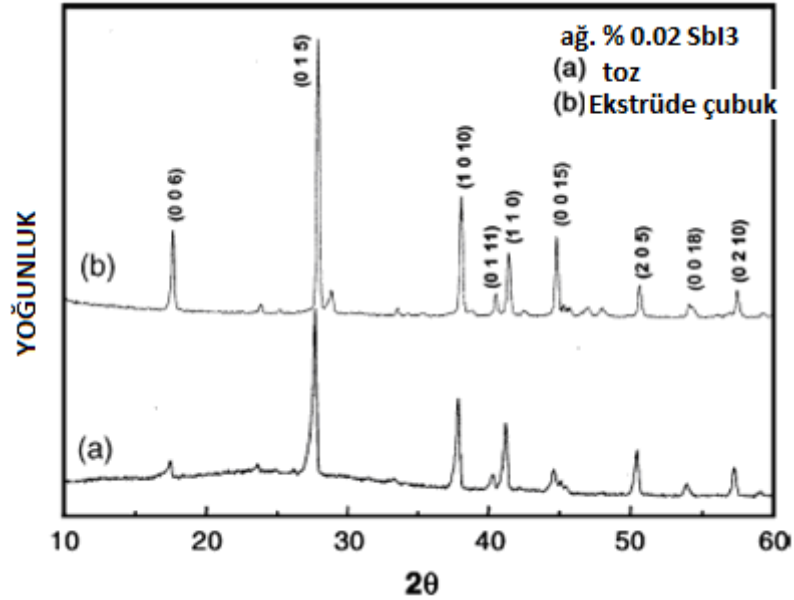
$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad (6.1)$$

p , (0 0 1) düzleminin kırınım şiddetinin oranıdır,

$$P = \sum I(0, 0, \iota) / \sum I(h, k, \iota) \quad (6.2)$$

Bu gösterimde, p_0 tercihli yönelim göstermeyen numune için P değeridir. Burada, gaz atomize tozdan alınan numunenin p_0 değeri kullanıldı. Çizelge 6.2, ekstrüzyon sıcaklığı,

ekstrüzyon oranı ve die açısı gibi diğer deneysel şartların sabit kaldığı koşullarda, katkı miktarlarının oryantasyon faktörü (f) üzerine etkisini göstermektedir. Oryantasyon faktörü artan katkı içeriğinden etkilenmemektedir, bu da taban düzlemlerin tercihli yöneliminin artan katkı içeriğinden etkilenmediğini önerir [2].



Şekil 6.4 Tozlardan (a) ve ağırlıkça % 0.02 SbI_3 katkılı %95 Bi_2Te_3 + %5 Bi_2Se_3 ekstrüde alaşımdan XRD izleri (b) [2]

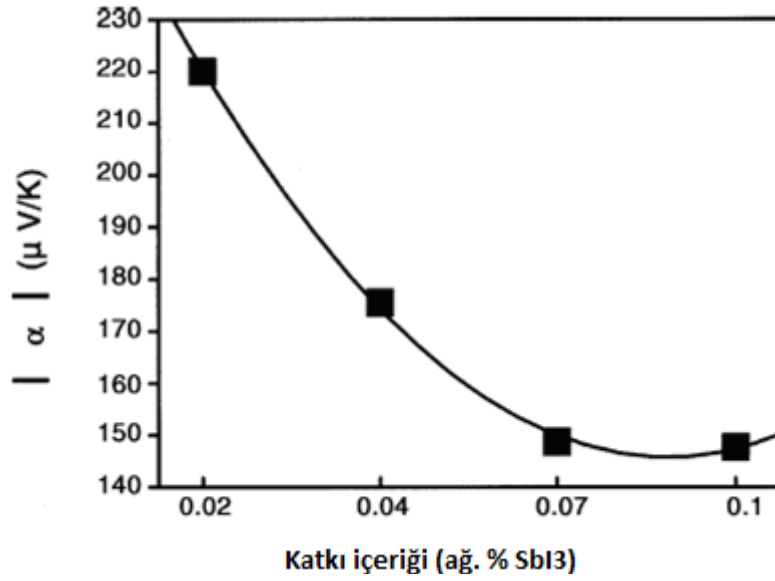
Çizelge 6.1 Ekstrüde bileşiklerin katkı miktarları ile birlikte ortalama tane boyutları [2]

Katkı İçeriği (ağırlıkça %)	Ortalama tane boyutu (μm)
0.02	6.87
0.04	6.9
0.07	6.87
0.1	6.83

Çizelge 6.2 Ekstrüde çubukların katkı miktarlarının fonksiyonu olarak oryantasyon faktörleri [2]

Katkı İçeriği (ağırlıkça %)	Oryantasyon Faktörü (f)
0.02	0.18
0.04	0.20
0.07	0.17
0.1	0.18

%5 Bi₂Se₃ bileşiklerindeki kaba tane boyutu ve oryantasyon faktörünün geliştirilmesi saçılma faktörünü düşürmüştür, böylelikle Seebeck katsayısı artmıştır. Ne var ki bu araştırmada mikroyapı ve oryantasyon faktörü Çizelge 6.1 ve 6.2’de gösterildiği gibi katkı içeriğinden etkilenmemektedir. Bu yüzden, saçılma faktörü γ , katkı miktarıyla değiştirilemez ve sadece taşıyıcı konsantrasyon faktörü Seebeck katsayısını ölçmede dikkate alınabilir. Çok iyi bilinmektedir ki, Seebeck katsayısı taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Son olarak, artan katkı miktarıyla azalan mutlak Seebeck katsayısı, taşıyıcı konsantrasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır [2].



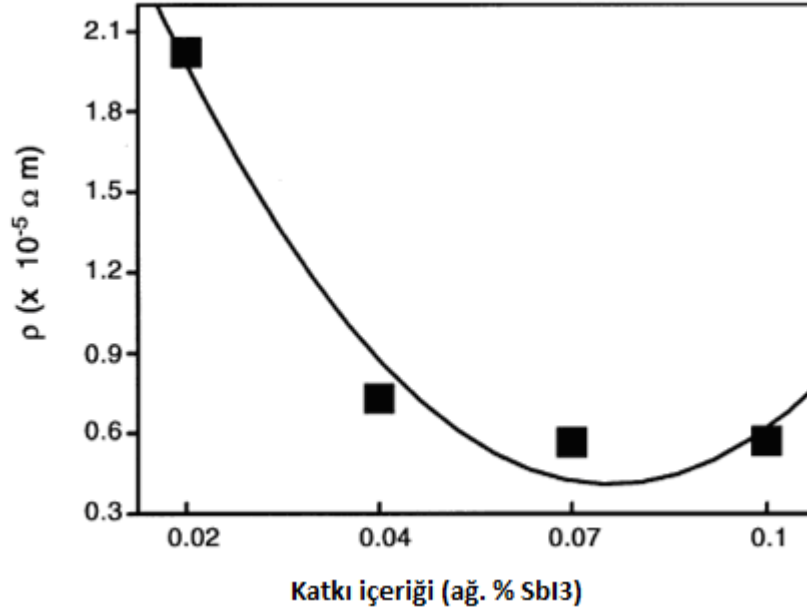
Şekil 6.6 Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağ. % 0.02 SbI₃ katkılı % 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ alaşımının Seebeck katsayısının katkı içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi [2]

Şekil 6.7, hızlı katılaştırılmış ve sıcak ekstrüde edilmiş bileşiklerin elektriksel direncinin (ρ) değişimini katkı içeriğinin bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Katkı miktarının artmasıyla, elektriksel direnç düşer. Elektriksel direnç ağ.% 0.02 SbI₃ katkı miktarında en yüksek olurken, ağ.% 0.1 SbI₃ katkısında en düşüktür. Elektriksel direnç aşağıdaki bağıntıyla verilir:

$$\rho = 1 / (n_c e \mu) \quad (6.4)$$

Burada e ; taşıyıcının yükü, μ de mobilitesidir. Taşıyıcı mobilitesi, polikristal (çok kristalli) Bi₂Te₃ bazlı bileşiklerde tane boyutu ve taban düzlemlerin anizotropisi ile ilgilidir. Ancak, bu araştırmada, Çizelge 6.1 ve 6.2’de gösterildiği gibi, bileşiklerin tane boyutu ve anizotropisi etkilenmemiştir. Dahası, elektrik direnci taşıyıcı konsantrasyonunun değiştirilmesiyle değiştirilebilir. SbI₃ katkısının miktarını azaltarak

% 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ ekstrüde çubuğun elektron konsantrasyonu düşürülmüştür, bu da direncin artmasıyla sonuçlanmıştır [2].

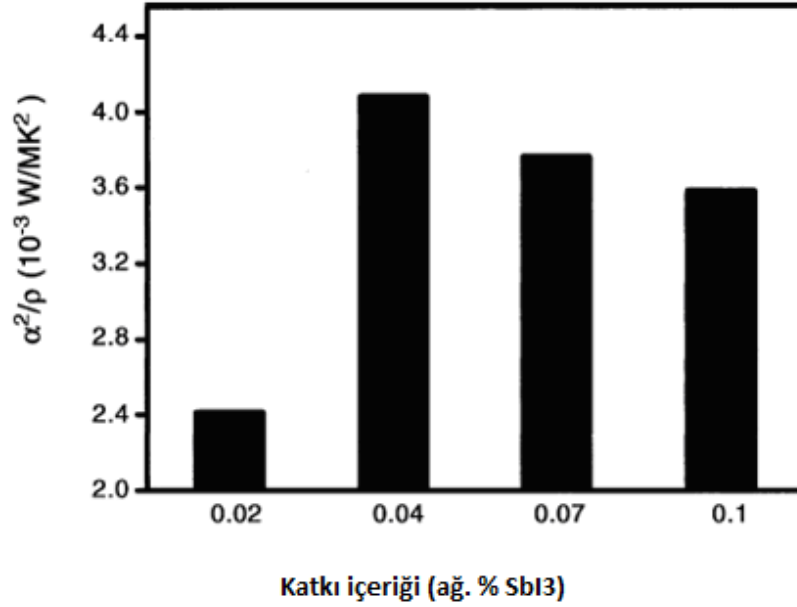


Şekil 6.7 Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağ. % 0.02 SbI₃ katkı % 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ alaşımının elektriksel direnç değişiminin katkı içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi [2]

Bilinmektedir ki, termoelektrik verim(Z), $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ eşitliğinde verildiği gibi, malzemenin termoelektrik gücünün veya Seebeck katsayısının (α), elektriksel direncinin (ρ) ve termal iletkenliğinin (κ) bir fonksiyonudur. α^2 / ρ olarak tanımlanan güç faktörü, termoelektrik özelliklerin bir başka ifadesidir ve termoelektrik verim(Z), güç faktörü ile orantılıdır. Şekil 6.8, hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağ. % 0.02 SbI₃ katkı % 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ bileşiklerinde güç faktörünün katkı içeriğine bağlılığını göstermektedir. Ağ. % 0.04 SbI₃'lü bileşikler, dört farklı katkı içeriği içinden en yüksek güç faktörünü göstermektedir. En yüksek güç faktörü, görece yüksek Seebeck katsayısı ve düşük elektriksel direncin diğer kompozisyonlar yerine bu kompozisyonda oluşmasından kaynaklanmaktadır [2].

% 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ bileşikleri, gaz atomizasyonu yöntemiyle üretilmiştir ve katkı içeriğinin, bileşiklerin termoelektrik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ekstrüde edilmiş çubuğun mikroyapısı, sıcak ekstrüzyon sırasında olan rekristalizasyon ile matrikste homojen ve ince tane dağılımı gösterir. Ancak, tanelerin boyutu ve oryantasyon faktörü katkı içeriğinden etkilenmez. Katkı içeriğini artırdıkça, artan konsantrasyon sayesinde mutlak Seebeck katsayısı ve elektriksel direnç düşer. En

yüksek güç faktörü, optimum Seebeck katsayısı ve elektriksel direnci sebebiyle ağırlık % 0.04 SbI₃ katkısı içeren bileşiklerde elde edilmiştir. Sonuç olarak, gaz atomizasyonu ve sıcak ekstrüzyon kullanarak üretilen ve Seebeck katsayıları ile elektriksel dirençlerine göre analiz edilen % 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ bileşikleri için optimum katkı içeriğinin ağırlık % 0.04 SbI₃ olduğu bulunmuştur [2].



Şekil 6.8 Hızlı katılaştırılmış ve ekstrüde edilmiş ağırlık % 0.02 SbI₃ katkılı % 95 Bi₂Te₃ + % 5 Bi₂Se₃ alaşımının güç faktörünün katkı içeriğinin fonksiyonu olarak değişimi [2]

6.2.2 Bölgesel Eritme ile Hazırlanan n-tipi Bi-Te-Se Kristallerinin Termoelektrik Özellikleri Üzerine TeI₄ Katkısının Etkisi

1950'lerin ilk zamanlarında, Bi₂Te₃-temelli malzemelerin termoelektrik özelliklerini geliştirmek için çalışmalar yürütülmüştür, ne var ki bu çalışmalar birkaç yıl öncesine kadar yavaşlamıştı, soğutucu gazlarının ozon tabakasına ilerlemesiyle termoelektrik üzerine araştırmalar alternatif bir soğutma tekniği olarak yeniden gelişmiştir. N-tipi Bi₂(Te,Se)₃ ve p-tipi (Bi,Sb)₂Te₃ çözeltilerini içeren Bi₂Te₃-bazlı katı çözeltiler, Peltier soğutma uygulamaları için oda sıcaklığı civarında en iyi termoelektrik malzemelerdir.

Değişik TeI₄ içerikli (x=0, 0.05, 0.10, 0.13 ve 0.15) n-tipi % 93 Bi₂Te₃ - % 7 Bi₂Se₃ kristalleri bölgesel eritme metoduyla üretilmiştir. (Bi₂Te₃)_{0.93}(Bi₂Se₃)_{0.07} içinde TeI₄ içeriğini artırdıkça, iletim p-tipinden n-tipine dönüşür ve taşıyıcı konsantrasyonu artar ve bu nedenle elektriksel iletimde bir artışa ve Seebeck katsayısında bir düşüşe sebep olur ve böylece $\alpha^2\sigma$ değeri x=0.10'da maksimum değerine ulaşır. Isıl iletkenlik 400 K'in

altında TeI_4 içeriğinin artmasıyla artmıştır. Bölgesel eritilmiş malzemenin maksimum ZT değeri 325 K'de 0.90 civarındadır, bu ağırlıkça % 0.10 TeI_4 içeren % 93 Bi_2Te_3 - % 7 Bi_2Se_3 kompozisyonuna denk gelir. Bu değer Bi_2Te_3 -temelli malzemelerin oda sıcaklığında Peltier soğutma için kullanımına uygundur. Ancak, örneğin ağırlıkça % 0.13 TeI_4 içeren numunelerin daha yüksek sıcaklıkta daha büyük ZT değerleri vardır, bu da onları güç üretim uygulamaları için uygun kılar [4].

6.3 Nano Yapılı Yarı İletken Malzemeler Üzerine Çalışmalar

6.3.1 Eriyik Döndürme veya IV-VI Bileşikleriyle Kısmi Alaşımlama Yoluyla Üretilen Nanokompozit Bizmut Tellürün Yapısı ve Termoelektrik Özellikleri

Bizmut tellür numuneleri ısıl ve elektriksel iletkenlikleri gibi termoelektrik malzeme parametrelerinin gelişimine göre karşılaştırılmışlardır. Seebeck katsayısı, eriyik döndürme (melt spinning) üretim yöntemine bağlı olarak tartışılmıştır. Eriyik döndürücü, bazıları 10 μm incelikte olan küçük şerit şeklinde örnekler üretebilir. Bu, eriyik döndürme yöntemini, alaşımlar için yüksek kritik soğutma hızıyla araştırma örnekleri üretmede zorunlu kılar, diğer tekniklerle üretimleri zordur. İlave parametreler ana malzemeyi farklı tavlama şartlarında hazırlayarak ve özellikleri karşılaştırarak alaşımlamak veya katkılandırmaktır. İntrinsik (yapısal, gerçek) p- ve n-tipi katkılandırılmış malzeme %0.5'e kadar kurşun tellür ile, yığın malzemeyi hızlı soğutma yoluyla, oda sıcaklığından yaklaşık 600 K'e kadar termoelektrik özellikleri geliştirmek için alaşımlanmıştır. P-tipi ve n-tipi malzemeler için 200 $\mu\text{V/K}$ 'nin üzerinde Seebeck katsayısı elde edilmiştir.

Katkılı bizmut tellür ve alaşımlarının termoelektrik kalite faktörü (maksimum termoelektrik verim, ZT) son zamanlarda yapısal niteliklerinin modifiye edilmesiyle artırılabilmiştir.

Düşük termal iletkenlikler ve yüksek ZT değerleri, ümit verici nanokompozit malzeme üretimiyle sağlanabilmiştir. Nanoyapılı malzemelerin kullanımı termoelektrik alanda yeni atılımları başlatmıştır.

Nanoölçekli malzemeleri epitaksiyel metodlarla büyütmenin yanında, daha ucuz yığın malzemeleri nanoölçekli yapıda üretmek ve bu suretle termoelektrik uygulamalar için

karşılaştırılabilir faydalar üretmek ilgi çekicidir. Temel olarak iki ana yöntem tanımlanır, biri mekanik alaşımlama ve onu takiben bu karışımların sinterlenmesi esasına, diğeri de faz diyagramında karışabilirlik aralığı gösteren ergitilmiş malzemenin, bu şartlar altında bir yığın numunede nanoölçekte çökeltiler oluşturması için hızlı soğutulması esasına dayanır.

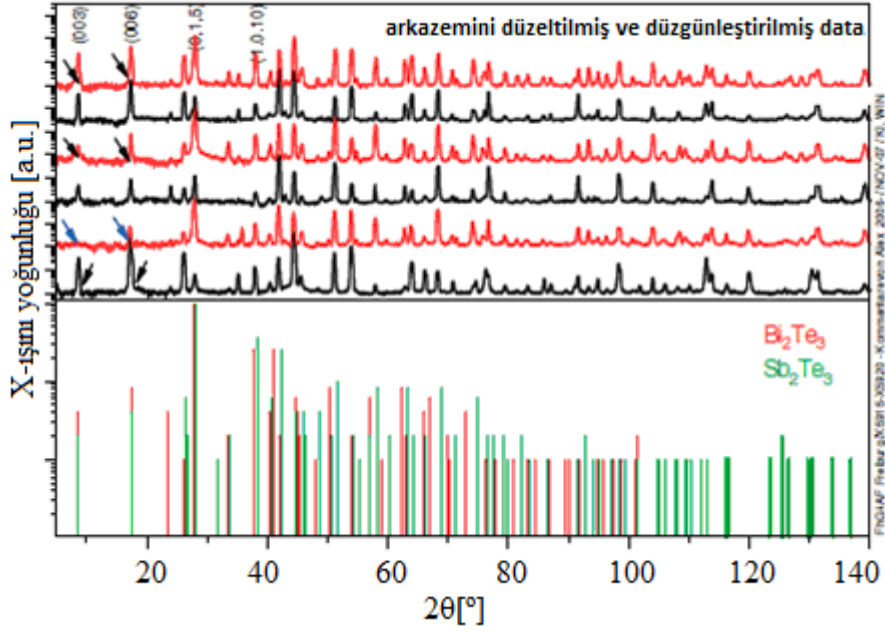
Metal eriyikleri gibi sıvıların hızlı soğutulması için geliştirilmiş eriyik döndürme (melt spinning), metalik camlar veya nanokompozitler gibi oluşmak için aşırı yüksek soğutma hızlarına ihtiyaç duyan malzemeleri geliştirmede kullanılır. Eriyik savurma ile ulaşılabilecek soğutma hızları 10^1 - 10^7 K/s civarındadır. PbTe/Bi₂Te₃/Sb₂Te₃/Bi₂Se₃ çok bileşenli sistemi iyi termoelektrik malzemelerden oluşması sebebiyle özellikle ilgi çekicidir ancak diğer yandan faz diyagramındaki karışabilirliği, örneğin PbTe/Bi₂Te₃'ün, kısıtlıdır. Faz diyagramlarındaki karışabilirlik de farklı yazarlar için ciddi şekilde değişmekte, bu da nanoölçekte kristal ince yapıda yüksek bir belirsizlik göstermektedir.

Eriyik döndürme prosesi için dönme hızı, ekstrüzyon basıncı, döküm sıcaklığı, soğutma tekerleğine aralık nozülü ile alıcıdaki gazın basınç ve tipi değiştirilmiştir.

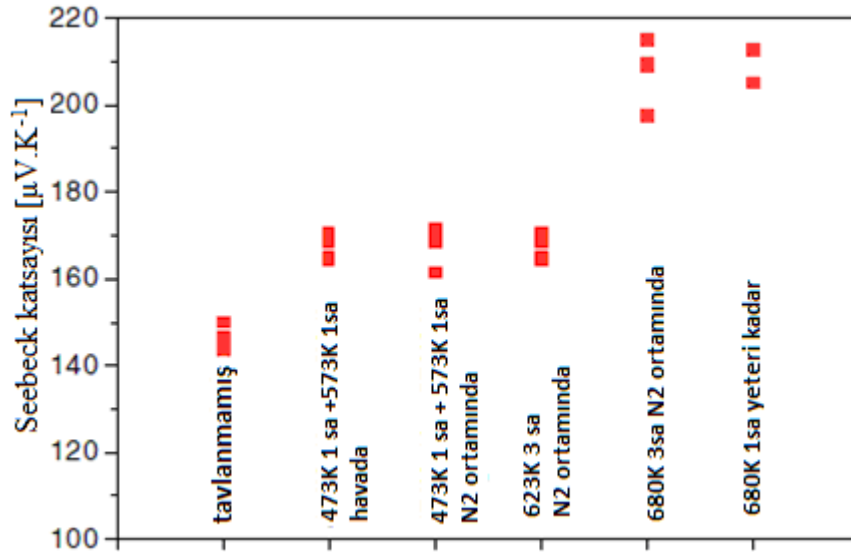
Eriyik döndürme işlemi 2 mm'ye 2 mm boyutunda ve 30-100 µm kalınlığında pullar üretir. Pulların sıraya konmuş XRD deneylerinde oldukça yönelimli oldukları belirlenmiştir (Şekil 6.9) [28].

Kırınım şemasındaki 00 l pikleri (çizgileri) pulların 12 ve 32 m/s arasında dönme hızından bağımsız yüzeye dik c -ekseniyle yönlendiklerini gösterir. Numuneler çok kırılmalıdır. Eriyik savurma prosesinden önce ve sonra yapılan enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) ölçümlerinde örneklerin kompozisyonlarında fark olmadığı belirlenmiştir.

Bu pulların termoelektrik özelliklerinin ölçümü, 140 µV/K Seebeck katsayısında p-tipi malzemenin yüzey özellikleriyle paraleldir (Şekil 6.10, tavlammamış). Yukarıda belirtilen eriyik döndürme proses parametrelerinin değiştirilmesi ve % 10'dan az deneysel hata içerisinde kalan bu değer varyasyonundan bir etki gözlenmemiştir. N-tipi malzeme için Seebeck katsayısı, proses parametrelerinde belli bir etki olmaksızın -40 µV/K gibi düşük bir değer olmuştur [28].



Şekil 6.9 Üst kısım: 12 m/s’den (en üstteki eğri) 32 m/s’ye (en alttaki eğri) değişen hızlarda eriyik döndürme yöntemiyle hazırlanan $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ ’ün tipik XRD diyagramları. Alt kısım: Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 ’ün hesaplanmış yoğunlukları [28]



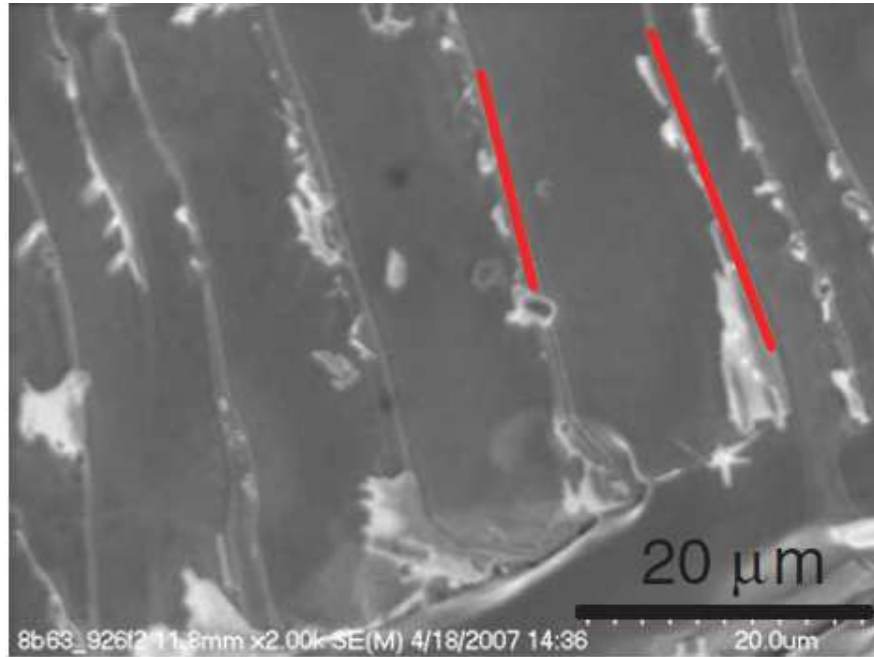
Şekil 6.10 Farklı tavlama şartlarında eriyik döndürme metodu ile hazırlanmış p-tipi $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ ’ün Seebeck katsayısı gelişimi [28]

Numunelerin tavllanmasıyla termoelektrik özelliklerde somut bir gelişme sağlanmıştır. Tavlama şartları Şekil 2’ye göre 473 K’den 680 K’e ve 1-3 saat arası tavlama zamanına değiştirilmiştir. Her iki katkılı malzeme için de $\pm 210 \mu\text{V/K}$ gibi yüksek Seebeck katsayılarına ulaşılmıştır (Şekil 2: p-tipi). N-tipi malzemenin Seebeck katsayısının başlangıç değerinin, p-tipi olanın sadece yarısı olması dikkate değerdir ve n-tipi malzeme *as-grown* malzeme için aynı zamanda tavllanmış malzeme için daha yüksek bir

standart sapma gösterir, bu da n-tipi malzemenin daha az çoğaltılabilir ve daha yüksek düzensizlik derecesi gösterebileceği anlamına gelir.

Malzemenin termoelektrik özelliklerini daha da geliştirmek için Bi_2Te_3 bileşiklerini nanokompozit oluşturmak için ümit verici olasılığı olan PbTe ile alaşımlanmaya başlanmıştır. PbTe'ün konsantrasyonu bazı yazarların bu bileşiğin karışabilirliğini tahmin edebildiği aralıkta olan at% 0.05 ve at% 0.5 arasında değiştirilmiştir.

Numuneler başlangıç malzemelerinin uygun başlangıç ağırlıklarıyla kuvarz bir ampul içerisinde birlikte eritilmesiyle hazırlanmıştır; ampul soğuk su içerisinde soğutulmuştur. Numunelerin mikroskopik incelemesi mikronaltı aralıkta bir çökelti veya kalıntı izi göstermemiştir. Numunelerin tavlamaları da bu aralıkta bir çökelti üretmemiştir. Karşılaştırma için, %10'a kadar konsantrasyonda PbTe'lü numuneler analiz edilmiştir, bu aralık karışabilirliğin daha az muhtemel olduğu ancak farklı kaynaklarda belirtilen farklı faz diyagramlarına göre belirsiz kalan bir aralıktır. Şekil 6.11 böyle bir numunenin yüzeyinin SEM görüntüsünü göstermektedir. Matriks malzemenin katmanlı yapısı, kırmızı çizgilerle belirtildiği gibi tane sınırlarını dekore eden saf PbTe çökeltilerini ortaya koymaktadır [28].

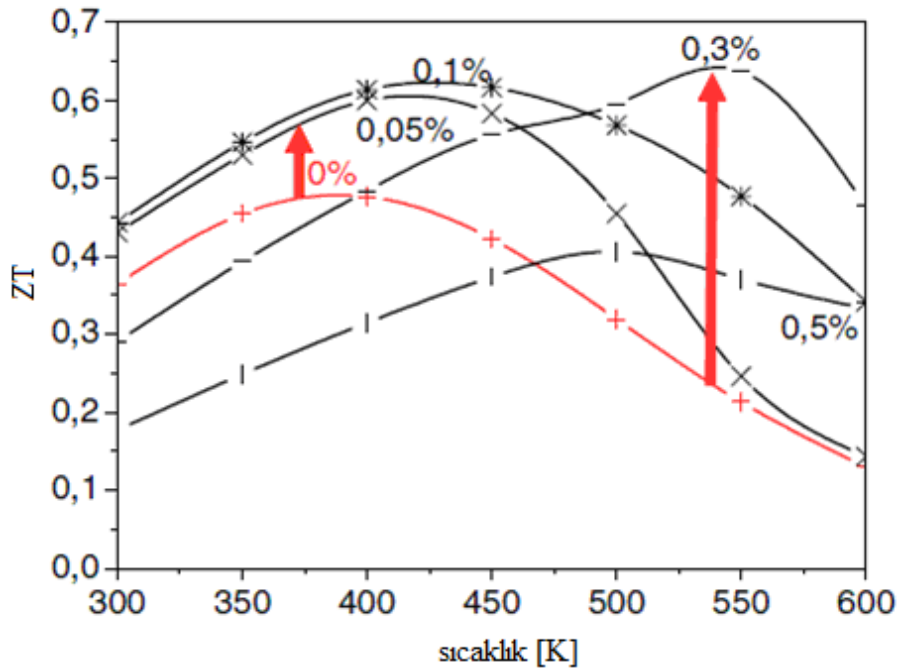


Şekil 6.11 %10 PbTe'lü bir numunenin derişik sulu çözelti ile 5 dk aşındırıldıktan sonraki elektron mikrofrafisi [28]

$(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ matriksinin katmanlı yapısı, ayrıca paralel yönelimli tane sınırlarını dekore eden bazı çökelti ve kalıntılar açıkça görülmektedir. EDX ile kimyasal analiz

matriks malzeme içerisinde PbTe birleşmesinin %6 iken dekorasyonların neredeyse saf PbTe içerdiğini önerir. Dekore olmayan tane sınırları bile %25 civarında bir PbTe konsantrasyonu gösterir, bu da sınırlı uzamsal çözünürlük nedeniyle çözümlenemeyen nanoölçekte çökmenin göstergesi olabilir.

Termoelektrik özellikler oda sıcaklığındaki (RT) yüzeye paralel %0.5'e kadar PbTe'lü p-tipi numuneler için analiz edilmiştir. PbTe konsantrasyonunu artırmakla Seebeck katsayısı 140'tan 90 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 'ye sürekli düşmekte, elektriksel iletkenlikte 2 faktörlük bir artış gözlemlenmektedir. Bu numunelerin ısı iletkenlikleri %0.1 PbTe konsantrasyonu için oda sıcaklığından 600 K'e kadar minimum göstermektedir. Bu, ZT maksimum termoelektriksel verimin oda sıcaklığında PbTe'süz numunelere göre %20 kadar ($ZT = 0.45$) gelişmesine neden olur (Şekil 6.12). Düşük konsantrasyonlarda PbTe için oda sıcaklığına yakın, daha yüksek konsantrasyonlarda 600 K'e kadar yükseltilmiş sıcaklıklarda ZT'nin açık bir artışı gözlenmektedir, kırmızı oklarla gösterilmiştir [28].



Şekil 6.12 Değişik konsantrasyonlarda PbTe içeren p-tipi $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ 'ün sıcaklık ölçümüne göre ZT değeri [28]

Oda sıcaklığında maksimum termoelektrik verimin artması artırılmış elektriksel ve düşürülmüş ısı iletkenliğe bağlı iken, %0.3 PbTe içeren alaşımlar için 550 K'de termoelektrik verimde 3 faktörlük bir artış, artırılmış Seebeck katsayısı ve ciddi derecede düşürülmüş ısı iletkenliğinin yardımıyla olabilir. Bu 0.64'lük en yüksek ZT

değerine yol açmaktadır. ZT'nin daha fazla yükseltilmesi malzemelerin tavlama ile mümkün görülmektedir.

İspatlanmaktadır ki eriyik döndürme yöntemi oda sıcaklığında tavlama sonrası 200 $\mu\text{V/K}$ 'den daha büyük Seebeck katsayıları gösterebilmektedir. Eriyik döndürme işleminin proses parametreleri malzemenin özelliklerini önemli biçimde etkilemese de, p-tipi ve n-tipi Bi_2Te_3 'ün her ikisi de tavlama sonrası önemli ölçüde daha yüksek Seebeck katsayıları ve daha iyi elektriksel iletkenlik göstermişlerdir. Genel olarak, n-tipi malzeme tavlama sonrası bile daha kararsız kaldığı görülmektedir.

Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar için sonuçlar hala ikna edici değildir ve daha iyi etkilerin elde edilmesi için daha fazla deneylerin yapılması gerekmektedir. PbTe ile alaşımlamak, malzemelerin tamamlanmamış karışımları yardımıyla nanokompozit üretmek için başka bir umut vaat edici olasılıktır.

%0.5'e kadar PbTe ile alaşımlanmış ve eritmeden sonra suya bastırılmış $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ için, özellikler oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklar için geliştirilmiştir. Isıl iletkenlik önemli ölçüde düşürülmüş ve kurşunca zengin çökeltiler, katmanlı malzemenin tane sınırlarında %10 kadar yüksek PbTe konsantrasyonları için gözlenebilmiştir. Oda sıcaklığında ZT'de yaklaşık %30'luk bir gelişme elde edilmiştir, ve 550 K civarındaki sıcaklıklar için 0.64 civarındaki ZT değerleri 3 faktörlük bir gelişme sağlanmıştır. Malzemenin tavlama ile daha fazla iyileştirmeler mümkün görünmektedir [28].

6.3.2 Bi_2Te_3 Bazlı Nanokompozitlerin Sentezi ve TE Özellikleri

Bir termoelektrik (TE) soğutma aracında, küçük ölçekli bir mekanik soğutucu ile karşılaştırılabilir potansiyel performans katsayısı (COP) sağlamak için, maksimum termoelektrik verim, ZT, araçlarda kullanılan TE malzemeler için 1.5'ten büyük olmalıdır. Pek çok laboratuvar çalışması göstermiştir ki, ZT değerleri, kafes (fonon) ısıl iletkenliğini süper kafes ince filmler ve nanotel dizilerinin fonon engelleyici etkisi ile veya nano yapıların fonon saçılması etkisi ile düşürerek geliştirilebilir. Nano yapı ve ince tane boyutlu yığın TE malzemeleri mekanik alaşımlama, hızlı katılaştırma ve sıcak presleme ile hazırlamak için veya nano yapı TE tozlarını çözelti kimyası yollarıyla hazırlamak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Ticari TE araçlarda ince filmlerden veya nano tozlardan çok yığın (bulk) malzemelerin kullanıldığı düşünülerek, bu çalışmada

Bi_2Te_3 bazlı alaşımlardan ve hidrotermal yolla sentezlenmiş Bi_2Te_3 nano tozlardan yapılan yeni bir nanokompozitin hazırlanışı ve TE özellikleri anlatılmıştır.

Nanokristalin ikili Bi_2Te_3 tozları, BiCl_3 ve saf tellürden değişik sıcaklıklarda hidrotermal metod ile sentezlenmiştir. XRD ve TEM gözlemleri, sentez sıcaklığının 120'den 250°C'ye çıkmasıyla, ortalama tane boyutunun da 15 nm'den 35 nm'ye çıktığını göstermiştir. Yeni Bi_2Te_3 temelli nanokompozit, bölgesel eritilmiş alaşımlardan ağırlık % 90 ve hidrotermal yolla sentezlenmiş nano tozlardan ağırlık % 10 karışımın sıcak preslenmesi yolu ile üretilmiştir. Nano boyutlu tozların, ısıl iletkenliği elektriksel iletkenlikten daha güçlü düşürme etkisi olduğu bulunmuştur, bunun sonucu olarak nanokompozitin maksimum termoelektrik verimi artar. Maksimum ZT değeri 0.83 olarak elde edilmiştir. Nanokompozitlerin termoelektrik özelliklerinin daha fazla geliştirmesinin, nano tozların katkılanması ve temel alaşımların bileşiminin optimizasyonu ile mümkün olduğu düşünülmektedir [37].

6.3.3 Nanokristalin Bi_2Te_3 'ün Mekanik Alaşımlama ile Sentezi

Bi_2Te_3 -bazlı termoelektrik malzemeler, termoelektrik üretimi için ve 400 K'den düşük sıcaklıklarda soğutma için yaygın bir şekilde kullanılır. Bi_2Te_3 rombohedral sistemde, $a=4.43$ Angstrom ve $c = 29.91$ Angstrom kafes parametreleriyle kristalize olur.

Toz metalurjisi, termoelektrik ve mekanik özelliklerin iyi bir kombinasyonunu sergilediği için bizmut tellür bazlı termoelektriklerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Ancak verim ve kontaminasyon (bulaşma), bu geleneksel toz metalurjisi prosesi sırasında ortaya çıkan iki ciddi problemdir.

Mekanik alaşımlama, çeşitli alaşım tozlarını son derece ince mikroyapılarla sentezlemek için kullanılan güçlü bir toz üretim yöntemidir. Mekanik alaşımlama (MA); oksit-dispersiyon-kuvvetlendirilmiş alaşımları, amorf alaşımları ve değişik intermetalik bileşikler, termoelektrik ve manyetik malzemeleri sentezlemek için kullanılan temel olarak kuru ve yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesidir.

Çalışmada Bi_2Te_3 bileşiği mekanik alaşımlama yoluyla sentezlenmiştir. Bu bileşiğin bu metodla kısa süreli bir prosesle ve çok uygun maliyetlerle üretildiği ilk yöntemdir. Öğütme ve ısı uygulaması sırasındaki faz dönüşümleri ve kristal boyut değerlendirmeleri X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak belirlenmiştir. Mekanik yolla alaşımlanmış tozların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile

incelenmiştir. Öğütülmüş tozların termal davranışını araştırmak için diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılmıştır. Örnekler, 500°C'ye kadar, argon akış atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır.

Nanokristalli Bi₂Te₃ öğütmeye sadece 5 saat sonunda oluşmuştur ve öğütme süresini artırmak, tane boyutu saflığı dışında bir değişikliğe sebep olmamıştır. Sonuçlar, Bi₂Te₃'ün anizotropik özelliği olduğunu göstermiştir. Ortalama kristal boyutunu elde etmek için iyi bilinen Scherrer metodu uygulanmıştır. Bi₂Te₃'ün 25 saat öğütmeden sonra ortalama tane büyüklüğü 9-10 nm'dir. Ayrıca bilyalı öğütülmüş numunelerin diferansiyel termal analiz sırasında ısıtılması, sentezlenmiş fazın 600°C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. Öğütmenin sonunda, 25 saat sonra, parçacıklar küçük partiküllerin soğuk çalığılması sebebiyle topaklanmış (lapa lapa) bir morfoloji kazanmışlardır [38].

6.3.4 Bir Hidrotermal Metod ile Sentezlenmiş Nanokristalli Bizmut Tellürün (Bi₂Te₃) Karakterizasyonu

Dar-aralık-yarıiletkeni Bi₂Te₃ (bant aralığı: E_g = 0.15eV) ve alaşımları şimdiye kadar bulunan en iyi oda-sıcaklığı yığın termoelektrik malzemeleridir. Maksimum termoelektrik verim, ZT, oda sıcaklığında 1 civarındadır, bununla da Carnot veriminin % 10'una ulaşılabilir. Carnot verimini artırmak için termoelektrik malzemelerin ZT'si geliştirilmelidir. % 100'lük Carnot verimi ZT değeri sonsuz değere ulaştığında elde edilebilir. Sıradan evsel soğutmalarla karşılaştırılabilecek % 30'luk Carnot verimine ZT değeri 4 olan bir araçla ulaşılabilir ve ZT değerini 4'e çıkarmak araştırmacılar için zorlu bir mücadeledir. Yakın dönemde, Venkatasubramanian ve arkadaşları p-tipi Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ süperkafeslerde ZT değerini 300 K sıcaklıkta 2.4'e geliştirmişlerdir.

Birçok önemli yarıiletken alaşımın temel bileşigi olarak günümüzdeki termoelektrik araçlarda geniş olarak kullanılan bizmut tellür (Bi₂Te₃); pek çok farklı yöntem üzerinden sentezlenmektedir. Konvensiyonel olarak elementlerin stokiometrik oranda 600°C'nin üzerinde reaksiyona sokulması ve sonra kontrollü soğutma ile katılaştırılması yoluyla sentezlenir. Katılaştırılmış Bi₂Te₃'ten kesilen termoelektrik elementler, oldukça kırılğandır ve çok kristalli tozlardan elde edilen elementlere göre daha düşük yapı bütünlüğüne sahiptirler. Genellikle katılaştırılmış eriyiklerin ufalama ve elekten geçirmesi yoluyla sentezlenen çok kristalli Bi₂Te₃ tozları, termoelektrik performansta

bazı düşüşler gösterebilir. Çok kristalli Bi_2Te_3 tozları oluşturmak için yeni sentetik metodlar geliştirilmektedir.

Groshens ve arkadaşları -30°C 'de hekzan içinde yürütülen bir eliminasyon reaksiyonu ile Bi_2Te_3 oluşumuna bir düşük-sıcaklık yaklaşımı tanımlamışlardır. Ritter ve arkadaşları sulu ortamda bizmut tellür öncüsünün ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) birlikte çöktürülmesi ve daha sonra çok kristalli Bi_2Te_3 'e hidrojen indirgenmesini içeren bir oda-sıcaklığı prosesini rapor etmişlerdir. Aynı grup ayrıca, ince toz haline getirilmiş Bi_2Te_3 sentezlemek için sıra dışı bir metal-organo kompleks yöntemi bulmuştur. S.H. Yu ve arkadaşları 140°C 'de Bi_2Te_3 sentezlemek için bir düşük sıcaklık solvotermal metod rapor etmişlerdir. Elektro-biriktirme de oda sıcaklığında Bi_2Te_3 sentezlemek için kullanılmıştır. Sapp ve arkadaşları ile Prieto ve arkadaşları, alumina şablon membranları içinde şablon sentezi tekniği ile bağlantılı olarak elektro-birikim yöntemi ile bizmut tellür nanotelleri sentezlemişlerdir. Foos ve arkadaşları, nanokristalli Bi_2Te_3 'ün bir ters misel prosesi kullanılarak kontrol edilebilir boyutta sentezlenebileceğini rapor etmişlerdir. Teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçlar, belli nanoölçekli malzemelerin ZT değerinin yığın haldeki değerlerine göre kat kat arttığını göstermektedir. Bu yüzden, termoelektrik araçlarda potansiyel uygulamaları olan nanoölçekli termoelektrik malzemelerin büyüklük ve şeklini kontrol ederek ZT değeri uygun hale getirilebilir. Nanoölçekli bizmut tellür için yeni sentetik metod, hem temel araştırmalar hem de teknolojik uygulamalar için faydalı olacaktır.

Çalışmada, hidrotermal reaksiyonla Bi_2Te_3 'ü çok küçük tozlara inceltmek için bir düşük-sıcaklık yöntemi anlatılmıştır ve ürün X-ışınları kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP)- atomik emisyon spektrometrisi ile karakterize edilmiştir.

Hidrotermal sentez şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

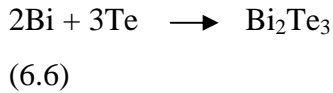
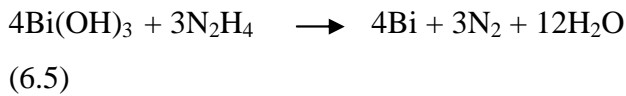
Saf bizmut klorür, elementel tellür tozu ve hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \geq 50\% \text{ v/v}$) alınmıştır. 20 ml deiyonize suda 0.005 mol BiCl_3 'ü çözerek bizmut klorür çözeltisi hazırlanmıştır. 10 ml 2 M/l NaOH bizmut klorür çözeltisine eklenmiş ve hemen beyaz laktoz bir çözelti oluşmuştur. Hidrazin hidrattan 20 ml bu laktoz çözelti içine eklenmiş ve daha sonra bir değişim görülmemiştir. Çözelti 75 ml hacimli, Teflon-şeritli bir otoklav (basıncılı kap) içine konmuş ve 0.0075 mol tellür tozu çözelti içine ultrasonik karıştırma ile dağıtılmıştır. Deiyonize su otoklav içine kapasitesinin %85'ine erişilene kadar

doldurulmuştur. Otoklav daha sonra sızdırmayacak şekilde kapatılmış ve 8 saat süre ile 100°C’de tutulmuştur ve fırın içinde oda sıcaklığına doğal yoldan soğutulmuştur [1].

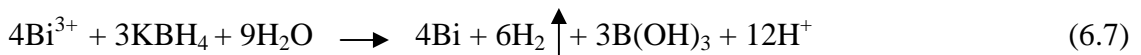
Ürün filtreden geçirilmiş (süzülmüş), sırasıyla deiyonize su ve saf etanol ile yıkanmış ve sonra vakum altında 60°C’de 4 saat boyunca kurutulmuştur.

XRD analizlerine bakıldığında, 100°C sıcaklıkta 16 saatte elde edilen ürün, hekzagonal Bi₂Te₃ pikleri (JCPDS NO. 85-0439) göstermektedir. Kırılma piklerinin genişlemesi, numunelerin nano boyutta olduklarını göstermektedir. Numunelerin Scherrer formülünden kestirilen ortalama tanecik büyüklüğü yaklaşık 20 nm’dir. Numunelerin TEM görüntüsü tabaka-benzeri ve aglomera (toplaşık) tanecikler göstermektedir. Tanecik büyüklüğü 20-25 nm aralığındadır, bu da XRD analiziyle örtüşmektedir. 200°C’de 16 saatte elde edilen numunelerin TEM görüntüsü pul pul ve çubuk-benzeri yapıya sahip olmaktadır. XPS eğrilerinde bizmut ve tellürün fotoelektron spektrumlarında pik yapan enerji değerleri Bi₂Te₃ tek kristalindeki Bi ve Te’ün bağlanma enerjileri ile örtüşmektedir. Ayrıca okside olmuş Bi₂Te₃ tabakasındaki bağlanma enerjileri de spektrumda görünmüştür. Yüzeydeki atomlar iç atomlara göre daha aktiftir, bu yüzden elde edilen numunelerin yüzeyleri hacme göre daha kolay okside olurlar. ICP – atomik emisyon spektroskopisi üründeki bizmut tellür atom oranının Bi:Te=1:1.49 olduğunu göstermektedir, bu oran stokiyometrik bileşik oranına yakındır. Bu sonuçlardan elde edilen ürünün Bi₂Te₃ olduğu sonucuna varabiliriz, ancak taneciklerin dış tabakaları okside olmuştur [1].

Önerilen reaksiyon şöyle ifade edilebilir:



Bu yöntemde Bi³⁺, Bi’a alkali ortamda N₂H₄ ile indirgenmiştir. Bu reaksiyon, Bi³⁺,yı 100°C’de hem alkali hem de ılımlı (mild) ortamda N₂H₄ ile sızdırmaz otoklavda indirgeyerek doğrulanmıştır. Bi³⁺,nın Bi’a oda sıcaklığında sulu çözelti içinde potasyum boro hidrit (KBH₄) ile de indirgenebilir. Reaksiyon şu şekildedir:



Reaksiyonun daha ılımlı ve yavaş gerçekleşmesi için BiCl_3 önce NaOH içinde çözülüp $\text{Bi}(\text{OH})_3$ oluşturulup KBH_4 ile reaksiyona sokulur [1].

Nanokristalli Bi_2Te_3 sentezi üzerine reaksiyon sıcaklığı ve zamanın etkisi de incelenmiştir. Reaksiyon 75°C gibi düşük bir sıcaklıkta başlatılıp 16 saatte bitirilebilir. 250°C gibi daha yüksek bir sıcaklık uygulandığında 8 saatlik daha kısa reaksiyon süresinde gerçekleştirilebilir. 150°C 'de reaksiyonun tamamlanması için gereken süre 12 saattir. Partikül büyüklüğü, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla partikül morfolojisi de değişmektedir: reaksiyon sıcaklığı 150°C 'nin üzerinde olduğunda bazı pul benzeri tabakalar görünür, bu tabakalar içinde Te/Te tabakalarının van der Waal kuvvetleri ile zayıf olarak bağlandığı Bi_2Te_3 kristal yapısından kaynaklanır ve reaksiyon sıcaklığı 200°C 'ye ulaştığında 40 nm çaplı ve birkaç yüz nanometre uzunlukta nanoçubukların oluştuğu görülmektedir.

Özetle değişik boyut ve morfolojilerde nanokristalli Bi_2Te_3 $75\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında başarıyla sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla düşmektedir. Nanokristalli Bi_2Te_3 elde etmek için bu yol kolay, elverişli ve etkilidir ve ticari uygulamalar için büyük-ölçekli sentez açısından potansiyele sahiptir. Hepsinden önemlisi, yeni yaklaşım katılaştırılmış eriyiği mekanik parçalama ve elekten geçirmeye gerek kalmadan ince tozlu Bi_2Te_3 oluşturulmasını sağlar. Dahası 200°C 'nin üzerinde elde edilen tozlar çubuk benzeri yapı göstermektedir, bu da daha iyi termoelektrik özellikler göstermesine yol açabilir [1].

6.3.5 Nanoyapılı Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 'ün Kimyasal Sentezi

Son teorik ve deneysel çalışmalar, nanoyapılı komponent içeren termoelektrik malzemelerin kullanımının bu malzemelerin yığın karşılıklarının kullanımına göre ZT değerini artırdığını göstermektedir. Son birkaç yılda, bu malzemelerin nanokristal formda hazırlanması üzerine elektrokimyasal birikim, hidro/solvotermal sentez, koloidal proses ve mikrodalga radyasyonu gibi teknikleri kullanan birçok çalışma olmuştur. Nanoyapılı malzeme sentezi için, bu yöntemler genellikle uzun ısıtma veya karmaşık aletler gerektirmektedir. Büyük miktarlarda nanokristalli tellürler üretmek için basit ve hafif yollar istenmektedir. Bu bağlamda, çalışmada hemen hemen tekil dağılımlı (monodispers) Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ve $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ nanokristallerini, düşük sıcaklıkta (150°C 'nin altında) bir tek kademeli reaksiyon sisteminden hazırlamak için koloidal bir

yöntem anlatılmıştır. Nano parçacıkların oluşumu üzerine reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve dengeleyici ajanın etkisi bu reaksiyon sistemlerinde sistematik olarak incelenmiştir.

XRD analizleri, sıcaklığın parçacıkların kristal yapısı üzerinde büyük etkisi olduğunu göstermiştir. Uygun dengeleyici ajanı seçerek (oleik asit, 1-dodekaetilol ya da ikisinin karışımı) parçacıkların bileşim ve boyutunu kontrol etmenin mümkün olduğu görülmüştür. Her iki dengeleyici ajanı birlikte kullanarak yürütülen reaksiyonda, tek bir dengeleyici ajan kullanılan reaksiyona göre iyi tanımlanmış iri nanoparçacıklar oluşmuştur. Değişik reaksiyon sürelerinde, 100°C’de sentezlenen nanoparçacıkların SEM ile incelenen morfolojileri, parçacıkların reaksiyon sürelerinden bağımsız yaklaşık 200 nm uniform (aynı) çaplarda olduğunu göstermiştir. Metod karmaşık aparat veya teknik gerektirmemektedir ve reaksiyon oldukça hafif ve elverişlidir, bu da onu TE nanobileşenlerin büyük ölçekli üretimine uygun kılmaktadır [5].

6.3.6 Nanoyapılı Bizmut Kalkojenler İçin Genel Bir Yol

Bizmut kalkojen yarıiletkenleri 1.7 eV’tan 0.21 eV’a değişen bant aralıklarına sahiptirler. Bu malzemelerin fotoiletkenlerde veya termoelektrik jeneratörlerde olası uygulamaları vardır. Yarı iletkenler yığın halde, bizmutun kalkojen ile eriyik içinde reaksiyonu ile hazırlanabilirler ancak günümüzde böyle malzemeleri nano dağılımlı formda oluşturmaya artan bir ilgi vardır. Bi₂S₃’ü misel, hidrotermal veya solvotermal metodlarla; Bi₂Se₃’ü sonokimyasal ve mikrodalga radyasyonu metodlarıyla ve Bi₂Te₃’ü de solvotermal veya misel yoluyla hazırlamak gibi bir dizi yöntem mevcuttur. Bu yöntemler muhtelif morfoloji aralığı sağlasa da, yüksek-basınç yöntemleri özel ekipman gerektirir ve daha kolay uygulanan misel metodları da trimetilsilil tellür gibi aşırı zehirli maddelerin kullanımını gerektirir.

Çalışmada nanoyapılı bizmut kalkojenlerin hazırlanması için konvensiyonel kimya tekniklerini kullanan kolay ve genel bir yöntem anlatılmıştır. Bizmut asetatın elementel kalkojen ile (S, Se veya Te) geri akış şartları altında reaksiyonu, bizmut kalkojenlerinin saf fazlarının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bi₂S₃ için yapılan toz XRD (p-XRD) analizleri, onun ortorombik fazda olduğunu göstermiştir (JCPDS 06-0333). TEM görüntüleri malzemenin 19 nm çaplı ve 1:3.5 (± 1.7) ortalama en-boy oranlı olduğunu göstermiştir. SAED şeması, malzemenin nanoölçekte kristalli bir yapıda olduğunu ve

Bi_2S_3 'ten oluştuğunu göstermektedir. Bi_2Se_3 'ün p-XRD analizinden rombohedral formda olduğu bulunmuştur (JCPDS 33-0214). TEM görüntüsü malzemenin yaklaşık hekzagonal 100-200 nm çaplı yapraklı tabakalardan oluştuğunu, SAED analizi de nanoölçekte kristal yapıları Bi_2Se_3 fazında olduğunu kanıtlamıştır. FEG-SEM görüntüsü pulların kalınlığının ~30 nm olabileceğini öngörmektedir. Hekzagonal pulların oluşumunun, rombohedral birim hücrenin ikizlenmesi sonucu olduğu önerilmektedir. Bi_2Te_3 de p-XRD şemasından Bi_2Se_3 gibi saf rombohedral formda olduğu görülmüştür (JCPDS 15-0863). TEM görüntüsü, pul benzeri bir morfolojide, 500 nm genişliğinde ince hekzagonal nanokristalli şekilde oluştuğunu göstermiştir. SAED şeması da kristal formda ve Bi_2Te_3 fazından oluştuğunu doğrulamıştır. FEG-SEM görüntüsü pulların Bi_2Se_3 'e benzer kalınlıkta olduğunu göstermektedir.

Tüm bunlardan anlaşılmaktadır ki, birim hücre nanomalzemenin morfolojisini belirler, halbuki gerçek boyut reaksiyon hızı ile ilgilidir. Farklı sıcaklıklarda daha fazla çalışma bunu araştırmak için yol gösterici olacaktır. Bi_2Se_3 ve Bi_2Te_3 'ün pul (plaka) morfolojileri, termoelektrik jeneratörlerin üretimi için kullanışlı olabilir. Çalışma nanomalzemelerin son morfolojilerini kontrol etmede merkezi atoma bağlı atom, molekül veya iyon (ligant)-parçacık etkileşimleri ve kristal fazın rolünü anlamada yardımcı olur [39].

6.3.7 Nanokristalli Bi_2Te_3 TE Bileşiklerinin Sonokimyasal Sentezi

Son dönemlerde, termoelektrik malzemelerin termoelektriksel verimlerinin, malzemeler kuantum spotları, süperkafesler ve nanoteller gibi nano yapıları olduğunda önemli ölçüde artırılabilceği bulunmuştur. Nanokristalli Bi_2Te_3 , PbE (E= S, Se, Te) ve Bi_2Se_3 hem solvotermal hem de sonokimyasal metodlarla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Nano yapıları inorganik malzemelere ilginin artmasıyla, reaksiyon sıcaklıklarını ve sentez süresini kısaltmak kimyagerler ve malzemeciler için bir araştırma hedefi haline gelmiştir. Daha önceki çalışmada, bizmut tellür nanotozları bir hidrotermal yolla sentezlenmiştir ve sıcak preslenmiş yığın malzemelerin termoelektrik özelliklerinin ölçümü, nanoyapılı termoelektrik malzemelerin ZT değerlerinin önemli derecede geliştirildiğini göstermiştir. Bu çalışmada ise göreceli düşük sıcaklıkta ve kısa sürede nanokristalli Bi_2Te_3 termoelektrik tozlarını sentezlemek için kolay ve ucuz bir metod olarak sonokimyasal sentez uygulanmıştır.

XRD analizleri göstermiştir ki, çelat (chelator) olarak EDTA kullanıldığında, kullanılmadığı duruma göre çok daha fazla reaksiyon süresine ihtiyaç vardır. TEM gözlemleri, sentezlenen tozların bir araya kümelenme eğilimi gösteren nano ölçekte tanecikler ve ince tabaka halindeki parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir.

Nanokristalli Bi_2Te_3 termoelektrik bileşikler sonokimyasal metodla 70°C 'de, reaktan olarak Te ve BiCl_3 , indirgeyici olarak NaBH_4 ve pH kontrol edici olarak NaOH kullanmak suretiyle sentezlenmiştir. EDTA çelatın eklenmesinin, Bi_2Te_3 fazının oluşumunu baskıladığı bulunmuştur. Bu yüzden çelat olarak EDTA kullanıldığında, kullanılmadığı duruma göre tek-fazlı Bi_2Te_3 sentezi için daha uzun reaksiyon süresi gerekmiştir, ayrıca ultrasonik karıştırma varlığında Bi_2Te_3 nanotozlarının boyut ve morfolojisi üzerinde az bir etkisi olduğu görülmüştür. Üretilen tozlar granüler (tanecikli) ve tabakalı partiküllerden oluşmaktadır. Ultrason etkisi parçacıkların büyüklüğünü çok ince, yaklaşık 10~20 nm büyüklükte yapmıştır. Böyle ince tozların, Bi_2Te_3 bileşiklerinin termoelektrik özelliklerini geliştireceği beklenmektedir. Diğer çelatlar ve yüzey aktif maddelerin etkisi üzerine daha fazla çalışmalar ilgi çekmektedir [40].

6.3.8 Te Çubuk Üzerine Bi_2Te_3 Tabakalarının Epitaksiyel Büyütülmesi Yoluyla Oluşturulmuş Bi_2Te_3 -Te Nanokompoziti

Tek kristalli Bi_2Te_3 -Te nanokompozitleri, tabaka-çubuk şeklinde, EDTA (etilendiamintetraasetik asit) varlığında iki adımlı bir solvotermal proses ile sentezlenmiştir. Sentez stratejisi, Te çubuklarını ana kalıp olarak kullanmaktır. İlk adımda Te çubukları oluşturulmakta ve ikinci adımda bu çubukların yüzeyi üzerinde Bi_2Te_3 oluşturulmaktadır. Bi_2Te_3 nano tabakaların, merkez Te çubuğun eksenine dik şekilde epitaksiyel büyütülmesi gösterilmiş ve Bi_2Te_3 -Te nanokompozitin oluşum prosesi önerilmiştir. Küçük boyutlu Te nano çubuklar ve Bi_2Te_3 tabakaları, küçük boyutlu doğalarının fonon engelleyici etkisi ile kafes termal iletkenliğini daha da düşürebilirler. Böylece Bi_2Te_3 -Te tabaka-çubuk yapıları, yüksek performans katsayıları ile potansiyel bir TE malzeme olabilirler.

XRD, TEM, HRTEM, SAED (selected area electron diffraction-seçili alan elektron kırınımı) incelemeleri yapılan Bi_2Te_3 -Te nanokompozitinde tabaka-çubuk yapıları nano yapıların oluşma mekanizması üzerinde hala ayrıntılı olarak çalışılmalı da, bu solvotermal

proseste oluşumun çözünme – çöktürme – tepkime – büyütme adımları ile gerçekleştiği düşünülmektedir. EDTA ajanı bu yöntemde önemli bir role sahiptir. Hem Bi^{3+} 'un düzenleyici ajanı olarak hem de yumuşak-kalıp (şablon) olarak davranmaktadır. Bu solvotermal yöntemin nano yapıların hatta Bi_2Te_3 -Te tabaka tüplerin, üretiminde yeni bir kuşak olabileceği tahmin edilmektedir [24].

6.3.9 Nanokristalli Bi_2Te_3 'ün Mikrodalga-Destekli Sentezi

Metalik kalkojenitler, konvensiyonel olarak, uygun miktarlarda saf elementlerin yüksek sıcaklıkta (tipik olarak $500-600^\circ\text{C}$) boşaltılmış tüplerde karıştırılmasıyla metalurjik eritme prosesleri üzerinden sentezlenir. Diğer sentetik yollar, içerdikleri karmaşık, pahalı organometalik öncüler ve/veya H_2S , H_2Se ve H_2Te gibi toksik (zehirli) gazlar nedeniyle aşağı yukarı engellenmişlerdir. Son zamanlarda, kimyasal ve mekanik alaşımlama metodları, solvotermal-indirgeme sentetik tekniği ve elektrobirikim gibi daha kolay metodlar nanoyapılı bizmut-tellür bazlı alaşımları üretmek için kullanılmaktadır.

Burada Bi_2Te_3 nanokristallerinin sentezi bir mikrodalga-destekli polyol metodu üzerinden yapılmıştır, polyol hem çözücü hem de indirgeyici ajan olarak davranmaktadır. İnorganik kimyada mikrodalgaların uygulanması 1980lerin sonunda başlamıştır. Whittaker ve Mingos mikrodalga ısıtmayı, katı-hal reaksiyonları ile metal kalkojenitlerin sentezinde ve metal tozlar içeren bazı sıvı fazı sentetik reaksiyonlarda kullanmışlardır. Gedanken ve arkadaşları mikrodalga radyasyonunun, ikili kalkojenitlerin (Bi_2Se_3 içeren) üretimi için polyol metodunun kullanımını kolaylaştırdığını bulmuşlardır.

Çalışmada mikrodalga-destekli reaksiyon, geriakış sistemli bir mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Tipik XRD şeması, son ürünün kristal yapıda hegzagonal Bi_2Te_3 fazı olduğunu göstermiştir (PDF #15-0863). TEM görüntüleri, elde edilen Bi_2Te_3 'ün çubuk şeklinde yapılar olduğunu (uzunluk/çap oranı:200-400 nm/20-50 nm) ve kenar uzunluğu 90-150 nm arasında olan hegzagonal ince tabakalardan meydana geldiğini göstermektedir. Bi_2Te_3 çubuğun SAED şeması ise Bi_2Te_3 'ün tek kristallerden oluştuğunu ortaya çıkarmaktadır [25].

6.4 Sıcak Ekstrüzyonla Üretilmiş P-tipi Te Katkılı $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve N-tipi SbI_3

Katkılı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ İçin Ekstrüzyon Sıcaklığı ve Katkı Miktarının Termoelektrik Özellikler Üzerine Etkisi

Termoelektrik malzemelerin verimi, malzemenin kimyası ve mikroyapısına bağlıdır. SiGe alaşımlarında fononların tane sınırlarında saçıldığı rapor edilmiştir. Bu saçılma, ısı iletkenliğinin azalmasıyla ivmeye yol açar ve böylece termoelektrik performansın artması sağlanır. Saçılmayı artırmanın bir yolu da tane küçültülmesidir. Tanelerin küçültülmesi sıcak ekstrüzyon ile yapılabilir. Çalışmada, sıcak ekstrüzyon ile üretilmiş p-tipi Te Katkılı $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ve n-tipi SbI_3 Katkılı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ bileşiklerinin termoelektrik özellikleri üzerine ekstrüzyon sıcaklığının ve katkı miktarının etkisi araştırılmıştır.

Bileşikler, saf elementlerden 700°C sıcaklıkta hareketli (sarsak) fırında hazırlanmış, daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Katılmış külçe Al_2O_3 çanakta küçük parçalara kırılmıştır. Parçalar daha sonra bilyalı öğütücüde $45\text{-}74\ \mu\text{m}$ boyuta indirilmiş ve tavlansmıştır. Parçalama ve öğütme sırasında birleşen oksijeni uzaklaştırmak için tozlar hidrojen atmosferinde indirgenmiştir. Bu işlemlerden sonra sıcak-preslenen tozlar, $300\text{-}440^\circ\text{C}$ aralığında 70°C artımla sıcak ekstrüde edilmiştir.

Sıcak ekstrüde bileşenlerin yoğunlukları, mekanik özellikleri, mikroyapıları, üç noktalı esneme metodu, XRD ve TEM cihazlarıyla incelenmiş ve sıcak-preslenmiş bileşenlerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca ekstrüzyon sıcaklığı ve katkı miktarının termoelektrik verimi üzerine olan etkisine bakılmış, ekstrüzyon sıcaklığı arttıkça termoelektrik veriminin arttığı ve optimum Te ve SbI_3 katkı miktarının da sırasıyla ağırlıkça % 4 ve % 0.05 olduğu görülmüştür [41].

6.5 CdS Katkılı Tetradimit-Tip Sb_2Te_3 Tek Kristallerinin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özellikleri

CdS katkılı Sb_2Te_3 tek kristalleri, 5 N saflıkta Sb ve Te elementleri ile 4.5 N saflıkta CdS bileşiğinden modifiye Bridgman metodu ile üretilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve plazma rezonans frekans aralığında yansıtıcılığının ölçülmesi ile karakterize edilmiştir. Bundan başka, elektriksel direncin, Hall ve Seebeck katsayılarının ve ısı iletkenliğinin $4.2\text{-}300\ \text{K}$ sıcaklık aralıklarında sıcaklığa bağlılığının ölçümleri yapılmıştır. Kristal büyütme prosesinde, CdS ayrılmış

ve S-atomlarının Te-alkafesinde ($S_{Te}^{(-\delta)}$) yeralan kusuru oluşturdıkları ve Cd-atomlarının Sb-alkafesi içinde (Cd'_{Sb}) yeralan hataları oluşturdıkları kabul edilmiştir [23].

6.6 Elektrokimyasal Yolla Biriktirilmiş Bizmut Tellür İnce Filmleri

Bizmut tellür ince filmleri, çok yüksek termoelektrik verimleri ve anizotropileri ile V_2VI_3 ikili kalkojenit bileşik yarıiletkenleri sınıfına dahildir. Bu özellikleri sayesinde çeşitli termoelektrik, optoelektronik ve elektrokimyasal araçlarda geniş kullanım alanı bulurlar, örneğin katı-hal soğutucuları, ısı pompaları, kızılötesi sensörler ve yüksek verimli fotovoltaik güneş pillerinde. Bu filmler oda sıcaklığından $130^\circ C$ 'ye kadar çalışabilir ve düşük değer büyük-ölçekli güç üretiminde kullanılabilirler ve polariteleri filmdeki bizmut konsantrasyonunu artırarak p-tipinden n-tipine değiştirilebilir.

Bi_2Te_3 katkısı üzerine kapsamlı çalışmalar; vakum birikim (vacuum deposition) tekniği, sol-jel, spray pirolizi, şablon baskısı (screen printing) vb. yöntemler ile büyütülen ince filmlerin optik, termoelektrik ve elektriksel özellikleri için yürütülmektedir. Bu çalışmaların amacı, yüksek kalitede bizmut tellür filmlerini kolay, ekonomik ve verimli katodik elektrobiriktirme teknikleriyle biriktirmektir, böylece bu filmler büyük ölçekli fotovoltaik uygulamalar için malzemelerde düşük bant aralığı katkısı olarak kullanılabilirler. Bu amaçla, Bi_2Te_3 filmleri ayrı olarak elektrobiriktirmeye ve karakterize edilmeye çalışılmıştır. Elektrobiriktirme ile hazırlanan Bi_2Te_3 ince filmleri; x-ışınları kırınımı cihazı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı x-ışınları spektrofotometresi (EDX) ve optik absorpsiyon spektroskopisi gibi yüksek çözünürlük spektroskopik teknikleri ile, yapısal, morfolojik, bileşimsel ve optik özelliklerini açığa çıkararak bizmut tellürün oluşumunu kesinleştirmek için karakterize edilmiştir.

XRD sonuçlarına göre, kısmi birikimli halde polikristal (çok kristalli) bizmut tellür ($Bi_{2+x}Te_{3-x}$) görülmüştür. EDX spektrumu ile kompozisyon analizi yapıldığında fazla Bi varlığında stokiyometrik Bi_2Te_3 filmlerinin oluştuğu görülmüştür. Filmler morfolojik olarak yüksek oranda birörnektir (uniform). SEM analizleri bizmutça zengin bizmut tellür filminin iğne biçimli yapı, tellürce zengin bizmut tellür filminin taneli yapıda olduğunu göstermiştir. Çalışma göstermiştir ki, elektrokimyasal birikim bizmut tellür

filmlerinin hazırlanması ve geniş alanlarda birikimi için uygun maliyetli, verimli ve tehlikesiz bir prosestir [42].

6.7 Yüksek Basınç ve Yüksek Sıcaklık ile Üretilen Sb_2Te_3 Katkılı $PbTe$ 'ün

Elektriksel Taşınımı ve Termoelektrik Özellikleri

$PbTe$ (kurşun tellür), orta bir sıcaklık aralığında çalışan (400-800 K) termoelektrik jeneratörler için kullanılan, iyi bilinen bir termoelektrik malzemedir. Geçen yıllar içinde üretimi için birçok metod ve $PbTe$ 'ün termoelektriksel verimini artırmak için pek çok element katkı olarak kullanılmıştır. Ancak, $PbTe$ 'ün kafes ısı iletkenliğini bu katkılarla doğrudan düşürmek zordur. Bu yüzden aşırı derecede katkılanmış $PbTe$ örneklerinde kafes ısı iletkenliğini düşürmek için spark plazma sinterleme (SPS) veya sıcak-presleme teknikleri gibi birçok yöntem vardır.

Çalışmada, Sb_2Te_3 katkılı $PbTe$ örnekleri yüksek-basınç ve yüksek-sıcaklık tekniği (HPHT) ile başarıyla hazırlanmış ve $PbTe$ 'ün kompozisyona-bağlı termoelektrik özellikleri oda sıcaklığında incelenmiştir. XRD şemaları tüm örneklerin NaCl yapısında olduklarını göstermiştir. Sb_2Te_3 HPHT ile üretilmiş $PbTe$ için gerçek katkı karakteri göstermiştir. Sb_2Te_3 içeriği molce % 0.05'ten küçük olduğunda elektriksel direnç ve Seebeck katsayısının mutlak değeri önemli derecede artar, Sb_2Te_3 içeriğinin artmasıyla bu artış yavaşlar. Sıcak presleme ile üretilenden düşük olan kafes ısı iletkenliği Sb_2Te_3 'ün artmasıyla düşer. Termoelektrik verim, Z , ilk önce artar sonra Sb_2Te_3 içeriğinin artmasıyla yavaşça düşer ve maksimum değeri, $8.7 \times 10^{-4}/K$, % 0.05 mol Sb_2Te_3 katkısında elde edilir. Bu değer, PbI_2 katkılı, aynı taşıyıcı konsantrasyonuyla normal basınçta hazırlanmış $PbTe$ 'nin termoelektriksel veriminden daha yüksektir. Bu sonuçlar göstermiştir ki, HPHT yöntemi iyileştirilmiş termoelektrik özelliklere sahip termoelektrik malzemeleri üretmek için kullanışlı olabilir [43].

6.8 Borca Zengin Katıların Termoelektrik Özellikleri

En iyi incelenen yirmi eşkenar üçgen yüzlü (icosahedral) borca-zengin katılar olan beta-rombohedral bor ve bor karbür gözden geçirilmiştir. Yapı içi (intrinsic) hatalar yoluyla ortaya çıkan aralık durumlarının yüksek yoğunluklarından ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) dolayı p-tipi bor karbür en az 2000 K'e kadar elektronik olarak dışsal (extrinsic) davranır ve böylece mükemmel termoelektrik performans gösterir. Bu, uygun arayer (interstitial) katkısı ile (Si, Al) oldukça geliştirilebilir. Bor karbürün n-katkılanması büyük ölçüde kabul

edilmediğinden, teknik uygulamalar için diğer n-tipi karşılıklar gerekmektedir. Bazı alkali hekzaborürlerin ve nadir bor karbonitrürlerin bu arayışta ümit verici adaylar oldukları gösterilmiştir.

Borca zengin katılar temelde B₁₂ yirmi eşkenar üçgen yüzlü (icosahedra), B₁₂ oniki yüzlü (dodecahedra), B₆ sekiz yüzlü (octahedra) ve ilgili yapısal elementler gibi hemen hemen düzenli çok yüzlüden (polyhedra) oluşan çok çeşitli kompleks yapılar yoluyla karakterize edilirler. Bunlar direkt olarak birbirlerine veya tekli bor ya da bor dışı atomlar yardımıyla bağlanırlar, böylece düzenli B atomları için yabancı atomların eklenmesine izin veren açık çatlaklar oluşur. Dahası, içyapı boşlukları ve yapısal hatalar elektronik özellikler için önemli bir rol oynarlar. Şimdiye kadar, bu malzemelerin çok azı termoelektrik özelliklerini tartışmak için yeteri kadar araştırılmıştır. Malzemelerin termoelektrik araçlar için uygunluğu teorik verim üzerinden kontrol edilmelidir [44]:

$$\eta = [(T_{\text{high}} - T_{\text{low}}) / T_{\text{high}}] * [(M-1) / (M + T_{\text{high}}/T_{\text{low}})] \quad (6.8)$$

$$M = [1 + Z*(T_{\text{high}} - T_{\text{low}})/2]^{1/2} \quad (6.9)$$

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (6.10)$$

Bir Carnot makinesinin teorik verimi olan $(T_{\text{high}} - T_{\text{low}}) / T_{\text{high}}$ terimini optimize etmek için, çok yüksek sıcaklıklarda uygulamaya izin veren malzemeler gerekmektedir. Bu bakımdan, borca zengin katılar genellikle 2000 K'i aşan erime noktalarıyla (T_m), örneğin bor karbür $T_m \approx 2600$ K ve metal hekzaborürler $T_m > 2500$ K, öne çıkan malzemelerdir.

$(M-1) / (M + T_{\text{high}}/T_{\text{low}})$ terimi, öncelikli olarak termoelektrik uygulama için alakalı olan taşınım (transport) özelliklerini içeren Z'ye bağlıdır. Özellikle uyulmalıdır ki, yüksek sıcaklıklara doğru yarıiletkenler çoğunlukla içsel (intrinsic) hale gelirler. Bu, onların yük taşınımının temelde her ikisi de bant aralığı boyunca termal olarak uyarılmış olan elektronlar ve delikler (holes) ile belirlendiği anlamına gelir. Bu sıcaklık aralığında, katkılama etkisiz olur, elektron ve deliklerin Seebeck etkileri birbirini büyük ölçüde dengeler ve böylece sonuç verim tersine düşük olur. α 'nın sonuç işareti daha hareketli taşıyıcıların tipine bağlıdır [44].

Beta-rombohedral borun metal atomları ile n-tipi iletme yol açan katkılanması sınırlanır çünkü arayer bölgeleri ve oradaki işgaller kısıtlanır. Bu sebeple, yüksek sıcaklıklarda

iletim bandına yakın Fermi seviyesini sıkıştırmak için yeterli konsantrasyonda n-katkısı elementlerini yerleştirme şansı gözükmemektedir. Bu yüzden beta-rombohedral bor yüksek verimli termoelektrik uygulamalar için bir aday olarak sayılmamalıdır.

Yüksek erime noktaları, yüksek sertlikleri ve kimyasal etkilere karşı güçlü dirençleri gibi öne çıkan genel özellikleri sayesinde, borca zengin katılar aşırı dış şartlar altında uygulamalar için diğer birçok malzemeye göre mükemmel malzemelerdir. Özellikle, ekonomik kullanımları için yüksek verime ihtiyaç duyan termoelektrik enerji dönüşümü araçlarında bu önemli bir yer tutar. Gösterildiği gibi, bu amacın gerçekleştirilmesi için elverişli termoelektrik özelliklerin yanında, mümkün olan en yüksek sıcaklıklarda kullanım öncelikli bir gerekliliktir.

Her ne kadar bor karbürün n-tipi katkılanmasının mümkün olmadığı kanıtlanmışsa da, p-tipi bor karbür n-tipi alkali hekzaborürler veya n-tipi RE (RE = Y, Er, Lu) bor karbonitrürlerle kombine edildiğinde yüksek verimli termoelektrik enerji dönüşümü araçlarının yapımı gerçekleştirilebilir [44].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Üretim Yöntemleri

Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Bi_2Se_3 alaşımlarının üretim yöntemlerinde iki yol vardır; Birincisi, fiziksel inceleme için tek kristal üretilmesi; ikincisi ise, termo-elementlerin çoklu-kristal yapıda üretilmesidir.

Tek kristal üretiminde kullanılan yöntemler;

- Bridgeman Yöntemi
- Bölgesel Eritme Yöntemi
- Czochralski Yöntemi

Yüksek termoelektrik verime sahip (Z) termo elementler için materyal üretiminde, daha yüksek homojenite ve teknolojik randıman gerekmektedir. Bu işler, TE'de yüksek-verimli alaşımlar bazında (termoelektrikte) önemli problemlerdir. Çoğu durumda, materyal parametrelerinin fiziksel hesaplanmasında, erimiş maddenin kristalleştirilmesi ile elde edilen tek kristal veya "yönlendirilmiş" çoklu kristalle elde edilen Bridgeman yöntemi, Czochralski yöntemi veya "bölgesel eritme" yöntemi kullanılmaktadır.

"Yönlendirilmiş" çoklu-kristallerde, bu numune eksenine dik olan kesişme bölgesindeki tane ayırım düzleminin düzensiz yönlenmesine rağmen, hassas olarak belirlenen Hall konsantrasyon yük taşıyıcıları olabilir. "Yönlendirilmiş" çoklu-kristallerin eksen boyundaki elektriksel iletkenlik ve ısı iletiminde tek kristallerine rastlamaktadır.

Tek kristal üretiminde, ilk olarak materyal sentezle birleştirilir, ilk bileşenler kristalin oluşturulduğu aynı kuvars tüp içinde alaşım haline getirilir (Bridgeman yöntemi ile).

Czochralski yönteminde, materyal ayrı tüpler içinde sentezle birleştirilir. Tüpler 10^{-2} - 10^{-5} mm Hg basınçla pompalanır. Basınç olarak 10^{-3} mm Hg'da vakumda, oksijenin materyal özelliklerine etki ettiği görülmekte olup, 1018 cm^{-3} üzerindeki yük taşıyıcı konsantrasyonu göz ardı edilebilir. Kötü vakumlama ve oksit mevcudiyeti külçenin tüpe yapışmasına yol açabilir.

Sentezden önce ilk bileşenler absorbe edilen gazların giderilmesiyle saf hale getirilir. Bütün bileşenlerin tam olarak tepkimeye girmesi için, tüpün ısıtma teli ile birlikte 100 K daha fazla ısıtılması gerekmektedir. Bu sentez 1000 K'de yapılmaktadır. Sentezden sonra, (2 saat süresince) madde fırın kapatılarak yavaşça soğutulmuştur. İstenilirse, tüp fırından çıkartılabilir veya su içine daldırılarak soğutulabilir [8].

Bir kristalde düzlem ve doğrultulardaki atomik diziliminin farklı olmasından dolayı, özellikler de doğrultu ile değişir. Bir malzemenin özellikleri ölçüldüğü kristalografik doğrultuya bağımlı ise bu malzeme anizotropiktir. Eğer özellikler kristalin bütün doğrultularında benzer ise malzeme izotropiktir. Literatür incelendiğinde bizmut tellürün mekanik özelliklerinde önemli derecede anizotropik olan tek kristaller oluşturduğu görülmüştür. Bi_2Te_3 tipi alaşımın termoelektrik verimi kristalografik yönelime (oryantasyon) ve anizotropiye bağlıdır. Taşıyıcı mobilitesi, polikristal (çok kristalli) Bi_2Te_3 bazlı bileşiklerde tane boyutu ve taban düzlemlerin anizotropisi ile ilgilidir. Mükemmel termoelektrik özelliklerine rağmen, tek yönlü katılaştırılmış malzemeler, rombohedral yapının taban düzlemi boyunca yarıma kırılması yüzünden zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. İyi mekanik ve termoelektrik özelliklerin kombinasyonunun gerekliliği sebebiyle polikristal (çok kristalli) bizmut tellür bazlı bileşiklerin üretilmesine, örneğin toz metalurjisi ile, odaklanılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde çok kristalli yapıların avantajlı mekanik özelliklerine rağmen en yüksek termoelektrik verime (Z) tek kristallerde ulaşıldığı görülmüştür. Bu yüzden üretim yöntemi olarak direkt kristalizasyon seçilmiş, özel olarak geliştirilmiş kristal büyütme cihazı kristal büyütme işlemi sırasında kullanılmıştır.

Nadir toprak elementlerinin, halkojenitler ve V. grup elementlerine karşı yüksek kimyasal aktivite gösterdikleri ve yüksek erime noktası olan ve ısısal olarak kararlı bileşikler oluşturdukları bilinmektedir. Bu durumda metalurjide, nadir toprak elementleri alaşımların niteliğini değiştirici katkı maddeleri olarak yaygın bir şekilde

kullanılmakta ve alaşımı güçlendirmek için Bi ve Sb ile birlikte yüksek erime noktası olan nadir toprak elementleri parçacıkları da katılmaktadır [8].

Yukarıda belirtilenler doğrultusunda, Bi ve Sb halkojenitleri içine nadir toprak elementleri katılması, daha iyi termoelektrik ve mekanik özelliklere sahip materyal üretimi sağlamaktadır [8]. Bu nedenle çalışmada üretilen Bi-Sb-Te alaşımlarına fazla Te katkısından başka nadir toprak elementlerinden olan neodimyum (Nd) katılarak bu katkılamının malzemenin özellikleri üzerindeki etkisine bakılmıştır.

7.2 Analiz Yöntemleri

Yarı iletken alaşımların mikro yapılarının incelenmesinde ve karakterizasyonlarında kullanılan analiz yöntemleri X-ışınları kırınımı (XRD), diferansiyel termal analiz – termogravimetri (DTA-TG), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve taramalı elektron mikroskopu - enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (SEM-EDS)dir.

7.2.1 X-Işını Kırınım Yöntemi

X-Işını Kırınım yöntemi (X-Ray Diffraction - XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir [45].

Kırınım olayı, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Nitel ve nicel malzeme analizlerinin yanında kristal yapı çözümü ve arıtımı için de kullanılmaktadır. Bragg yasasının sağlanması için kullanılan fotonların dalga boyunun atomlar arası uzaklıklara yakın olması gerekir. X-ışınlarının dalga boyu bu aralıkta olduğu için kristal yapı analizleri için uygundur [46].

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir.



Şekil 7.1 Analizlerde kullanılan XRD cihazı

7.2.2 Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetrik Analiz

Termal analiz yöntemleri, numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları, erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler, ısıtma hızı ve belli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı, farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilir Tarama sıcaklığı çoğu cihazlarda 20 - 1200 °C arasındadır. Termal tepkiler hücredeki atmosferlere göre farklılık gösterir. Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik(TGA) analizdir [47].

DSC veya DTA termogramlarında ekzotermik pikler genellikle kimyasal reaksiyonlara, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir [4]. Numune miktarı ve tane iriliği, numune paketlenmesi, numune çevresindeki atmosfer ve ısıtma hızı deney sonucunu etkileyen en önemli faktörlerdir. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta

kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [47].

DTA (Differential Thermal Analysis) yönteminde, madde inert bir kaptaki ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya cam boncuk) belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde (alumina veya cam boncuk) ile karşılaştırılır. numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmiş olur. Eğer madde erir veya kaynarsa faz değişimi sabit bir sıcaklıkta olacağından referans ısınmaya devam eder, madde ile referans arasındaki sıcaklık farkı, $\Delta T = T_{\text{numune}} - T_{\text{referans}}$, negatif olur ve endotermik pik verir. TGA (Thermo Gravimetric Analysis) da madde genellikle platin bir kap içine konur ve teraziye destek olan kuvarz bir çubukla fırına sarkıtılır. Numune belli bir sıcaklık programında ısıtılır ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir [47].

Malzemelerin termal analizlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Cihaz analiz öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir.



Şekil 7.2 Analizlerde kullanılan DTA/TG cihazı

7.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi

DSC yönteminde de benzer işlemler olur, aralarındaki fark numune ile referans arasındaki sıcaklığı aynı tutmak için numuneye ya da referansa ısı verilmesidir [4]. DSC

(Differential Scanning Calorimeter) eğrileri, numune entalpisinin zamana göre değişiminin (dH/dt) sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir [48].

Numunelerin karakteristik geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanılmıştır.



Şekil 7.3 Analizlerde kullanılan DSC cihazı

7.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi

Taramalı Elektron mikroskobu (SEM), elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı bir yöntemdir.

1930 yılında Manfred Von Ardenne bu yöntemin bulunuşunda öncülük etmiştir. Charles Oatley SEM cihazını ilk olarak ticari hale getirmiştir.

Temel olarak Taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) gun'dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle (condenser lense) toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen

örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır (secondary electrons). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğatıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğatıcı tüp tarafından tepit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm² çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur [49].

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM), bir elektron demeti numunenin yüzeyi boyunca taranır. Elektronlar numuneye çarptığı zaman, çeşitli sinyaller üretilir ve böylece bir görüntü veya numunenin elementel bileşimini gösteren sinyaller saptanır. Birincil demetin numunedeki atomlarla etkileşimi, X-ışınları yayımına sebep olan kabuk geçişlerine yol açar. Yayılan X-ışını, ana elementin enerji karakteristiğini ihtiva eder. Enerjinin belirlenmesi ve ölçülmesi elementel analize olanak verir (enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi – enerji dispersive X-ray spektroskopy veya EDS). EDS, 1-2 mikronluk örnekleme derinliği ile elementel bileşimin hızlı kalitatif veya – yeterli standartlar ile – kantitatif analizini sağlayabilir. X-ışınları ayrıca numune yüzeyindeki element dağılımını gösteren haritalar veya çizgi profilleri oluşturmak için kullanılabilir.

Uygun numuneler daha çok vakum altında kararlı olan katıları içerir (metaller, seramikler, polimerler, mineraller). Numunenin çapı 2 cm'den az olmalıdır. Numune hazırlama: yalıtkan numuneler ince bir karbon veya altın tabakası ile kaplanırlar. Metalografik gömme, parlatma ve kesit alma özel hazırlık gerektiren numuneler için kullanılabilir. Numuneler genellikle birleştirilir, kaplanır ve vakum haznesi içine konur. Dijital görüntüler, elektron mikroskobu görüntü tarayıcı ile elde edilir. Görüntüler lazer yazıcıdan çıkartılabilir veya disk ya da e-posta hesabına gönderilebilir. Görüntüler ve X-ışınları spektrumları birkaç dakika içinde toplanabilir. Topografik şekillerin ikincil elektron görüntülemesi 100 000X büyütme kadar ve 50 angstromdan daha iyi uzaysal çözünürlükte olabilir. Geri saçılmış elektron görüntülemesi ile kimyasal faz farklılıkları görülebilir [50].

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları CamScan marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Ürün kristalleri altın (Au) ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek analiz için hazır hale getirilmişlerdir. Bununla beraber, EDS analizi ile mikro yapıdaki element dağılımı belirlemek mümkün olmuştur.

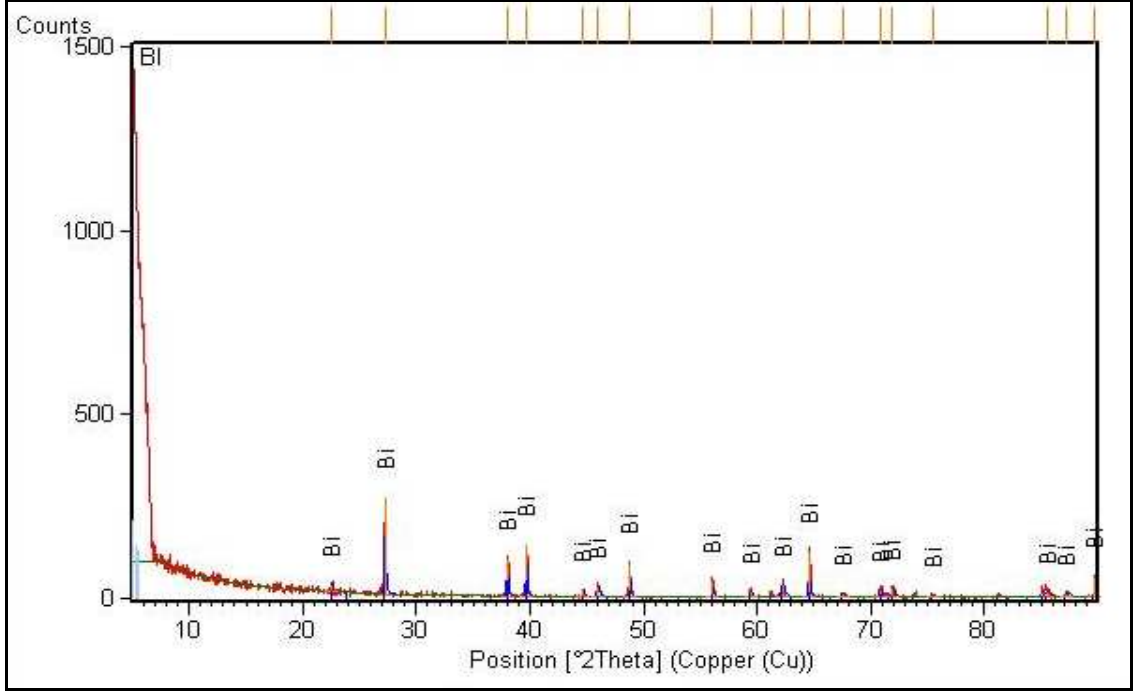


Şekil 7.4 Analizlerde kullanılan SEM/EDS cihazı

7.3 Alaşımın Sentezi

Yüksek verimde Bi-Sb-Te (p-tipi) tabanlı alaşım üretimi için yüksek saflıkta Bi-Sb-Te bileşenleri kullanılmalıdır. Bu yüzden materyaller üretimden önce ilave saflaştırma işleminden geçirilmiştir. Bi, Sb'nin yeniden eritilmesi ve Te'nin süblimleştirme yöntemi ile saflaştırılması gerçekleştirilmiştir[8].

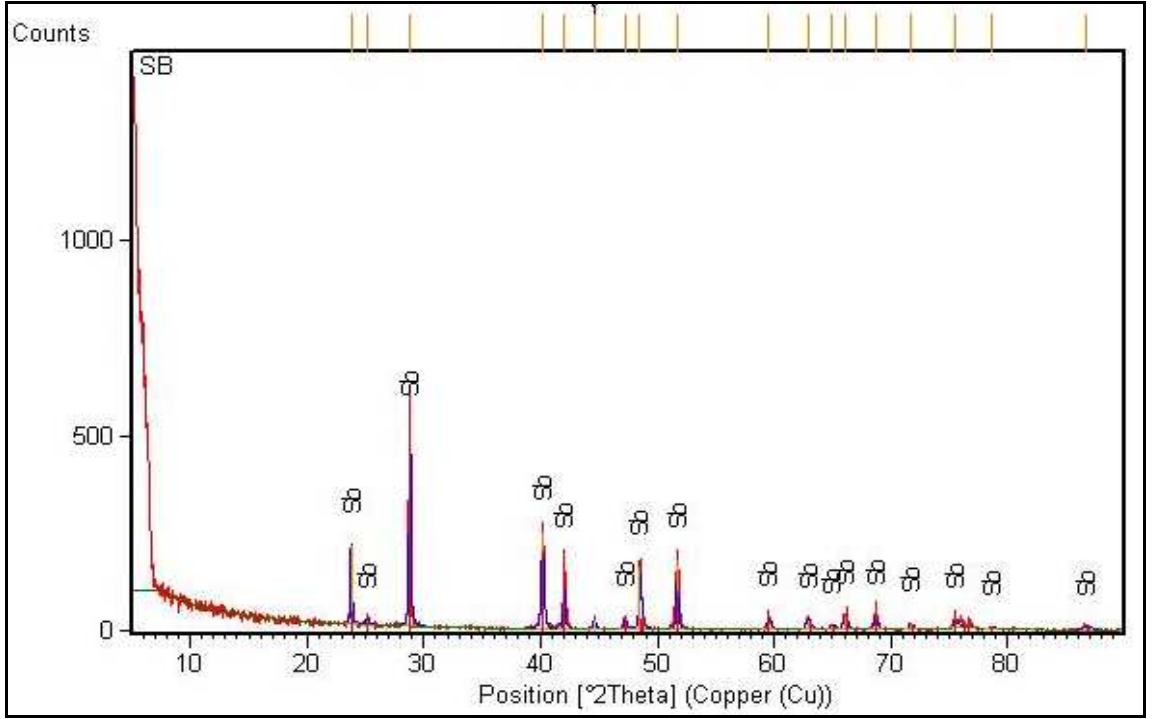
Yarı iletken alaşım üretimi sırasında kullanılacak olan hammaddeler (bizmut, antimon, tellür, neodimyum) ilk olarak aynı boyutlarda toz haline getirilene kadar öğütülmüştür. Öğütülmüş hammaddelerin XRD cihazı ile taraması yapılarak hammaddelerin içeriklerinin doğrulaması yapılmıştır.



Şekil 7.5 Bizmutun XRD diyagramı

Çizelge 7.1 Bizmutun XRD analizi sonucu

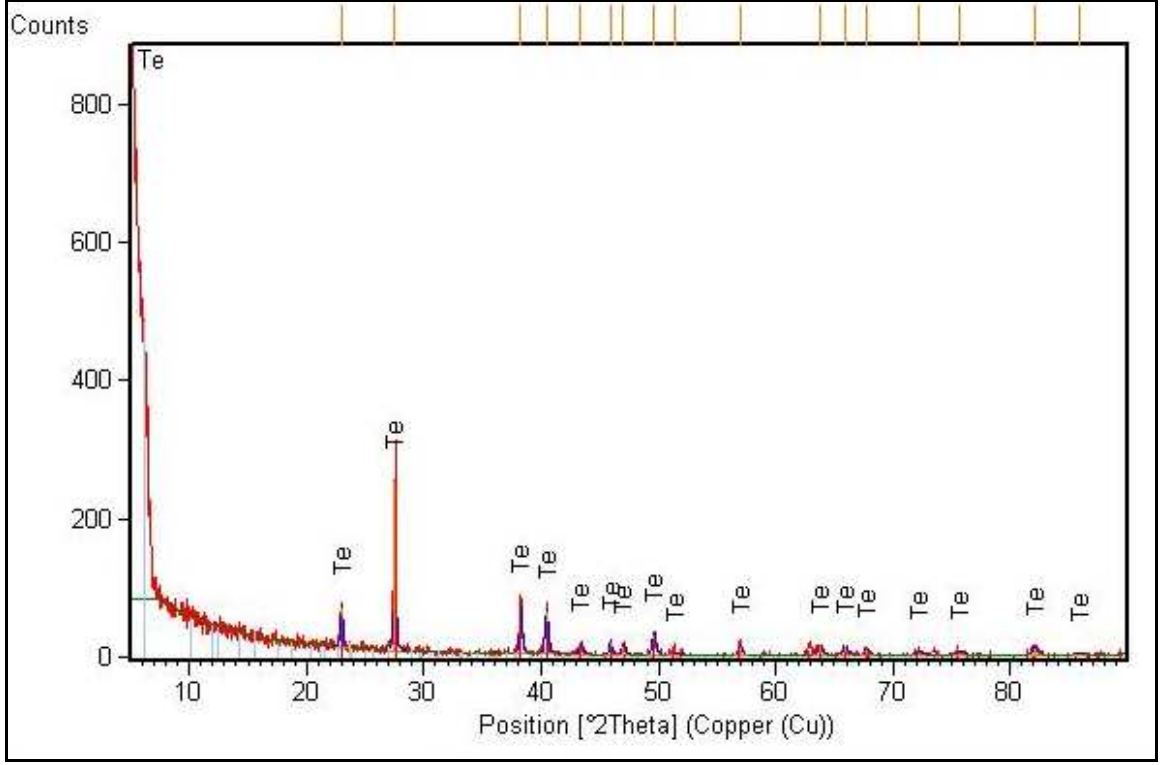
PDF No.	Bileşen İsmi	Kimyasal Formül
01-085-1329	Bizmut	Bi



Şekil 7.6 Antimonun XRD diyagramı

Çizelge 7.2 Antimonun XRD sonucu

PDF No.	Bileşen İsmi	Kimyasal Formül
01-085-1324	Antimon	Sb



Şekil 7.7 Tellürün XRD diyagramı

Çizelge 7.3 Tellürün XRD sonucu

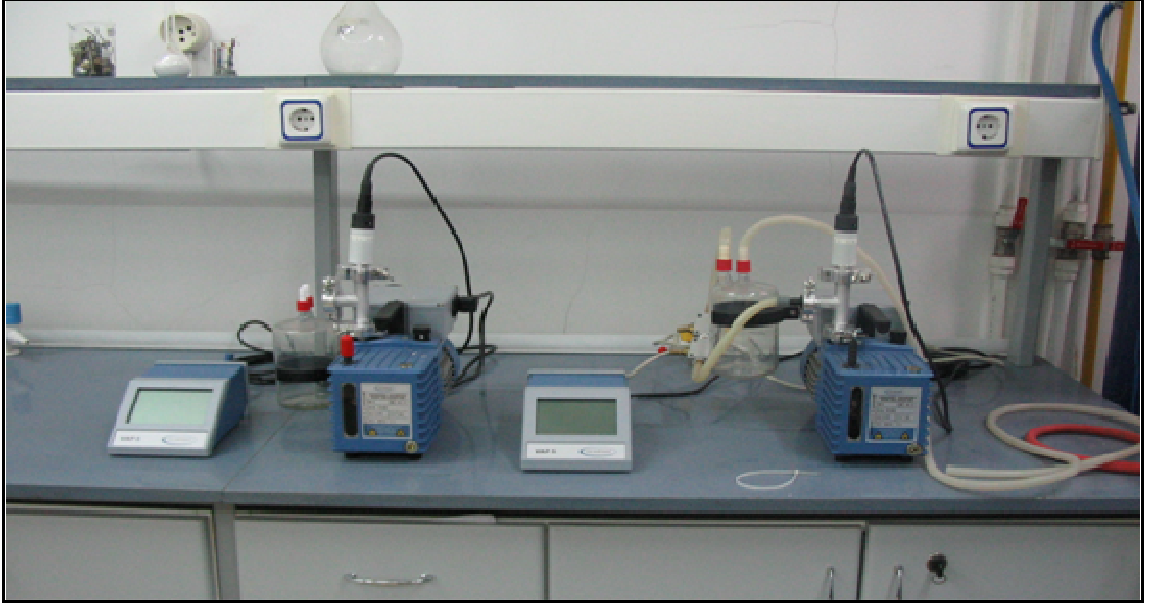
PDF No.	Bileşen İsmi	Kimyasal Formül
01-078-2312	Tellür	Te

Alaşım numunelerinin üretilme yöntemi “bölgesel olarak yönlendirilmiş kristalleştirme işlemi” olup, bu işlemler aşağıda açıklanmıştır. Üretim temel olarak üç basamaktan oluşmaktadır:

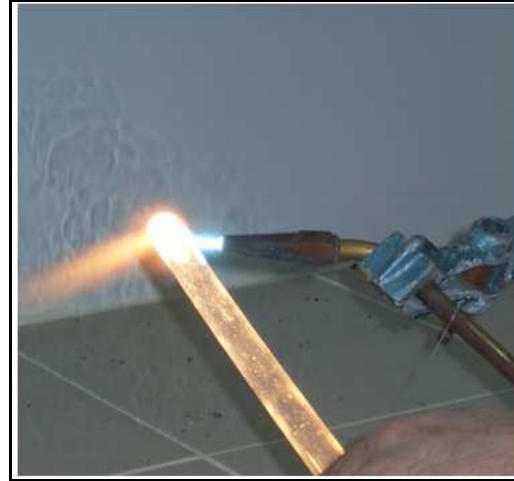
- 1) Bileşenlerin saflaştırılması
- 2) Boru tipi hareketli fırında bileşik ve alaşım sentezi
- 3) İki bölgeyi kristal büyütme cihazında bölgesel olarak yönlendirilmiş kristalizasyon.

Bileşenler ilave saflaştırma işlemlerinden geçirilmiştir. Saflaştırılan bütün maddeler tane boyutları küçültülerek belirlenen stokiometrik oranlarda kuvars tüpler içine yerleştirilir. Materyaller 0,0001 g hassasiyet ile tartılarak kuvars tüpler içine dold. n-tipi materyaller için ön bileşenler (100 g için) $[Sb_2Te_3 \text{ \%}75\text{mol} - Bi_2Te_3 \text{ \%}25\text{mol}] \cdot \langle Nd \rangle \cdot \langle Te \text{ 2,5 \% ağırlık} \rangle$ dır. Tartılan numuneler fazla Te 2,5 % ile alınmıştır.

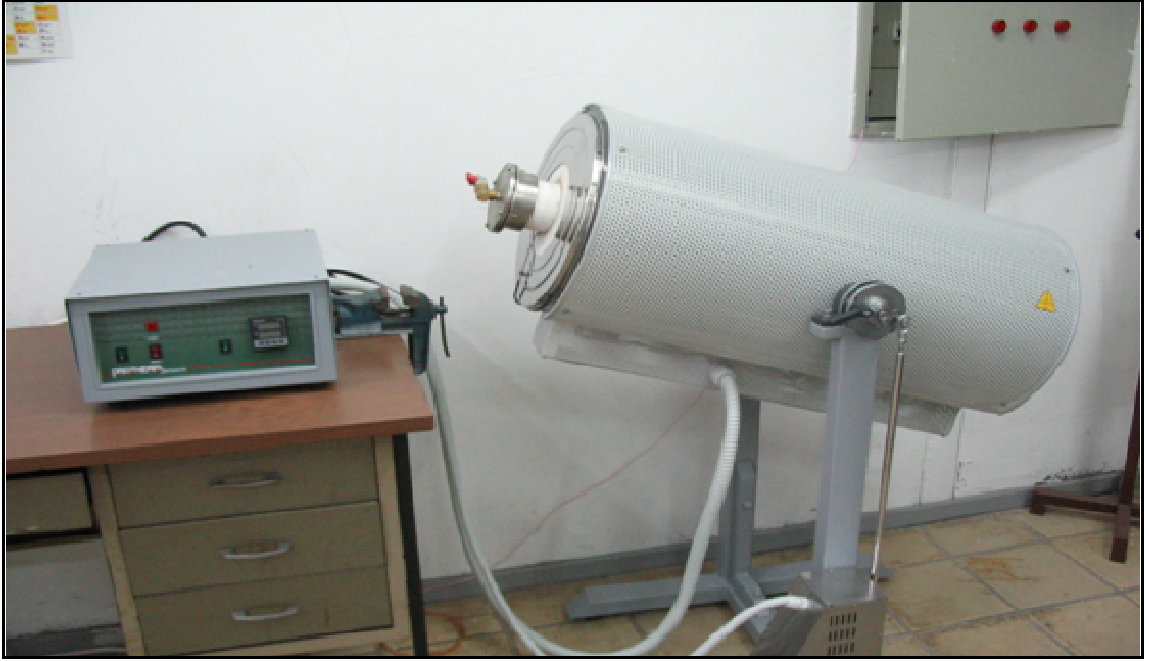
Tartılan numunelerin bileşenleri belirlendikten sonra, bunlar tüp içine yerleştirilerek, 10^{-3} mm Hg basınca kadar vakumlanır ve tüpler kapatılır (Şekil 7.8 ve Şekil 7.9). Sentez işlemi, fırının içinde, fırın sıcaklığı $600-700^{\circ}\text{C}$ 'de, 45-60 dakika devamlı hareketli olarak gerçekleştirilir (Şekil 7.10). Daha sonra tüpler fırından çıkartılarak, yatay pozisyonda soğutulur. Böylece külçeler bölgesel olarak yönlendirilmiş kristalleştirme işlemi için hazır hale gelir [8].



Şekil 7.8 Alaşım üretimi için vakum sistemleri



Şekil 7.9 Kuvars tüplerin oksji-asetilen kaynağı ile kapatılması



Şekil 7.10 Alaşım üretiminde kullanılan boru tipi hareketli fırın

680-1230°C sıcaklıklarında kristal elde edilmesi için iki-bölgeli kristal büyütme cihazı geliştirilmiştir. Hazırlanan tüpler 600-900°C'ye kadar ısıtılmış kristal büyütme cihazına yerleştirilir (Şekil 7.11). P-tipi alaşım üretimi için 2 cm/saat hıza ayarlanan cihazda kristal büyütme işlemine başlanmıştır [8].



Şekil 7.11 Yönlendirilmiş kristal büyütme cihazı

Sentez aşaması sona erdikten sonra soğuması beklenen tüpler sırayla kırılarak üretilen alaşımlar alınır (Şekil 7.12). İstenen boyutlarda sulu ortamda kesilen alaşımlar yapısal analizleri için hazır hale gelir.



Şekil 7.12 Kristal büyütme sisteminde üretilen alaşım örneği

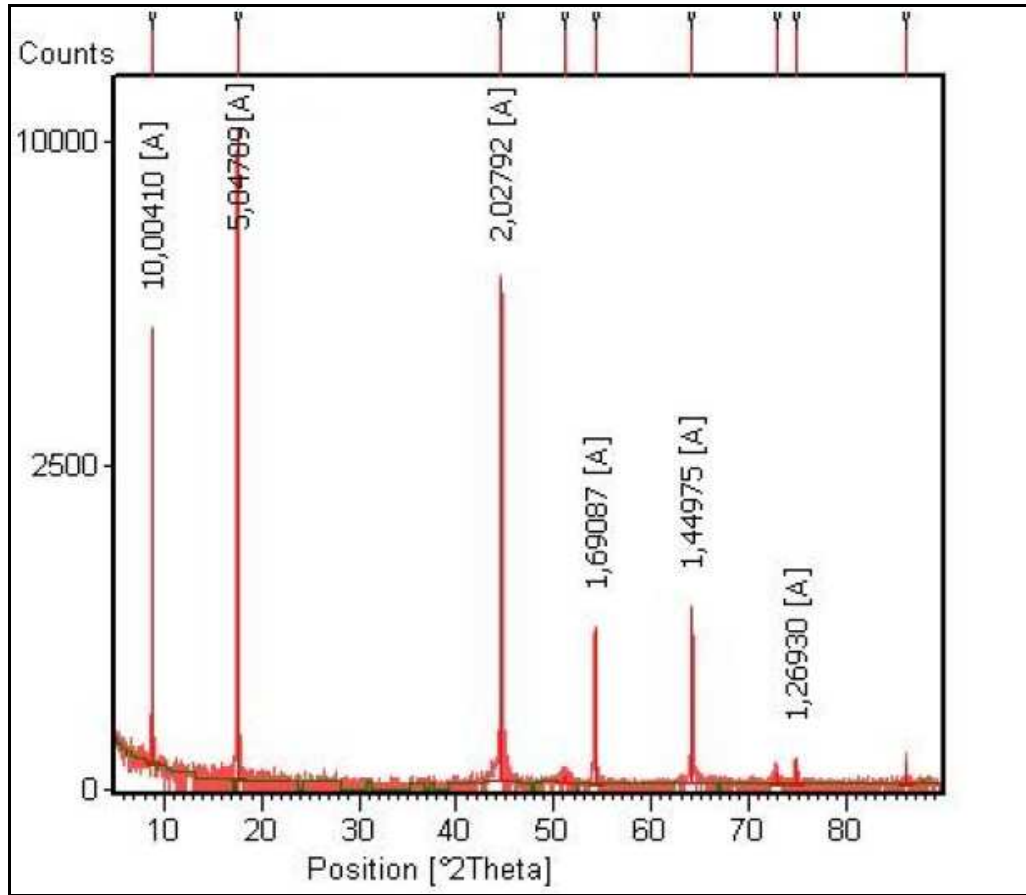
Üretilen alaşımlardan incelenen dördünün bileşimi şöyledir [8]:

1. %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3
2. %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te
3. %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd
4. %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te

7.5 Deneysel Sonuçlar

7.5.1 Yarı İletken Alaşımların XRD Sonuçları

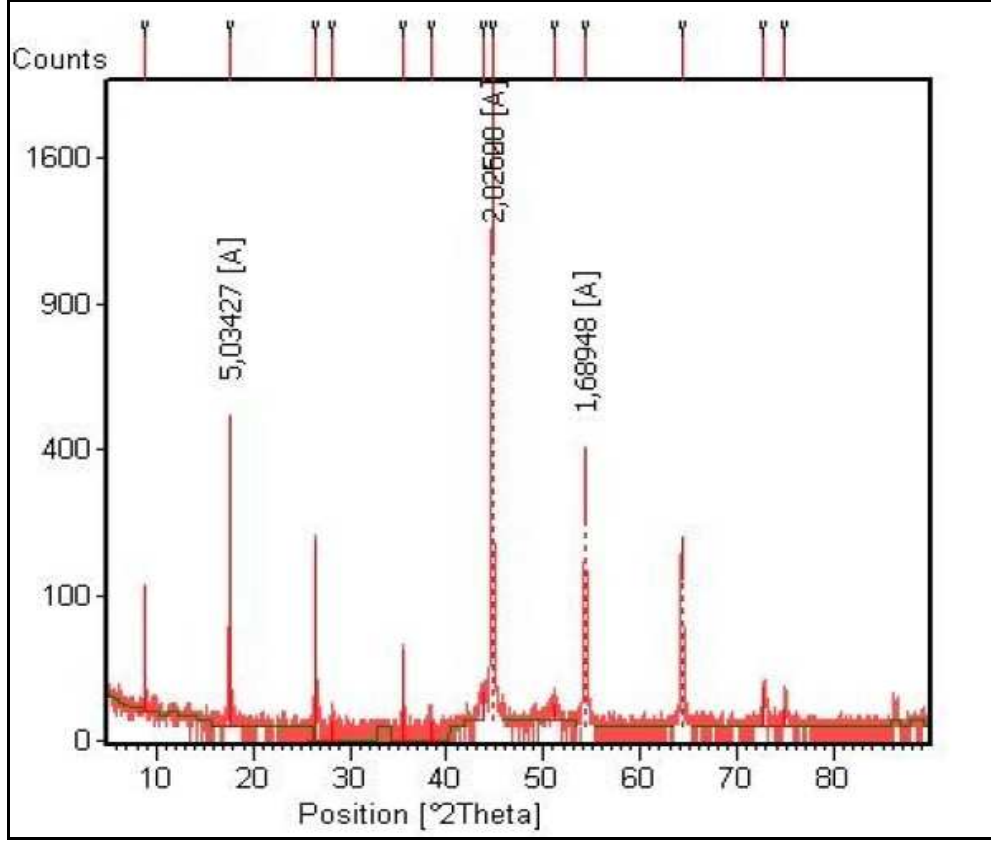
Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01 $2\theta^\circ$ adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.13 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.4 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

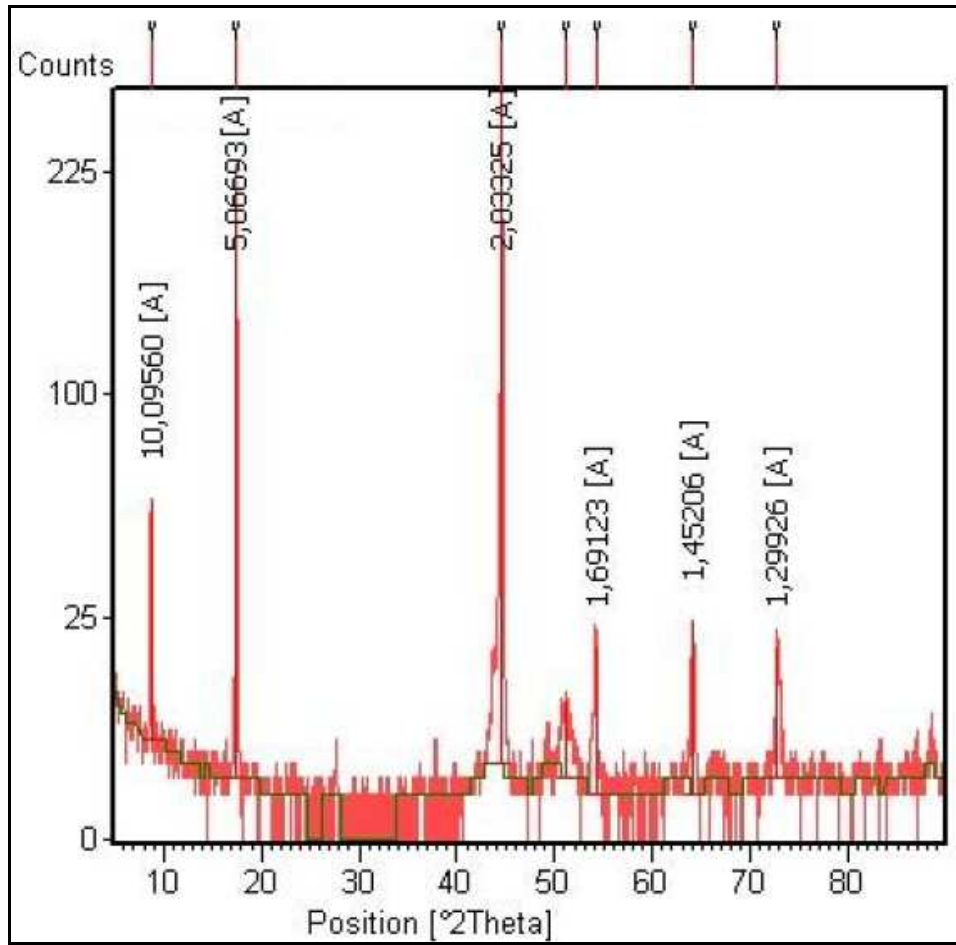
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	10.0041	1397.41	0.0590	22.22	81.39	0.0600	8.8394
2	5.04790	4282.50	0.0984	68.08	415.69	0.1000	17.5697
3	2.02792	6290.40	0.0720	100.00	603.88	0.0600	44.6483
4	2.02730	3406.60	0.0720	54.16	327.03	0.0600	44.7797
5	1.78234	6.95	0.5760	0.11	5.34	0.4800	51.2125
6	1.69086	641.16	0.0720	10.19	61.55	0.0600	54.2027
7	1.69065	376.96	0.0720	5.99	36.19	0.0600	54.3559
8	1.44975	824.49	0.1200	13.11	131.92	0.1000	64.1911
9	1.44946	371.44	0.0960	5.90	47.54	0.0800	64.3842
10	1.29822	15.35	0.4800	0.24	9.82	0.4000	72.7904
11	1.26930	22.15	0.1440	0.35	4.25	0.1200	74.7267
12	1.12845	22.78	0.1440	0.36	4.37	0.1200	86.0966



Şekil 7.14 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşıminin X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.5 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşıminin X ışınları difraktometresi diyagramı

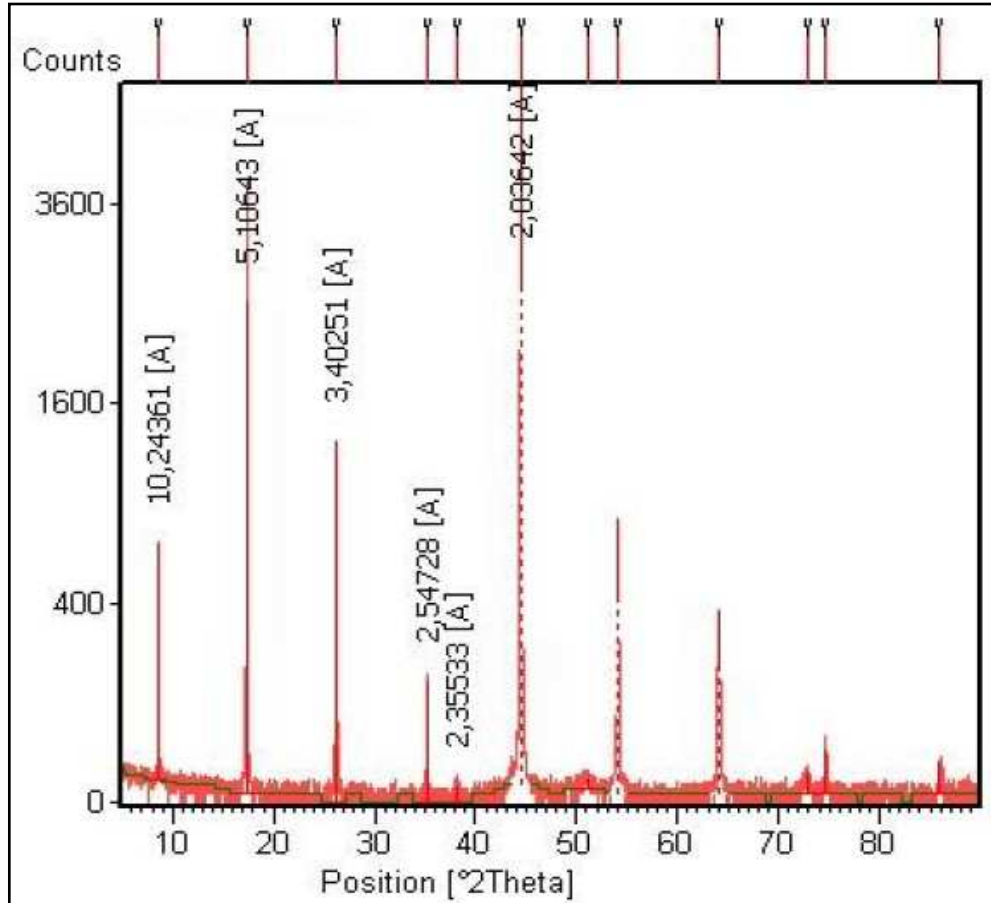
No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Pos. [°2Th.]
1	9.96116	114.10	0.0590	5.41	6.65	0.0600	8.8776
2	5.03426	522.56	0.0984	24.80	50.72	0.1000	17.6177
3	3.37059	193.22	0.0787	9.17	15.00	0.0800	26.4440
4	2.53185	33.23	0.0984	1.58	3.23	0.1000	35.4556
5	2.34428	2.07	0.6298	0.10	1.28	0.6400	38.3990
6	2.07005	9.99	0.4723	0.47	4.66	0.4800	43.7303
7	2.02604	2107.14	0.0960	100.00	269.71	0.0800	44.6921
8	2.02536	1135.00	0.0480	53.86	72.64	0.0400	44.8251
9	1.78624	4.31	1.1520	0.20	6.62	0.9600	51.0926
10	1.68948	399.62	0.0960	18.96	51.15	0.0800	54.2506
11	1.68915	224.01	0.0960	10.63	28.67	0.0800	54.4080
12	1.44882	201.00	0.0720	9.54	19.30	0.0600	64.2374
13	1.44875	131.65	0.0720	6.25	12.64	0.0600	64.4194
14	1.29873	13.44	0.3840	0.64	6.88	0.3200	72.7572
15	1.26687	4.94	0.3840	0.23	2.53	0.3200	74.8949



Şekil 7.15 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi

Çizelge 7.6 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	Rel. Int. [%]	Area [cts* $^{\circ}2\theta$.]	Tip width [$^{\circ}2\theta$.]	Pos. [$^{\circ}2\theta$.]
1	10.0972	72.31	0.0590	24.61	4.21	0.0600	8.7578
2	5.06779	227.31	0.0984	77.35	22.06	0.1000	17.5002
3	2.37754	3.38	0.2362	1.15	0.79	0.2400	37.8413
4	2.03312	293.88	0.1574	100.00	45.64	0.1600	44.5670
5	1.78784	7.85	0.7872	2.67	6.10	0.8000	51.0888
6	1.69322	21.44	0.3149	7.30	6.66	0.3200	54.1697
7	1.45212	22.56	0.3149	7.68	7.01	0.3200	64.1333
8	1.29915	17.84	0.3840	6.07	9.13	0.3200	72.7299



Şekil 7.16 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagramı

Çizelge 7.7 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının X-ışınları difraktometresi diyagram değerleri

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	Rel. Int. [%]	Area [cts* $^{\circ}2\theta$.]	Tip width [$^{\circ}2\theta$.]	Pos. [$^{\circ}2\theta$.]
1	10.2436	673.48	0.0590	12.70	39.22	0.0600	8.6323
2	5.10642	2532.64	0.0590	47.77	147.50	0.0600	17.3668
3	3.40251	1327.23	0.0787	25.03	103.06	0.0800	26.1915
4	2.54729	154.66	0.0720	2.92	14.85	0.0600	35.2035
5	2.35533	3.42	0.2755	0.06	0.93	0.2800	38.2118
6	2.03642	5302.25	0.0480	100.00	339.34	0.0400	44.4521
7	2.03597	2669.12	0.0720	50.34	256.24	0.0600	44.5789
8	1.78744	4.34	1.1520	0.08	6.66	0.9600	51.0559
9	1.69601	824.11	0.0720	15.54	79.11	0.0600	54.0248
10	1.69591	409.12	0.0720	7.72	39.28	0.0600	54.1734
11	1.45330	376.28	0.0720	7.10	36.12	0.0600	64.0157
12	1.45315	192.55	0.0720	3.63	18.48	0.0600	64.2011
13	1.29612	9.07	0.7680	0.17	9.28	0.6400	72.9273
14	1.27111	28.78	0.0960	0.54	3.68	0.0800	74.6023
15	1.12988	16.48	0.1440	0.31	3.16	0.1200	85.9613

Yarı iletken metallere üretilen alaşımların XRD analizleri sonucu 0-90° arası çekilen difraktometre eğrilerine göre her birinin karakteristik pikleri belirlenmiştir. Belirlenen pikler literatürde yer alan piklerle karşılaştırılmış ve çakıştığı tespit edilmiştir.

1 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3] %100'lük maksimum piki 44.6483:20 açısında 2.02792 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 7.13).

2 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te] %100'lük maksimum piki 44.6921:20 açısında 2.02604 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 7.14).

3 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd] %100'lük maksimum piki 44.5670:20 açısında 2.03312 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 7.15).

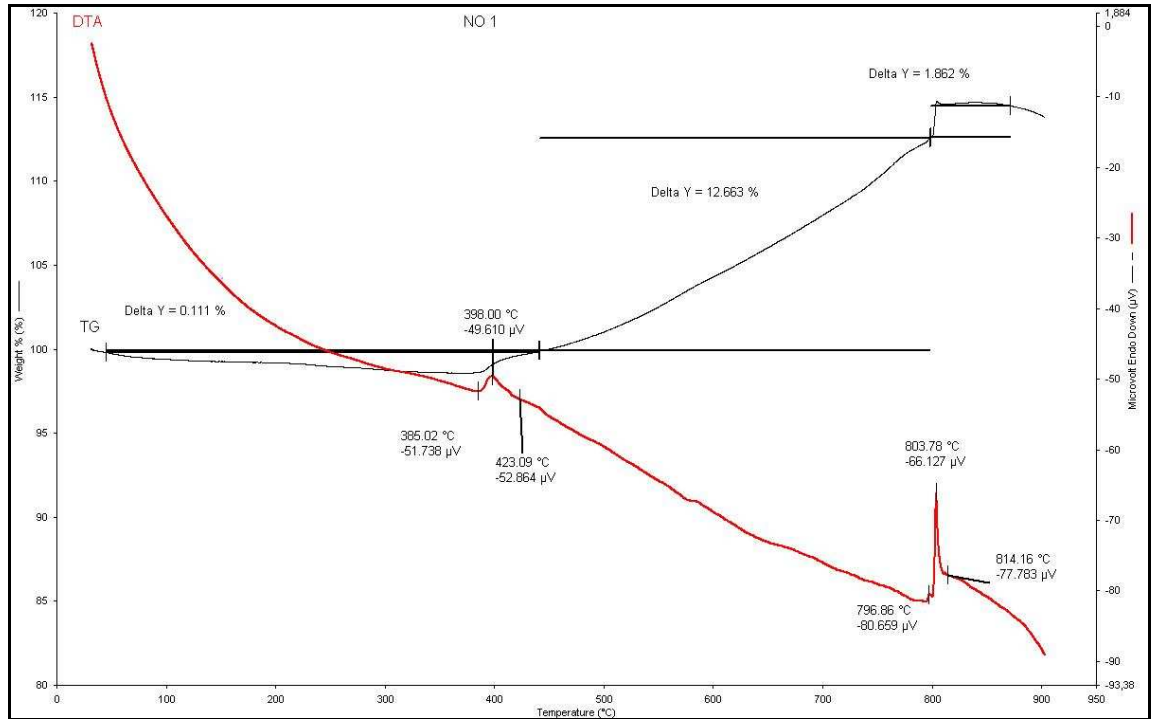
4 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te] %100'lük maksimum piki 44.4521:20 açısında 2.03642 Angstrom değerinde bulunmuştur (şekil 7.16).

7.5.2 Yarı İletken Alaşımın Diferansiyel Isıl Analiz – Termogravimetri (DTA-TG) Sonuçları

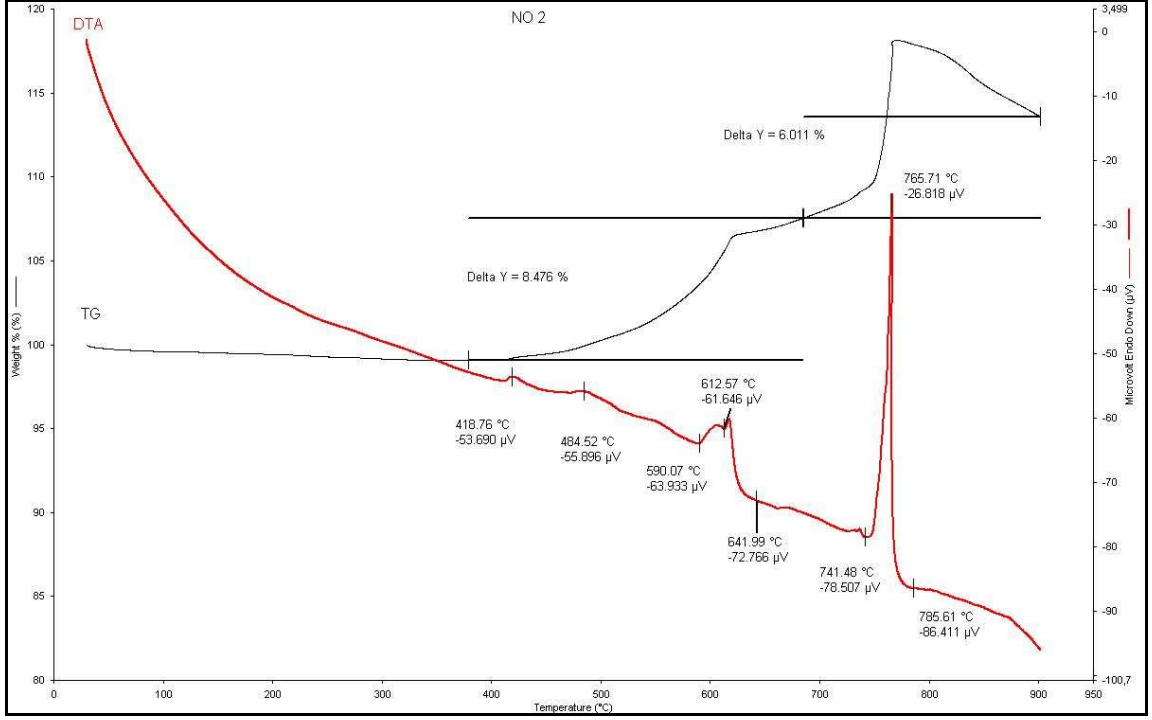
Yarı iletken alaşım numunelerinin DTA-TG analizleri 30-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızıyla ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

1 No'lu alaşımda (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3) 30°C'den 860°C'ye kadar olan ağırlık artışı 3 basamakta toplam % 14,636 olmuştur. İlk basamaktaki artış çok belirsizdir (%0,111). Ağırlık artışının en fazla olduğu ikinci basamakta (%12,663), 450°C'den 800°C'ye kadar, malzemenin oksidasyonundan dolayı doğrusal bir ağırlık artışı gözlenmektedir. Bu sıcaklıktan sonra ise ağırlık bir dereceye kadar fazla değişmemiş, sonra erime ve buharlaşmalardan dolayı ağırlık düşüşü başlamıştır (Şekil 7.17).

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşımının DTA eğrisinde 396,91°C'de küçük bir ekzotermik pik ve 803,82°C'de maksimum ekzotermik pik görülmüştür ve bu pikin ısıl değeri $\Delta H = -44,3050$ J/g'dır ve bu değerden sonra malzemenin ağırlığında 860°C'ye kadar çok fazla bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 7.17).



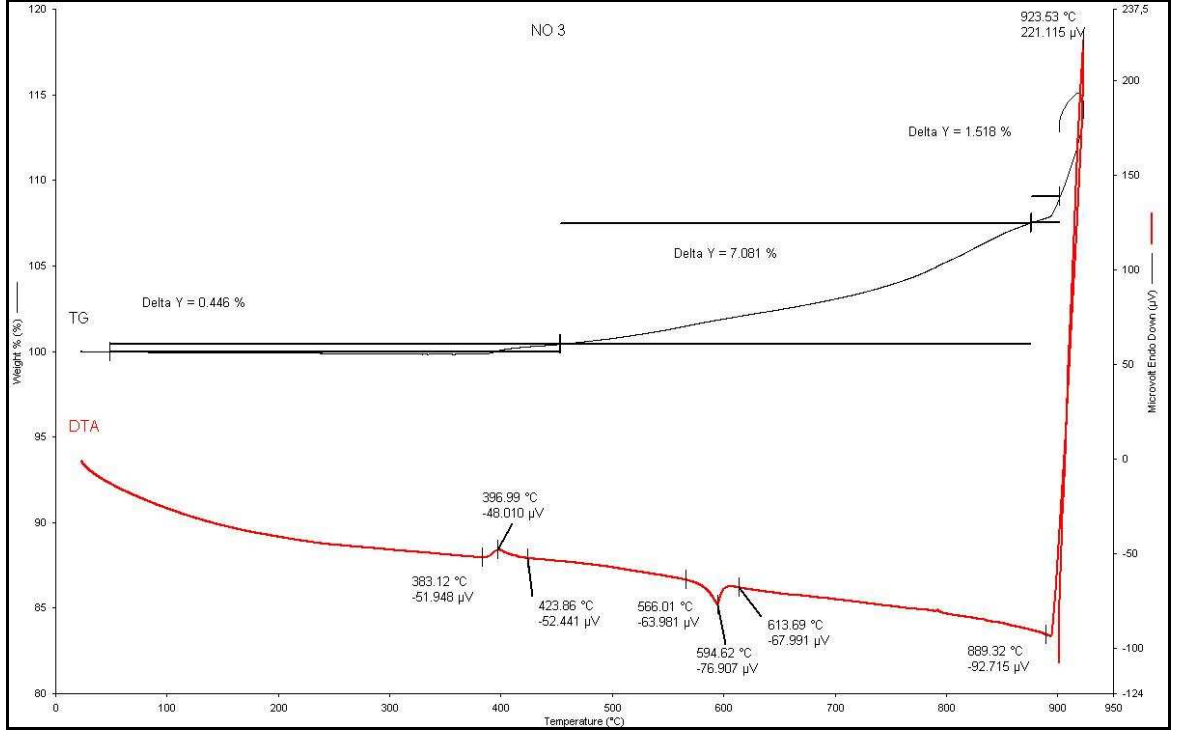
Şekil 7.17 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşımının DTA-TG grafiği



Şekil 7.18 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te alaşımının DTA-TG grafiği

2 No'lu alaşımın (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 mol Te) ağırlığında yaklaşık 400°C'ye kadar değişim gözlenmemiştir. 900°C'ye kadar toplam ağırlık artışı %14,487 olmuştur, bu değer Te katkısı içermeyen 1 numaralı alaşım ile hemen hemen aynıdır. %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te alaşımının ağırlığında TG eğrisine göre iki kademeli artış gerçekleşmiştir. Yaklaşık 390 °C sıcaklıkta oksidasyon başlamıştır. 390-690°C sıcaklık aralığında % 8,476 oranında ağırlık artışı meydana gelmiştir. İkinci basamakta 765°C'ye kadar hızlı bir ağırlık artışı olmuştur. Bu sıcaklıktan sonra ağırlıkta azalma başlamıştır. İkinci basamakta ağırlıktaki artış %6,011'dir. 765°C'den sonra erimelerin ve buharlaşmaların meydana gelmesinden dolayı ağırlık azalışı gözlenmiştir (Şekil 7.18).

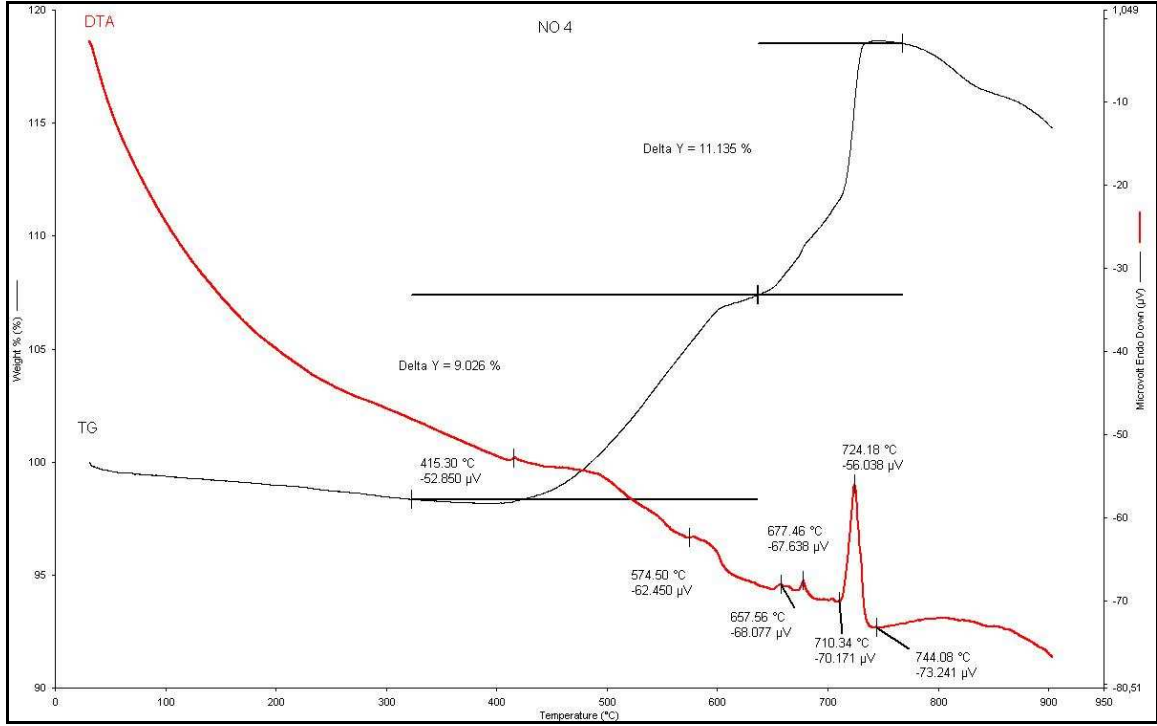
%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te alaşımının DTA eğrisi incelendiğinde 420,83°C'de küçük bir ekzotermik pik (Te katkısına bağlı olarak), 617,34°C'de bir ekzotermik pik ($\Delta H = -68,2489$ J/g) ve 766,08°C'de bir maksimum ekzotermik pik görülmüştür ve bu pikin ısıl değeri $\Delta H = -162,2429$ J/g'dır ve bu değerden sonra malzemenin ağırlığında düşüş gözlenmiştir. (Şekil 7.18).



Şekil 7.19 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd alaşımının DTA-TG grafiği

3 No'lu alaşımın (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd) ağırlığında 450°C civarına kadar önemli bir ağırlık artışı meydana gelmemiştir. Yaklaşık 900°C'ye kadar toplam ağırlık artışı %9,045 olmuştur ki bu değer ilk iki numuneden daha düşüktür. %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd alaşımının ağırlığında TG eğrisine göre iki kademeli artış gerçekleşmiştir. 450-880°C aralığında oksidasyona bağlı olarak ağırlıkta doğrusal ve %7,081 oranında bir artış vardır. 900°C'ye kadar ağırlık artışı devam etmiştir (Şekil 7.19).

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd alaşımının DTA eğrisi incelendiğinde 397,86°C'de ısıl değeri $\Delta H = -15,3044$ J/g olan bir ekzotermik pik, 594,57°C'de ısıl değeri $\Delta H = 27,5685$ J/g olan bir endotermik pik ve 923,53°C'de ısıl değeri $\Delta H = -172,6624$ J/g olan keskin bir ekzotermik pik görülmektedir. Ekzotermik pik yüksek reaktiflikte olan Nd elementinin hava ortamındaki O_2 ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkmıştır.



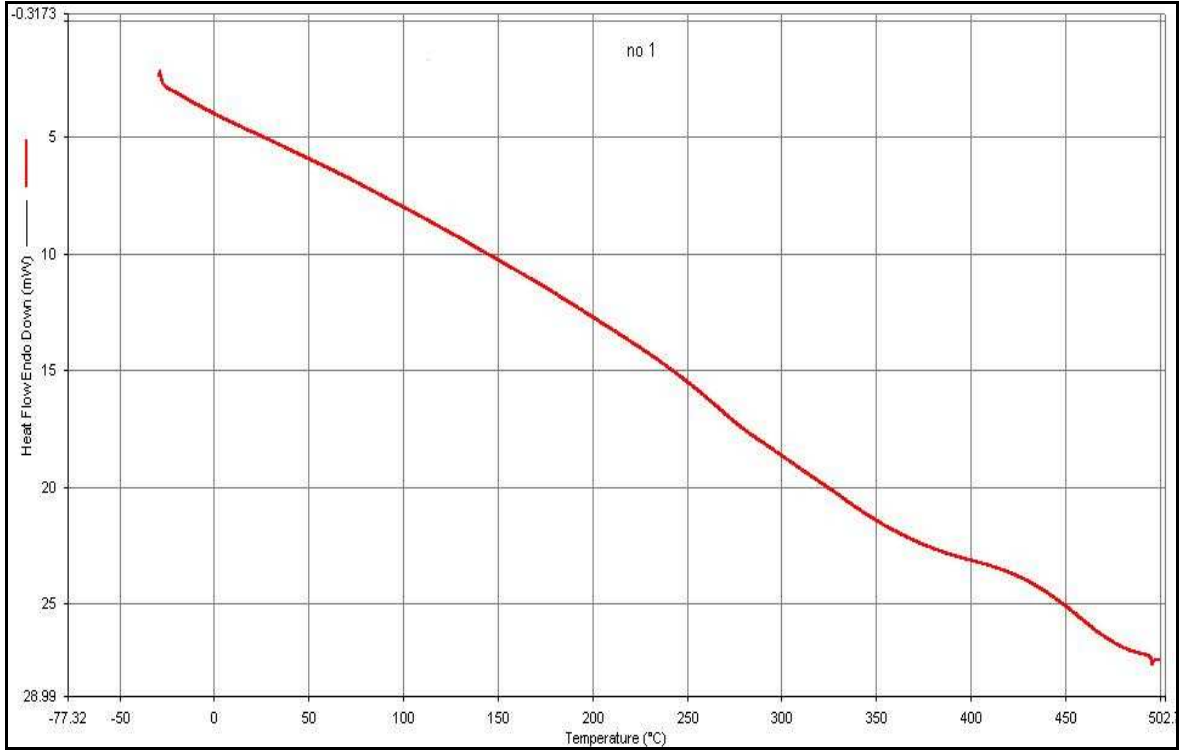
Şekil 7.20 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te alaşımlarının DTA-TG grafiği

Yaklaşık 320°C'ye kadar ağırlıkta önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bundan sonraki ağırlık artışı iki basamakta gerçekleşmiş, ilk basamakta (320-650°C arası) %9,026 ve ikinci basamakta (650-760°C arası) %11,135 olmak üzere toplam %20,161 oranında ağırlık artışı görülmüştür, daha sonra ağırlık azalmaya başlamıştır. Bu alaşımların TG eğrisi 2 no'lu alaşımların TG eğrisine benzemekle beraber 2 no'lu alaşım daha keskin bir endotermik pik göstermektedir. Ayrıca bu numunenin (4 no'lu) ağırlık artışı daha fazla olmuştur (Şekil 7.20).

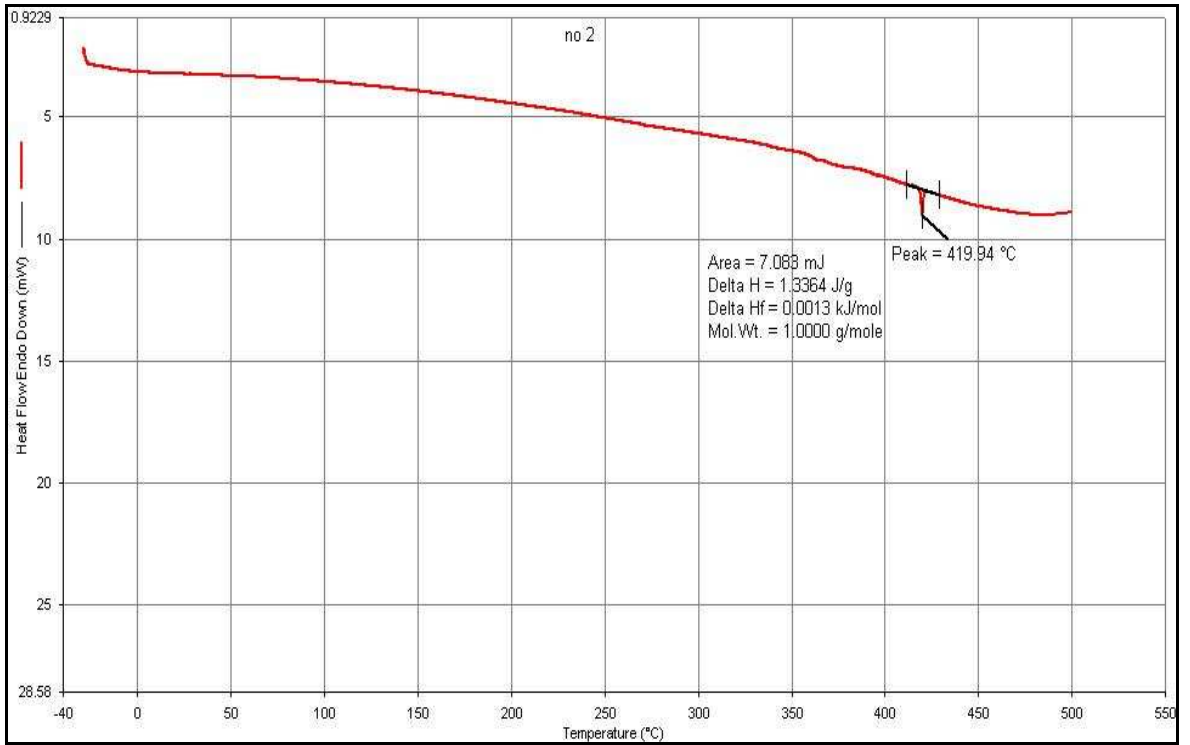
%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te alaşımlarının DTA eğrisi incelendiğinde 539,51°C'de ısı değeri $\Delta H = -30,7832$ J/g olan geniş bir ekzotermik pik, 677,75°C'de ısı değeri $\Delta H = -6,6090$ J/g olan bir ekzotermik pik ve 710,34°C'de başlayıp 744,34°C'de biten, 724,25°C'de maksimuma ulaşan, ısı değeri $\Delta H = -128,5761$ J/g olan geniş bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu ekzotermik pik alaşımdaki bileşenlerin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. (Şekil 7.20).

7.5.3 Yarı İletken Alaşımların DSC Sonuçları

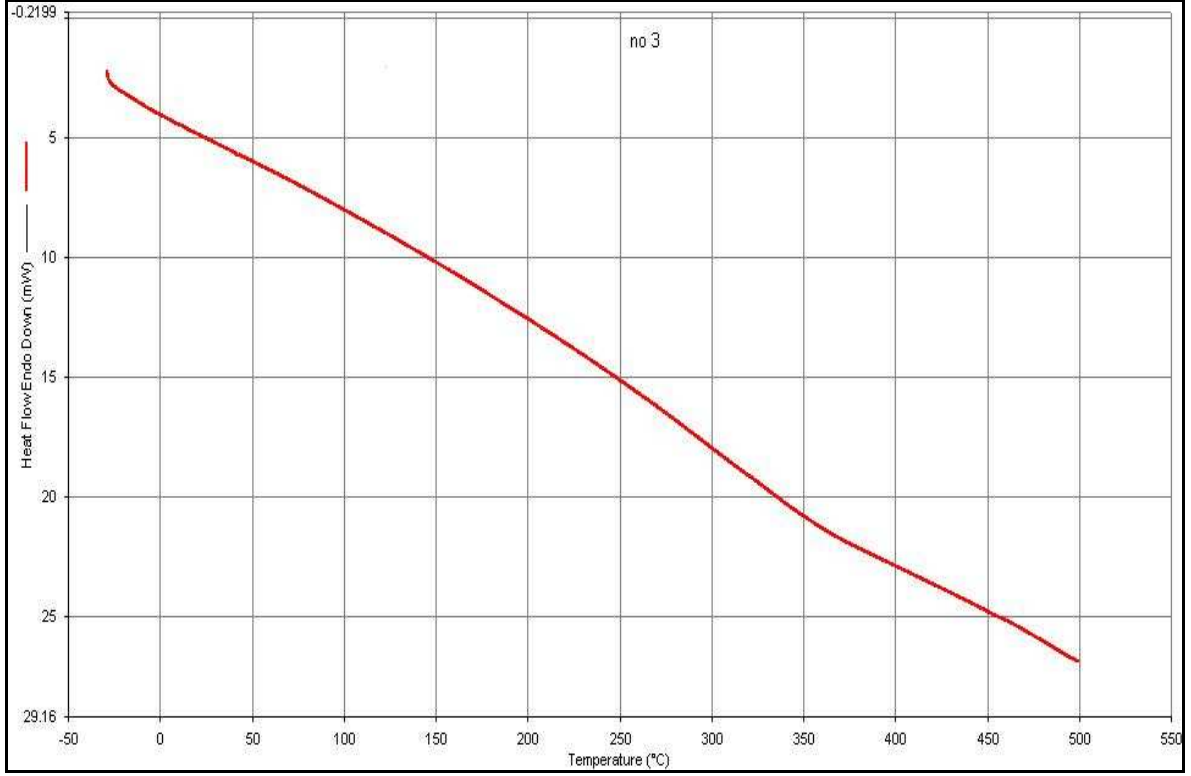
Sıcaklık değişimlerine daha duyarlı olan güç dengeli DSC sisteminde numuneler alüminyum krozede azot atmosferi altında -30°C'den 500°C'ye kadar ısıtılmışlardır.



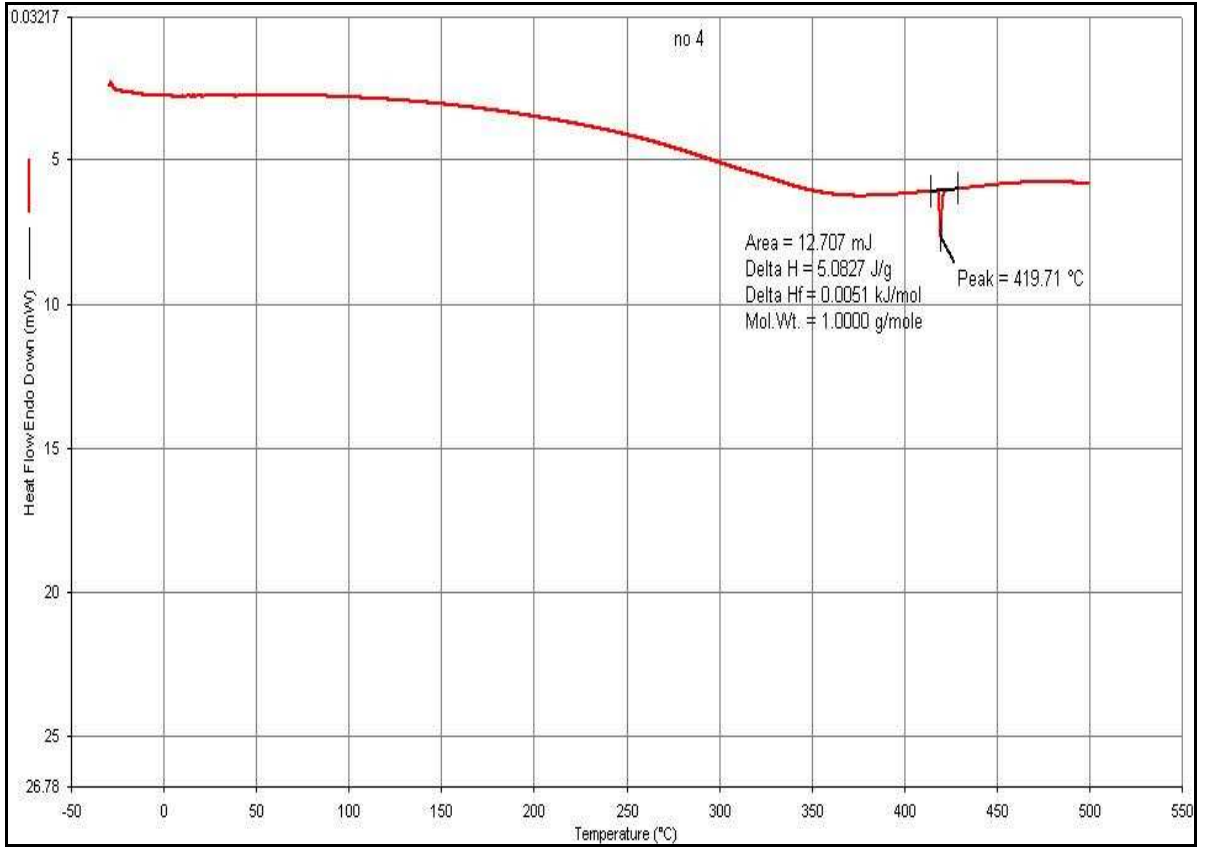
Şekil 7.21 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 alaşımının DSC eğrisi



Şekil 7.22 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşımının DSC eğrisi



Şekil 7.23 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşımının DSC eğrisi

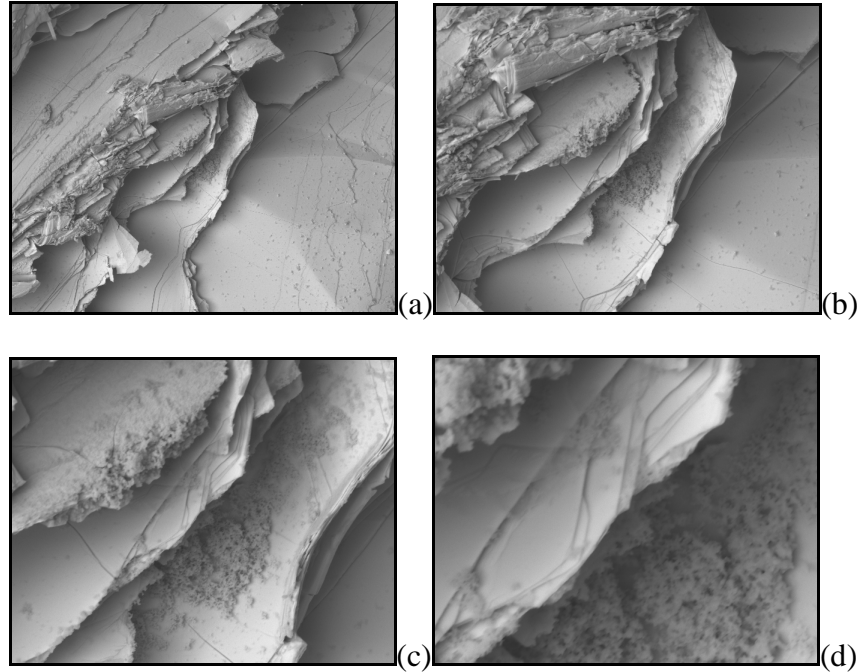


Şekil 7.24 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının DSC eğrisi

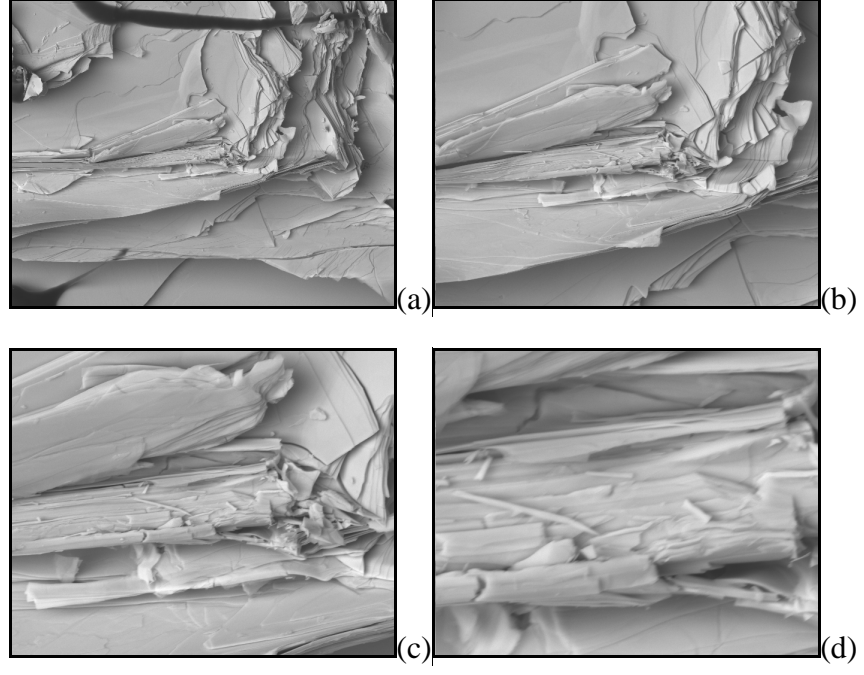
Numunelerin DSC analizi sonuçları DTA-TG sonuçları ile örtüşmektedir. Örneğin 2 no'lu numunenin (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te) DTA eğrisinde $420,83^{\circ}C$ 'de ortaya çıkan endotermik pik, DSC eğrisinde $419,94^{\circ}C$ 'de hızlı bir entalpi değişimi ($\Delta H= 1,3364$ J/g) şeklinde kendini göstermektedir (Şekil 7.22). Aynı pik (yaklaşık $419^{\circ}C$ 'de) 4 no'lu numunenin (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te) DSC eğrisinde daha yüksek bir entalpi değişimi ($\Delta H= 5,0827$ J/g) ile ortaya çıkmıştır. Bu pikin 2 ve 4 no'lu numunelere yapılan Te katkısı ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Şekil 7.22 ve Şekil 7.24).

Aynı şekilde 1 no'lu (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3) ve 3 no'lu (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd) numunelerin DSC eğrileri de çok az bir farkla benzerlik göstermektedir. Nitekim 1 ve 3 no'lu numunelerin DTA'larının ikisi de $397^{\circ}C$ civarında bir endotermik pik göstermişlerdir, ancak 1 no'lu numunedeki entalpi değişimi daha fazla olmuştur ($\Delta H= -29,8170$ J/g). Bunun sebebi yüksek erime noktasına sahip Nd katkısının etkisidir.

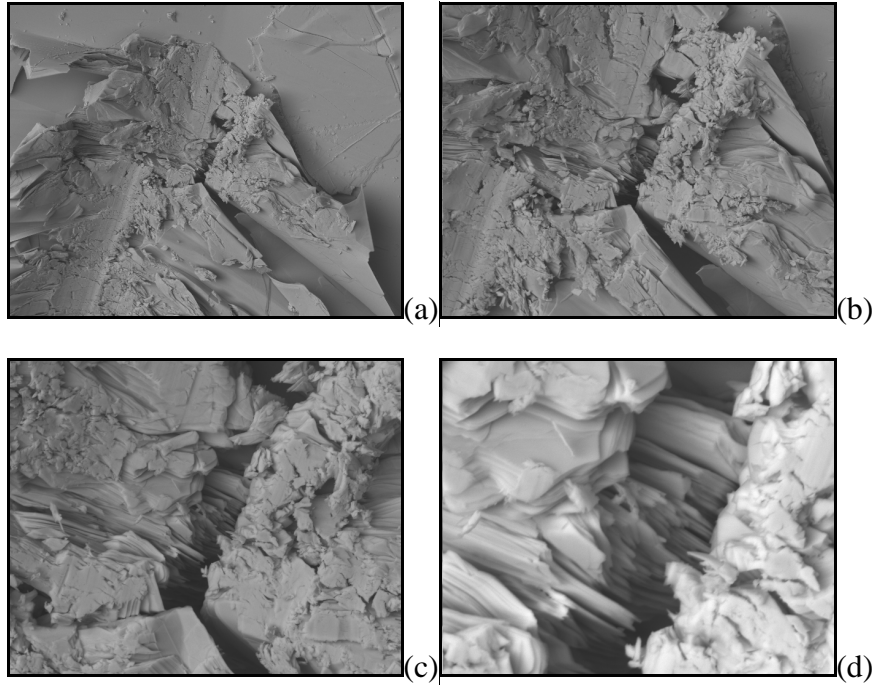
7.5.4 Yarı İletken Alaşımların SEM-EDS Sonuçları



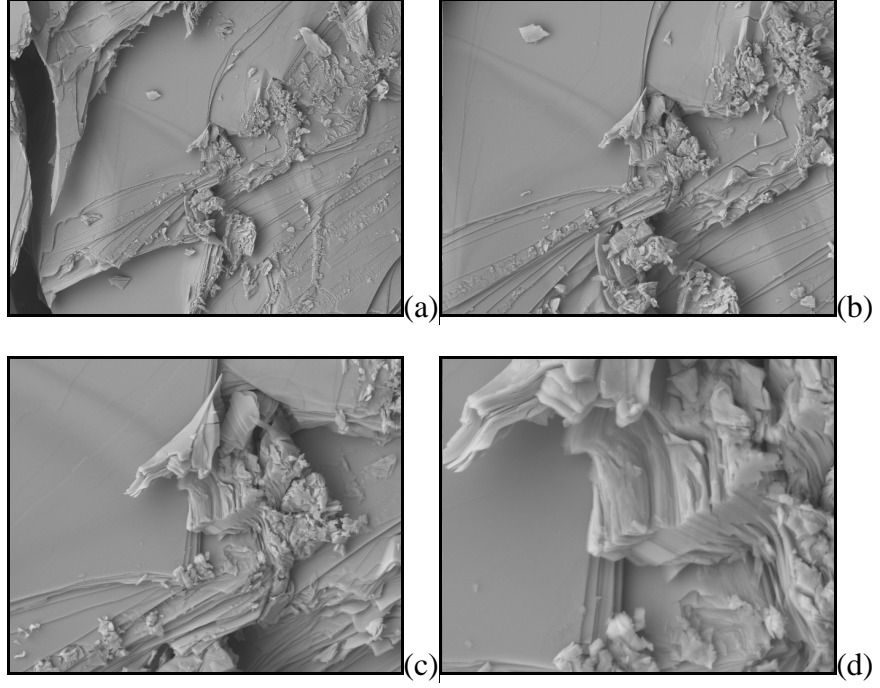
Şekil 7.25 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 alaşımlarının 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 7.26 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşımının 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri

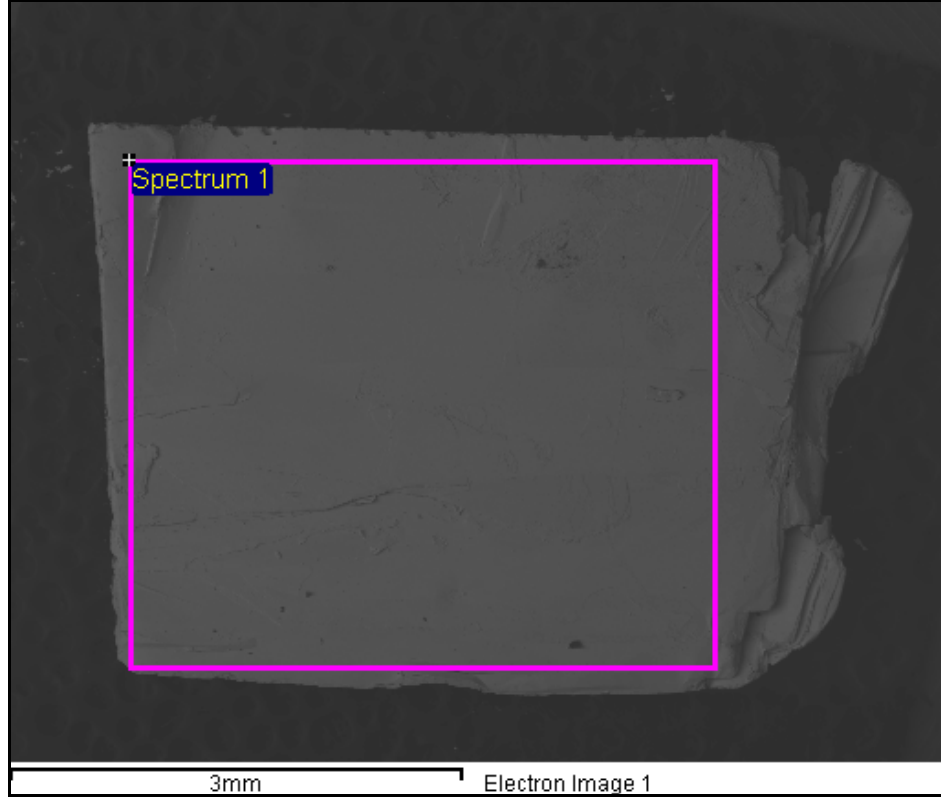


Şekil 7.27 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşımının 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 7.28 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşımının 500x (a), 1000x (b), 2000x (c) ve 5000x (d) büyütülmüş SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin hepsinin tabakalı bir yapıda olduğu görülmektedir. 1 ve 2 no'lu numuneler karşılaştırıldığında aynı bileşime sahip ancak %4 mol Te katkısı içeren 2 no'lu alaşımın yapı olarak daha homojen bir görüntüye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 7.25 ve Şekil 7.26). 3 ve 4 no'lu numuneler karşılaştırıldığında ise 4 no'lu numunenin (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te), 3 no'lu numuneye (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd) göre daha katmanlı bir yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 7.27 ve 7.28).



Şekil 7.29 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşımının EDS spektrumu

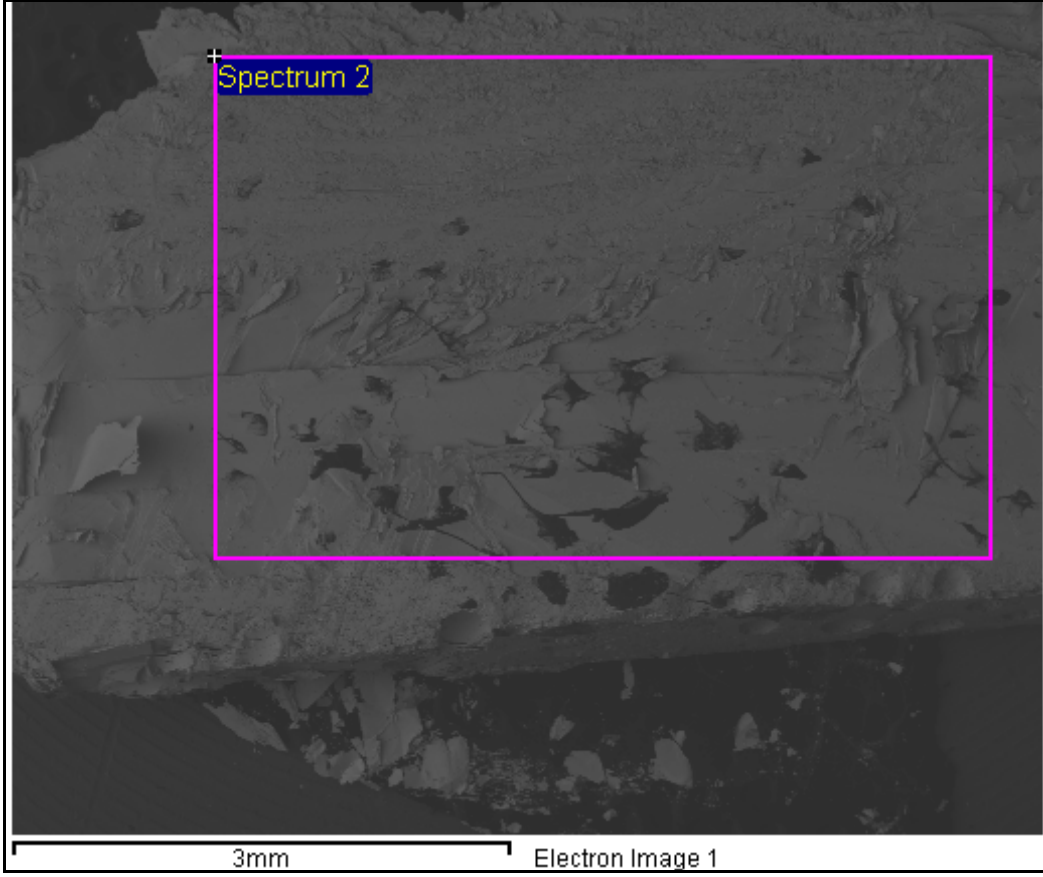
Çizelge 7.8 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşımının element dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atom
Sb	27,71	30.23
Te	58.84	61.23
Bi	13.45	8.55
<i>Toplam</i>	100,00	

1 no'lu numune için EDS analizinden elde edilen element dağılımı stokiyometrik oranlarla uyuşmaktadır ($Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$). Bu da üretilen alaşımın istenen bileşimde başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

Çizelge 7.9 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 4 mol Te alaşımının element dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atom
Sb	27,16	29,64
Te	59,31	61,76
Bi	13.52	8.60
<i>Toplam</i>	100,00	

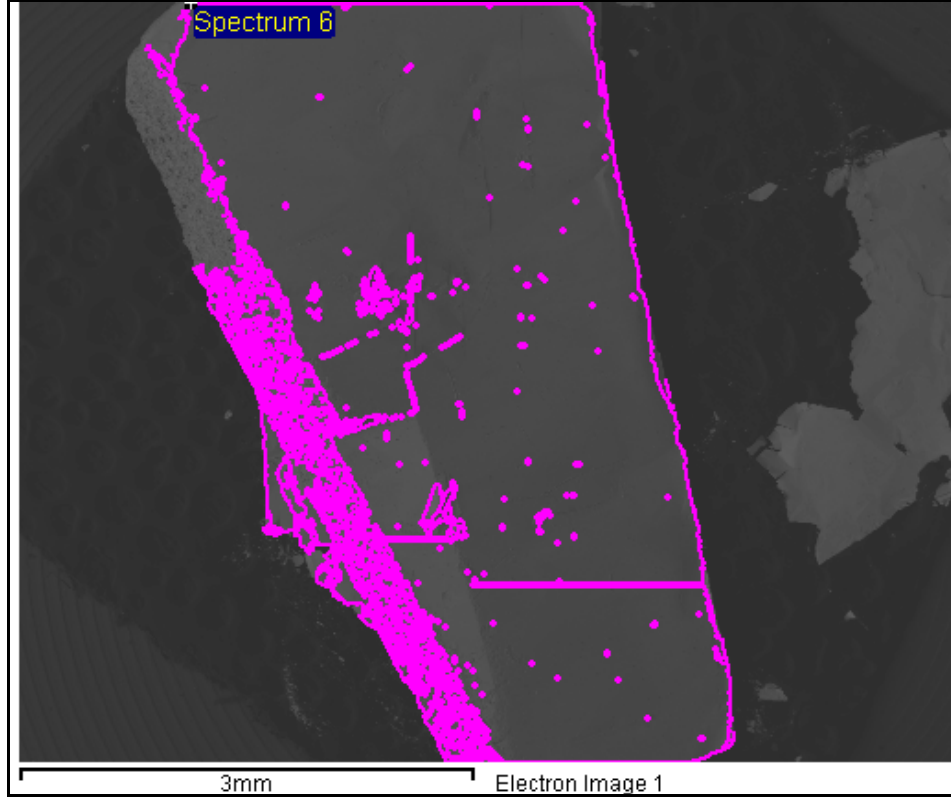


Şekil 7.30 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te alaşımının EDS spektrumu

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te içeren numune için (2 no'lu numune) EDS analizinden elde edilen element dağılımı 1 no'lu numuneninkine benzemekle beraber fazla Te katkısından dolayı tellür (Te) miktarı beklendiği gibi bileşimde bir miktar fazla çıkmıştır (ağ. %59,31).

Çizelge 7.10 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 0,15 mol Nd alaşımının element dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atom
Sb	-1,19	-1,55
Te	50,33	62,82
Nd	-0,08	-0,09
Bi	50,93	38,82
<i>Toplam</i>	100,00	



Şekil 7.31 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 Nd alaşımının EDS spektrumu

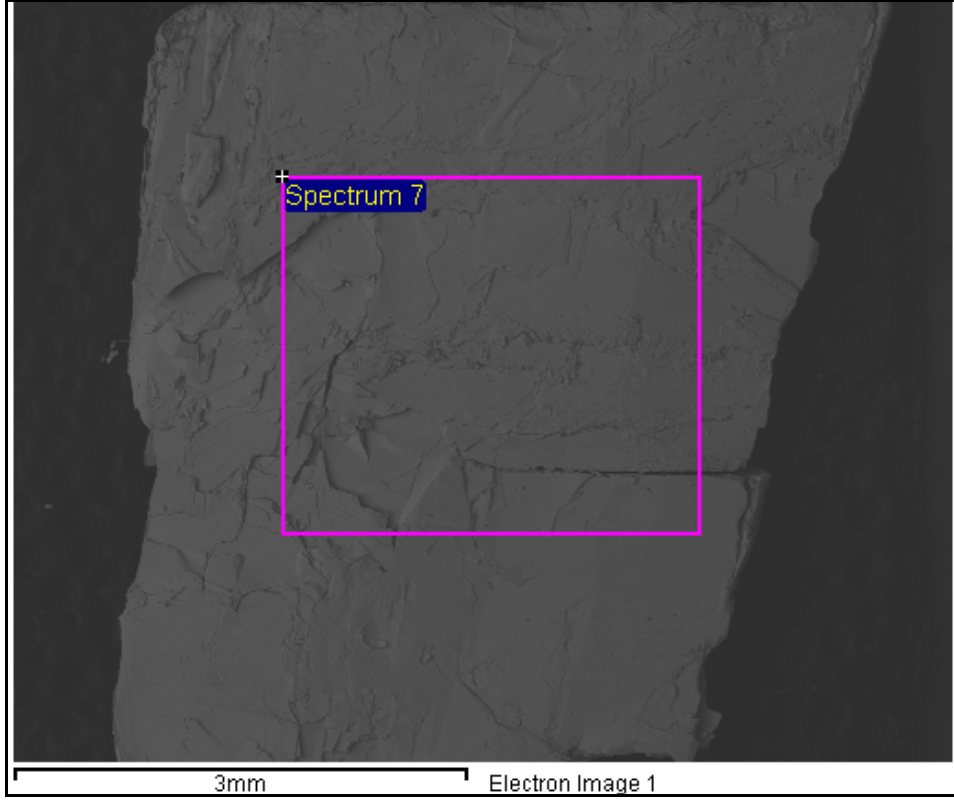
%0,15 Neodimyum katkısı içeren alaşımın (3 no'lu numune) EDS spektrumu diğer numunelerden daha farklı çıkmıştır (Şekil 7.31). Nd varlığında antimonun oranı (-) çıkmakta veya Çizelge 7.11'deki gibi bir dağılım elde edilmektedir.

Çizelge 7.11 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 0,15 mol Nd alaşımının element dağılımı-2

Element	% Ağırlık	% Atom
Te	49,69	61,80
Bi	50,31	38,20
<i>Toplam</i>	100,00	

Çizelge 7.12 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + % 0,1 mol Nd +%4 mol Te alaşımının element dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atom
Sb	26,21	28,75
Te	59,08	61,84
Nd	0,02	0,02
Bi	14,70	9,39
<i>Toplam</i>	100,00	



Şekil 7.32 %75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 Nd + %4 Te alaşıminin EDS spektrumu
4 no'lu numunenin element dağılımı, 2 no'lu numunenin (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 Te) element dağılımına benzemekle beraber, Nd katılmasıyla alaşımdaki Sb oranının bir miktar azaldığı, Bi oranının ise bir miktar arttığı görülmüştür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

200 – 400 K aralığında en iyi termoelektrik soğutma sağlayan malzemeler V-VI bileşikleridir, özellikle n-tipi malzeme olarak ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$) alaşımları ve p-tipi malzeme olarak ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$) alaşımları en iyi termoelektrik özellikleri göstermektedir [36]. Bu sebepten bu çalışmada yönlendirilmiş kristal büyütme yöntemi ile üretilmiş $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ alaşımları yapısal ve mikroyapısal olarak incelenmiş ve termoelektrik alanda kullanım olanakları tartışılmıştır.

Bölgesel eritme veya Bridgman gibi tek yönlü kristal büyütme yöntemleriyle üretilen Bi_2Te_3 -temelli tek kristaller, kesme prosesi ya da modüllerin işlenmesi sırasında ayrılma (çatlama) düzlemi boyunca kolayca kırılırlar, bu da üretim alanında ve modüllerin dayanıklılığında problemlere sebep olabilir. Ayrıca tek yönlü kristal büyütme yöntemlerinde işlem süresi uzundur. Bu yüzden yeni odak polikristalin (çok kristalli) Bi_2Te_3 -temelli alaşımların üretim teknolojileri üzerindedir. Çok kristalli malzemelerle mekanik olarak daha dayanıklı ve tek kristallerin termoelektrik verimine yakın malzemeler üretmenin amaçlandığı daha önce yapılan çalışmaların incelenmesiyle görülmüştür.

Tek kristalli (monokristalin) malzemelerde atomlar tüm malzemenin uzantılarında tekrarlanır ya da bir periyodik sıradadır. Çok kristalli (polikristalin) malzemeler ise çok küçük kristallerden veya tanelerden oluşmaktadır. Taneler farklı kristalografik yönelime sahiptirler.

Değişik katkı içeriklerinde yapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek için kristal büyütme cihazında ürettiğimiz yarı iletken alaşım $Z=(3,2-3,6).10^{-3} \text{ K}^{-1}$ gibi çok yüksek bir termoelektrik verim göstermiştir [8], bu değer literatürde az rastlanan bir değerdir,

bu yüzden bu bileşimdeki alaşımın (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3) yapısal analizi ve değişik katkı içeriklerindeki yapısal analizi ve termal davranışları incelenmiştir. Alaşımın termoelektrik malzeme olarak kullanımının değerlendirilmesi açısından yapısının daha iyi anlaşılması ve Te-Nd katkılarının alaşımın yapısına, termoelektrik özelliklerine etkisinin bulunması amaçlanmıştır.

Üretimden önce ilave saflaştırma işlemlerinden geçirilen elementlerin XRD analizleri ile saflıkları teyit edilmiştir. DTA-TG ve DSC analizleri sonucu incelenen dört farklı numunenin sıcaklıkla enerji ve ağırlık değişimleri saptanmış, SEM görüntüleri ile alaşım oluşum kompozisyonları, elementsel yer değiştirmeler tespit edilmiş, EDS ile kantitatif elementel analizi yapılarak kompozisyonu doğrulanmış ve XRD analizleri sonucu üretilen alaşımların karakteristik pikleri ve bu piklere ait dalga boyları saptanmıştır.

Bi_2Te_3 tipi alaşımın termoelektrik verimi kristalografik yönelime (oryantasyon) ve anizotropiye bağlıdır. Malzemenin özellikleri ölçüldüğü kristalografik yönelime ne kadar bağlı ise malzeme o kadar anizotropiktir. Termoelektrik verim (Z); malzemenin Seebeck katsayısının (α), elektriksel direncinin (ρ), ısı iletkenliğinin (κ) ve dışsal taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ($Z=\alpha^2/\rho\kappa$). Katkı miktarı taşıyıcı konsantrasyonunu etkilemektedir. ZT değerinin (maksimum termoelektrik verim), termoelektrik malzemenin boyutunu nano ölçeğe indirgeyerek de artırılabilceği incelenen literatür çalışmalarından görülmüştür.

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ katı çözeltilerinin rombohedral yapıya sahiptirler. Katkılanmamış Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alaşımlandığında p-tipi özellik göstermektedir. Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 üçlü alaşımında Sb, Bi atomlarının yerine geçmektedir. Sb_2Te_3 açısından zengin p-tipi alaşımda taşıyıcı konsantrasyonunu ayarlamak için Te ve Se katkısı yapılmaktadır. Bi ve Sb halkojenitleri içine nadir toprak elementleri katılması, daha iyi termoelektrik ve mekanik özelliklere sahip materyal üretimi sağlamaktadır.

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 bileşimdeki yarı iletken alaşımın numunesinin (1 no'lu) SEM görüntüleri bu alaşımın tabakalı bir yapıda olduğunu ancak tabakalar arasında ince taneli yapıya sahip tabakalı olmayan heterojenitelerin bulunduğunu göstermektedir. TG eğrileri yaklaşık 400°C 'ye kadar ağırlıkta bir değişim olmadığını, bu sıcaklıktan sonra hava ortamında oksidasyondan dolayı ağırlık artışının başladığını ve bu artışın 800°C 'ye kadar devam ettiğini göstermiştir, 800°C 'den sonra ağırlık bir

süre sabit kalmış, 900°C'ye yaklaşıldığında ağırlık düşüşü baş göstermiştir. DTA eğrisi bu ağırlık değişimleri sırasında 396,91°C ve 803,82°C'de pik yapan iki endotermik entalpi değişimi göstermiştir. Bu pikler %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 alaşımının karakterizasyonu açısından önemlidir, bu enerji değişimleri DSC eğrisi ile doğrulanmıştır. Bu analizler, alaşımın hangi sıcaklıklarda ne tür reaksiyonlar verdiği ve kaç dereceye kadar bozunmadan kalabildiği hakkında bize bilgi vermektedir. Bulunan sonuçta yaklaşık 800°C'ye kadar alaşımın yapısında oksidasyon dışında bir değişim gözlenmemiştir, daha yüksek sıcaklıklarda verilen ısıya bağlı olarak erime ve buharlaşmaya olayları başlamaktadır. 1 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3] XRD analizi 44.6483:2θ açısında 2.02792 Angstrom değerinde %100'lük maksimum pik göstermektedir. Alaşımın XRD şeması literatürdeki çalışmalarla büyük ölçüde uyuşmakta bu da bize %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 bileşiminde, rombohedral yapıda kristalin oluştuğunu göstermektedir. Bileşimin içeriği EDS analizi ile doğrulanmıştır, belirlenen stokiyometrik oranda alaşımın başarıyla sentezlendiği görülmüştür.

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te bileşimdeki yarı iletken alaşımının (2 no'lu) SEM görüntüleri 1 no'lu numuneden daha pürüzsüz bir tabakalı yapı göstermektedir. 1 no'lu numunede tabakaların üzerinde görülen ince tanecik kümeleri bu numunede görülmemiştir, tamamen tabakalı bir yapıya sahiptir. Daha yakından çekilmiş SEM görüntüsü (5000x) bu alaşımdaki tabakaların büyük oranda aynı yönde oluştuğunu göstermektedir, bu da 'yönlendirilmiş' kritical büyütme işleminin gerçekleştiğini bize kanıtlar. TG eğrisine bakıldığında 900°C'ye kadar toplam ağırlık düşüşünün %14 civarında yani 1 no'lu alaşım ile yaklaşık aynı olduğu ancak gerçekleşen reaksiyonların farklı sıcaklıklarda ortaya çıktığı görülmüştür. 1 no'lu numunenin DSC eğrisinden farklı olarak bu numunede 617,34°C'de pik yapan bir endotermik enerji değişimi meydana gelmiştir. Bunun fazla Te katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu numunede ağırlık azalması daha düşük sıcaklıkta (yaklaşık 765°C) başlamıştır. Ancak yaklaşık 400°C'ye kadar ağırlığında hemen hemen bir değişim gözlenmemiştir. Bu da bize %4 Te katkılı alaşımın düşük sıcaklık uygulamaları için kullanışlı bir malzeme olabileceğini gösterir. 2 no'lu numunenin DSC eğrisi incelendiğinde ise artan sıcaklıkla numunenin zamana göre toplam entalpi değişiminin daha az olduğu görülmüştür ve 1 no'lu numunenin DSC eğrisinden farklı olarak 419,94°C'de $\Delta H = 1,3364$ J/g olan bir pik görülmüştür. Bu sonuçlar bize Te

katkılı numunenin düşük sıcaklık uygulamaları için iyi bir malzeme olabileceğini ancak 400°C'den sonra yapısındaki reaksiyonlar nedeniyle sınırlı uygulamalara sahip olacağını göstermiştir. 2 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %4 mol Te] XRD analizi 44.6921:2θ açısında 2.02604 Angstrom değerinde %100'lük maksimum pik göstermektedir. Alaşımın XRD şeması Te katkısı içermeyen 1 no'lu numune ile benzerlik göstermekle beraber Te katkısının kristalografik yapıya bir miktar etkisi olduğu görülmektedir. Bu da termoelektrik ve yapısal özellikleri etkileyecektir. Fazla tellürün alaşımdaki varlığı EDS analizi ile de doğrulanmıştır, Te miktarı ilk numuneden fazla miktarda (ağ. 59,31) alaşımda bulunmaktadır.

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd bileşimindeki yarı iletken alaşım numunesinin (3 no'lu) SEM görüntülerine bakıldığında tabakalar arası kırılma ve ayrılmaların daha az olduğu görülmüştür ancak tabakaların yöneliminin daha az olduğu görülmektedir. TG eğrisine bakıldığında 3 no'lu alaşımın (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd) ağırlığında 450°C civarına kadar önemli bir ağırlık artışı meydana gelmemiştir. Yaklaşık 900°C'ye kadar toplam ağırlık artışı %9,045 olmuştur, bu değer ilk iki numuneden daha düşüktür. DTA eğrisinde Nd katkısına bağlı olarak 594,57°C'de $\Delta H = 27,5685$ J/g olan ekzotermik bir enerji çıkışı görülmüştür. Bu değişim Nd'un oksitlenme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. 3 no'lu numunenin DSC eğrisi incelendiğinde 1 no'lu numunenin DSC eğrisi ile benzerlik gösterdiği ancak yüksek sıcaklıklarda davranışlarının farklı olduğunu bize göstermektedir. Bu farklılık yüksek erime noktasına sahip Nd katkısının ısıl olarak daha kararlı alaşımların oluşmasına sebep olduğunu göstermektedir. 3 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,15 mol Nd] XRD analizi 44.5670:2θ açısında 2.03312 Angstrom değerinde %100'lük maksimum pik göstermektedir. Nd katkısının mekanik özellikler üzerine olduğu kadar termoelektriksel iletkenlik üzerine de etkisinin daha ayrıntılı incelenmesi gerektiği bu analizlerden ortaya çıkmaktadır. EDS analizine göre fazla Nd eklenmesinin alaşımın bileşiminde değişime neden olduğu görülmüştür.

%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te bileşimindeki yarı iletken alaşım numunesinin (4 no'lu) SEM görüntülerine bakıldığında tabakalı yapının oluşmasında Te katkısının etkisi olduğu görülmektedir. Tabakalı yapı üzerinde görülen heterojeniteler Nd elementinin varlığından kaynaklanmaktadır. TG eğrisine bakıldığında en fazla ağırlık artışının Te ve Nd katkılı olan bu numunede olduğu (toplam %20,161) görülmüştür. Yaklaşık 760°C'den sonra ağırlıkta azalmalar

görölmeye başlamıştır. 4 no'lu alaşımın (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %0,1 mol Nd + %4 mol Te) DSC eğrisi 2 no'lu (%75 mol Sb_2Te_3 + %25 Bi_2Te_3 + %4 mol Te) alaşımına benzer olarak 419,71°C'de pik vermiştir, ancak bu pikin entalpi değişimi daha fazladır ($\Delta H = 5,0827$ J/g). Bu analizlerden elde edilen sonuçlar, yüksek ağırlık ve enerji değişimleri nedeniyle Te ve Nd katkılarının birlikte kullanılmasında sınırlamalar getirmektedir. En iyi termoelektriksel verim ve mekanik özellik için alaşımın optimum bileşimi bulunmalıdır. 4 no'lu alaşımın [%75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 + %0.1 mol Nd + %4 mol Te] XRD analizi 44.4521:20 açısında 2.03642 Angstrom değerinde %100'lük maksimum pik göstermektedir. Te katkısının kristal yapı üzerindeki baskın etkisi görölmekle beraber, Nd elementine ait pikler de XRD şemasında görölmektedir. Bu da istenen bileşimde alaşımın sentezlendiğini bize gösterir. Nd katkısı EDS ile element dağılımında ağırlıkça %0,02 olarak ortaya çıkmıştır. Bu dağılım %4 mol Te içeren 2 no'lu numuneninki ile benzemekle beraber, Nd katılmasıyla alaşımdaki Sb oranının bir miktar azaldığı, Bi oranının ise bir miktar arttığı görölmüştür

Sonuç olarak kristal büyütme işlemiyle üretilmiş %75 mol Sb_2Te_3 + %25 mol Bi_2Te_3 bileşiminde yarı iletken alaşım kristallerinin enstrümental analiz yöntemleri ile incelemeleri, bu alaşımların yaklaşık 400°C'ye yapısal olarak kararlı olduklarını göstermiştir. Bu sıcaklıktan sonra oksidasyon ve daha yüksek sıcaklıklarda da erime gibi fiziksel ve kimyasal değişimler gözlenmektedir. %0,15 mol Nd katkısı yapılmış aynı bileşimdeki alaşımın ağırlık düşüşünün daha yüksek sıcaklıkta ortaya çıktığı termal analizlerinden saptanmıştır. Ancak Nd ve Te katkıları birlikte kullanıldığında sıcaklıkla malzemedeki ağırlık artışı daha fazla olmuştur. Alaşımların tümü tabakalı yapıda olup, katkı içeriğine göre mikro yapının bir miktar değiştiği görölmüştür. Nd'un üretilen termoelektrik malzemenin yapısal ve mekanik özelliklerini geliştirebileceği, termoelektrik ve mekanik özelliklere katkıda bulunabilecek üretim yöntemleri ve katkı maddeleri üzerine daha yoğun araştırmalar yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu yüksek lisans çalışmasında üretilen ve analizleri gerçekteştirilen alaşımlar, bundan sonra bu alanda yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, H.T., Luo, X.G., Wang, C.H., Xiong, Y.M., Li, S.Y. ve Chen, X.H., (2004). "Characterization of Nanocrystalline Bismuth Telluride (Bi_2Te_3) by a Hydrothermal Method", *Journal of Crystal Growth*, 265:558-562.
- [2] Hang, S.J., Lee, Y.S., Byeon, J.W. ve Chun, B.S., (2006). "Optimum Dopant Content of N-Type 95% Bi_2Te_3 + 5% Bi_2Se_3 Compounds Fabricated by Gas Atomization and Extrusion Process", *Journal of Alloys and Compounds*, 414:146-151.
- [3] Park, K., Seo, J.H., Cho, D.C., Choi, B.H. ve Lee, C.H., (2002). "Thermoelectric Properties of P-Type Te Doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Fabricated by Powder Extrusion", *Materials Science and Engineering*, B88:103-106.
- [4] Jiang, J., Chen, L., Yao, Q., Bai, S. ve Wang, Q., (2005). "Effect of Te_{14} Content on The Thermoelectric Properties of N-Type Bi-Te-Se Crystals Prepared by Zone Melting", *Materials Chemistry and Physics*, 92:39-42.
- [5] Kim, H.J., Lee, K.J., Kim, S.J. ve Han, M.K., (2010). "A Simple and Quick Chemical Synthesis of Nanostructured Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(5):1123-1127.
- [6] Yu, P.Y. ve Cardona, M., (1996). *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Third Edition, Springer Book Co., Berlin.
- [7] Yacobi, B.G., (2002). *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*, First Edition, Kluwer Academic Publishers, Secaucus.
- [8] Derun, E., (2005). Sb_2Te_3 ve Bi_2Te_3 İçerikli Bileşiklerin Termoelektrik, Yapısal ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] The University of Sheffield, Compound Semiconductors, www.chem.shef.ac.uk/chm131-2001/cha01tal/compoundsemiconductors.html, 17 Mayıs 2011.
- [10] The University of Sheffield, Elemental Semiconductor Properties, www.chem.shef.ac.uk/chm131-2001/cha01tal/elementproperties.html, 17 Mayıs 2011.

- [11] Oda, O., (2006). Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations, First Edition, World Scientific Publishing, Singapore.
- [12] Pişkin, M.B., (2006). Yarı İletken Alaşımlarının Elektrik, Termoelektrik, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Sanayii Uygulamaları, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Adachi, S., Capper, P. ve Kasap, S., (2009). Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, First Edition, John Wiley and Sons Ltd., Chippenham.
- [14] Rockett, A., (2008). The Materials Science of Semiconductors, First Edition, Springer Book Co., New York.
- [15] Images of Elements, Hi-Res Images of Chemical Elements, <http://images-of-elements.com/bismuth.php>, 30 Mayıs 2011.
- [16] Periodic Table, Main Element Page, <http://periodictable.com/Samples/034.13/index.s12.html>, 30 Mayıs 2011.
- [17] Wikipedia, Tellür, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Tell%C3%BCr>, 30 Mayıs 2011.
- [18] Wikipedia, Antimon, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Antimon>, 30 Mayıs 2011.
- [19] Wikipedia, Kadmiyum, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kadmiyum>, 30 Mayıs 2011.
- [20] Wikipedia, Neodymium, <http://en.wikipedia.org/wiki/Neodymium>, 30 Mayıs 2011
- [21] Kim, T.S., Kim, I.S., Kim, T.K., Hong, S.J. ve Chun, B.S., (2002). “Thermoelectric Properties of P-Type 25%Bi₂Te₃ + 75%Sb₂Te₃ Alloys Manufactured by Rapid Solidification and Hot Pressing”, B90:42-46.
- [22] Goldsmid, H.J., (2009). Introduction to Thermoelectricity, Springer Series in Materials Science Vol. 121, Springer Book Co., Berlin.
- [23] Lostak, P., Drasar, C., Krejцова, A., Benes, L., Dyck, J.S., Chen, W. ve Uher, C., (2001). “Preparation and Some Physical Properties of Tetradymite-Type Sb₂Te₃ Single Crystals Doped with CdS”, Journal of Crystal Growth, 222:565-573.
- [24] Deng, Y., Cui, C.W., Zhang, N.L., Ji, T.H., Yang, Q.L. ve Guo, L., (2006). “Bi₂Te₃-Te Nanocomposite Formed by Epitaxial Growth of Bi₂Te₃ Sheets on Te Rod”, Journal of Solid State Chemistry, 179:1575-1580.
- [25] Zhou, B., Zhao, Y., Pu, L. ve Zhu, J.J., (2006). “Microwave-Assisted Synthesis of Nanocrystalline Bi₂Te₃”, Materials Chemistry and Physics, 96:192-196.
- [26] Ökten, E., (2007). Mikrodenetleyicili Sıcaklık ve Hız Kontrollü Termoelektrik Yarıiletken Üretim Sistemi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [27] Manasreh, O., (2005). Semiconductor Heterojunctions and Nanostructures, First Edition, McGraw-Hill Book Co., Blacklick.
- [28] Ebling, D.G., Jacquot, A., Jagle, M., Böttner, H., Kühn, U. ve Kirste, L., (2007). “Structure and Thermoelectric Properties of Nanocomposite Bismuth Telluride

Prepared by Melt Spinning or by Partially Alloying with IV-VI Compounds”, *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 1(6):238-240.

- [29] Gogotsi, Y., (2006). *Nanomaterials Handbook*, First Edition, CRC Press Co., Boca Raton.
- [30] Koch, C.C., (2007). *Nanostructured Materials - Processing, Properties and Applications*, Second Edition, William Andrew Publishing, Norwich.
- [31] Gürmen, S. ve Ebin, B., (2008). “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1”, *Metalurji*, 1(150):31-38.
- [32] Gusev, A.I. ve Rempel, A.A., (2004). *Nanocrystalline Materials*, First Edition, Cambridge International Science Publishing, Chippenham.
- [33] Hyun, D.B., Oh, T.S., Hwang, J.S. ve Shim, J.D., (2001). “Effect of Excess Te Addition on The Thermoelectric Properties of The 20% Bi₂Te₃-80% Sb₂Te₃ Single Crystal and Hot-Pressed Alloy”, *Scripta Materialia*, 44:455-460.
- [34] Goncalves, L.M., Couto, C., Alpuim, P., Rowe, D.M. ve Correia, J.H., (2006). “Thermoelectric Microstructures of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ for a Self-Calibrated Micro-Pyrometer”, *Sensors and Actuators*, A130-131:346-351.
- [35] Fan, X.A., Yang, J.Y., Chen, R.G., Zhu, W. ve Bao, S.Q., (2006). “Phase Transformation and Thermoelectric Properties of P-Type (Bi₂Te₃)_{0.25}(Sb₂Te₃)_{0.75} Prepared by Mechanical Alloying and Hot Pressing”, *Materials Science and Engineering*, A438-440:190-193.
- [36] Rajasekar, K., Subbarayan, A. ve Sathyamoorthy, R., (2006). “AC And Dielectric Properties of Thermally Evaporated p-type (Sb₂Te₃)₇₀(Bi₂Te₃)₃₀ Thin Films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90:2515-2522.
- [37] Ni, H.L., Zhao, X.B., Zhu, T.J., Ji, X.H. ve Tu, J.P., (2005). “Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Based Nanocomposites”, *Journal of Alloys and Compounds*, 397:317-321.
- [38] Zakeri, M., Allahkarami, M., Kavei, Gh., Khanmohammadian, A. ve Rahimipour, M.R., (2009). “Synthesis of Nanocrystalline Bi₂Te₃ via Mechanical Alloying”, *Journal of Materials Processing Technology*, 209:96-101.
- [39] Christian, P. ve O’Brien, P., (2005). “A General Route to Nanostructured Bismuth Chalcogenides”, *Journal of Materials Chemistry*, 15:3021-3025.
- [40] Zheng, Y.Y., Zhu, T.J., Zhao, X.B., Tu, J.P. ve Cao, G.S., (2005). “Sonochemical Synthesis of Nanocrystalline Bi₂Te₃ Thermoelectric Compounds”, *Materials Letters*, 59:2886:2888.
- [41] Seo, J., Lee, C. ve Park, K., (1998). “Effect of Extrusion Temperature and Dopant on Thermoelectric Properties for Hot-Extruded P-Type Te-Doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and N-Type SbI₃-Doped Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}”, *Materials Science and Engineering*, B54:135-140.
- [42] Golia, S., Arora, M., Sharma, R.K. ve Rastogi, A.C., (2003). “Electrochemically Deposited Bismuth Telluride Thin Films”, *Current Applied Physics*, 3:195-197.

- [43] Su, T., Zhu, P., Ma, H., Ren, G., Guo, J., Imai, Y. ve Jia, X., (2006). “Electrical Transport and Thermoelectric Properties of PbTe Doped with Sb₂Te₃ Prepared by High-Pressure and High-Temperature”, Journal of Alloys and Compounds, 422:328-331.
- [44] Werheit, H., (2006). “Thermoelectric Properties of Boron-Rich Solids and Their Possibilities of Technical Application”, 25th International Conference on Thermoelectrics, 6-10 August 2006, Vienna.
- [45] Orta Doğu Teknik Üniversitesi, X-Işını Kırınım Cihazı, <http://www.centallab.metu.edu.tr/?q=node/61>, 19 Mayıs 2011.
- [46] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, XRD Nedir?, www.taek.gov.tr/component/content/article/130-malzeme-teknolojisi/482-xrd-nedir-x-isini-kirinimi-nedir.html, 19 Mayıs 2011.
- [47] Gazi Üniversitesi, Metal Oksalat Hidratları, w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/metaloksalat.pdf, 19 Mayıs 2011.
- [48] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, DSC Eğrileri Ne Hakkında Bilgi Verir?, www.taek.gov.tr/component/content/article/130-malzeme-teknolojisi/488-dsc-egrileri-ne-hakkinda-bilgi-verir.html, 19 Mayıs 2011.
- [49] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Nasıl Çalışır?, www.taek.gov.tr/component/content/article/130-malzeme-teknolojisi/486-taramali-elektron-mikroskopu-sem-nasil-calisir-.html, 19 Mayıs 2011.
- [50] School of Dental Medicine, SEM-EDS, www.sdm.buffalo.edu/scic/sem-eds.html, 19 Mayıs 2011.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu TEKİN
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.07.1986 / Edirne
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : chmengnr@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Edirne Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 -	Kansuk Laboratuvarı A.Ş.	Kalite Güvence Personeli