

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YARIİLETKEN TERMoeLEKTRİK
MALZEMELERİN VE JENERATÖRLERİN
YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ÜRETİLMESİ
VE GELİŞTİRİLMESİ

Mücahit Abdullah SARI

Temmuz, 2018

İZMİR

YARIİLETKEN TERMoeLEKTRİK MALZEMELERİN VE JENERATÖRLERİN YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ÜRETİLMESİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

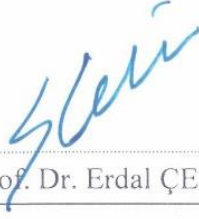
Mücahit Abdullah SARI

Temmuz, 2018

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MÜCAHİT ABDULLAH SARI tarafından PROF. DR. ERDAL ÇELİK yönetiminde hazırlanan “YARIİLETKEN TERMOELEKTRİK MALZEMELERİN VE JENERATÖRLERİN YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ÜRETİLMESİ VE GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Erdal ÇELİK

Yönetici



Prof. Dr. Adem DEMİR

Jüri Üyesi



Dr. Öğr. Üyesi M. Feruk Ebeğlyrı

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Latif SALUM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Her konuda beni destekleyen ve cesaretlendiren, yüksek lisans derecemi elde etmemde ve akademik başarıyı sağlamamda yardımcı olan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini paylaşan ve kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı değerini asla unutmayacağım saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Erdal ÇELİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca bir an olsun yardımlarını esirgemeyen ve her evresinde bana destek olan dostlarım Mehmet ÖZLER, Çağlar ÖZER, Enes KILINÇ, Sabah AYDOĞDU, Muhammed GÜMÜŞKALE ve Erman DEMİRCİLİOĞLU'na teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Bu çalışma boyunca destek ve imkanlarını esirgemeyen EMUM (Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi) kurumu ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü durumda beni destekleyen, teknik bilgilerini esirgemeyen ve her zaman arkamda duran abilerim Servet SARI ve Aydın SARI'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışma TÜBİTAK(Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından 115M579 numaralı proje altında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mücahit Abdulah SARI

YARIİLETKEN TERMoeLEKTRİK MALZEMELERİN VE JENERATÖRLERİN YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ÜRETİLMESİ VE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Termoelektrik kelimesi, yapı itibarıyla sıcaklık ve elektrik kelimelerinin bileşiminden oluşan, ortamdaki sıcaklık farkı ile çalışan ve bu çalışma sonucunda elektrik üretebilen yarıiletken malzemelerin genel ismidir. Yapılan bu çalışmanın hedefi, yüksek sıcaklıklarda da çalışabilen yarıiletken termoelektrik malzemelerin ve termoelektrik jeneratörlerin yenilikçi yaklaşımlarla üretilmesi, geliştirilmesi ve otomobil egzoz sistemine uygulanmasıdır. Bu çalışmada, otomobillerin motorlarından güç alarak çalışan ve aküyü şarj eden şarj dinamosu yerine, otomobilin egzoz sistemine yerleştirilecek termoelektrik jeneratörle elektrik üreterek aküyü şarj etmek ve dolayısı ile motor verimini artırarak yakıt tüketiminin azaltılmasını sağlayacak olan malzemelerin üretilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, termoelektrik jeneratör üretiminde kullanılacak seramik esaslı p- ve n- tipi termoelektrik yarıiletken malzemeler sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. P- tipi tozların üretimi için kalsiyum kobalt oksite gümüş ile birlikte ilk defa nadir toprak elementleri (Lantan ve Europyum) katkılanmıştır. Diğer yandan n-tipi malzemelerin üretimi için çinko oksite alüminyum ve germanyum katkılanarak çinko alüminyum germanyum oksit tozları sentezlenmiştir. Belirtilen malzemelerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi(FTIR), Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz(DTA-TG), X-Işını Difraksiyonu(XRD) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi(XPS) analizleri gerçekleştirilmiş ve yorumlanmıştır. Üretilen yarıiletken seramik malzemelerin termoelektrik jeneratör üretiminde verimli olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termoelektrik, yarıiletken malzemeler, termoelektrik jeneratör, sol-jel, elektrik üretimi, nadir toprak elementleri

PRODUCTION AND DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTING THERMOELECTRIC MATERIALS AND GENERATORS WITH INNOVATIVE APPROACHES

ABSTRACT

Thermoelectric word is the general name of the semiconducting materials which are composed of the composition of temperature and electric words in structure and which can work with the temperature difference in the environment and produce electricity as a result of this work. The aim of this work, production and development of semiconducting thermoelectric materials and generators with innovative approaches. In this study, it is aimed to reduce the fuel consumption by charging the battery by generating electricity by using the thermoelectric generator which will be placed in the exhaust system of the automobile instead of the charging dynamo. In this context, ceramic based p- and n- type thermoelectric semiconducting materials which are used in the production of thermoelectric generators were produced by sol-gel method. For the production of p- type powders, rare earth elements (Lanthanum and Europium) were added to calcium cobalt oxide for the first time together with silver. On the other hand, zinc aluminum germanium oxide powders were synthesized by adding aluminum and germanium to zinc oxide for the production of n- type materials. Fourier Transform Infrared(FTIR), Differential Thermal Analysis-Termogravimetry(DTA-TG), X-Ray Diffraction(XRD) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) analyzes of the specified materials were performed and interpreted. It has been determined that the produced semiconducting ceramic materials can be used efficiently in the production of thermoelectric generators.

Keywords: Thermoelectric, semiconducting materials, thermoelectric generator, sol-gel, electricity generation, rare earth elements

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x

BÖLÜM BİR-GİRİŞ..... 1

1.1 Genel	1
1.2 Tez Düzeni	6

BÖLÜM İKİ-TEORİK ALTYAPI..... 7

2.1 Sol-Jel Metodu	7
2.1.1 Sol Hazırlama	8
2.1.2 Jelleşme.....	9
2.1.3 Kurutma	9
2.1.4 Isıl işlem.....	10
2.1.5 Sinterleme	10
2.2 Termoelektrik	10
2.2.1 Termoelektrik Malzemeler	11
2.2.1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	12
2.2.1.2 ZnO	13

BÖLÜM ÜÇ-DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 15

3.1 Malzeme ve Ekipmanlar.....	15
3.2 Solüsyon Hazırlanması.....	17
3.2.1 P- tipi Yarı İletken Üretimi.....	17
3.2.1 N-tipi Yarı İletken Üretimi	18
3.3 Seramik Tozların Elde Edilmesi.....	20
3.4 Malzeme Karakterizasyonu	20

3.4.1 Çözelti Karakterizasyonu.....	21
3.4.1.1 pH Ölçümleri	21
3.4.1.2 Bulanıklık Ölçümleri	22
3.4.2 Proses Optimizasyonu	22
3.4.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	23
3.4.4 Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz (DTA-TG)....	23
3.4.5 X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	24
3.4.6 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	24
3.4.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	24
3.5 Termoelektrik Ölçümler.....	25
3.5.1 Seebeck Katsayısı.....	25
3.5.2 Termoelektrik Performans.....	25
BÖLÜM DÖRT-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	26
4.1 DTA/TG Analizi Sonuçları	26
4.1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler.....	26
4.1.2 ZnO Bazlı Malzemeler	31
4.2 FTIR Analizi Sonuçları	34
4.2.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler.....	34
4.2.1 ZnO Bazlı Malzemeler	38
4.3 XRD Analiz Sonuçları.....	41
4.3.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler.....	41
4.3.2 ZnO Bazlı Malzemeler	43
4.4 XPS Analiz Sonuçları.....	45
4.4.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler.....	45
4.4.2 ZnO Bazlı Malzemeler	51
4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu.....	54
4.6 Termoelektrik Ölçümler.....	55
4.6.1 Seebeck Katsayısı.....	55
4.6.2 Termoelektrik Performans.....	56
BÖLÜM BEŞ-SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMALAR.....	57

5.1 Sonuçlar.....	57
5.2 Gelecek alışmalar.....	59
KAYNAKLAR	60



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin kristal yapısı.....	13
Şekil 3.1 P- tipi yarıiletken malzemenin solüsyon hazırlama akış şeması.....	18
Şekil 3.2 N-tipi yarıiletken malzeme için solüsyon hazırlama işleminin akış şeması	19
Şekil 4.1 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu	27
Şekil 4.2 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu	28
Şekil 4.3 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu	28
Şekil 4.4 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu	29
Şekil 4.5 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu	29
Şekil 4.6 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu	30
Şekil 4.7 $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu.....	32
Şekil 4.8 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,04}\text{O}$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu.....	32
Şekil 4.9 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu.....	33
Şekil 4.10 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu.....	35
Şekil 4.11 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu.....	36
Şekil 4.12 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu.....	36
Şekil 4.13 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu	37
Şekil 4.14 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu	37
Şekil 4.15 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu	38
Şekil 4.16 $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu	39
Şekil 4.17 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,04}\text{O}$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu	40
Şekil 4.18 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu	40

Şekil 4.19 Saf ve Ag katkılı $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,05$ ve $0,3$) malzemesinin XRD sonuçları	42
Şekil 4.20 A1, B1 ve C1 kodlu seramik malzemelerin XRD sonuçları	42
Şekil 4.21 A2, B2 ve C2 kodlu seramik malzemelerin XRD sonuçları	43
Şekil 4.22 Saf ve Al katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ($x = 0$ ve $0,02$) malzemesinin XRD sonuçları	44
Şekil 4.23 A3, B3 ve C3 kodlu malzemelerin XRD sonuçları	45
Şekil 4.24 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu	46
Şekil 4.25 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu	47
Şekil 4.26 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu	47
Şekil 4.27 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu	48
Şekil 4.28 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu	48
Şekil 4.29 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu	49
Şekil 4.30 $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesine ait XPS sonucu	52
Şekil 4.31 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,04}\text{O}$ malzemesine ait XPS sonucu	52
Şekil 4.32 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesine ait XPS sonucu	52
Şekil 4.33 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ (a), $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ (b) ve $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}$ (c) malzemelerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	55
Şekil 4.34 Termoelektrik jeneratör tasarımı	56

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Çalışma kapsamında sentezlenen p- ve n-tipi tozların kompozisyonları.....	2
Tablo 3.1 P- tipi yarı iletken toz üretiminde kullanılan malzemeler.....	16
Tablo 3.2 N- tipi yarı iletken tozların üretiminde kullanılan malzemeler.....	16
Tablo 3.3 Hazırlanan solüsyonların pH değerleri	21
Tablo 3.4 Hazırlanan solüsyonların bulanıklık değerleri.....	22
Tablo 4.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı seramik malzemelerin ısıtma işlem rejimi	30
Tablo 4.2 ZnO bazlı seramik malzemelerin ısıtma işlem rejimi	33
Tablo 4.3 A1 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri.....	49
Tablo 4.4 B1 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri	50
Tablo 4.5 C1 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri	50
Tablo 4.6 A2 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri.....	50
Tablo 4.7 B2 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri	51
Tablo 4.8 C2 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri	51
Tablo 4.9 A3 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri.....	53
Tablo 4.10 B3 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri	54
Tablo 4.11 C3 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri	54
Tablo 4.12 Üretilen katı numunelerin Seebeck katsayıları.....	55
Tablo 4.13 Üretilen katı numunelerin ZT değerleri.....	56

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Genel

Termoelektrik jeneratörler otomobil egzozları, fabrika bacaları ve bunlar gibi kaynaklardan atılan atık ısınn geri kazanımı ile elektrik enerjisi üretebilen yenilenebilir enerji kaynakları olarak isimlendirilebilirler. Bu cihazlar Seebeck etkisi ile ısı enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler(Dikwa, 2014). Bu projede, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilecek termoelektrik jeneratör ihtiyacından yola çıkılarak yenilikçi yaklaşımlarla ZT değeri; bir diğer deyişle elektrik üretim performansı yüksek p- ve n- tipi termoelektrik seramik yarıiletken malzemelerin araştırılması, bu malzemelerden çıkış voltajı ve gücü yüksek yeni termoelektrik jeneratörlerin üretilmesi ve otomobil egzoz sistemine uygulanması amaçlanmıştır.

Termoelektrik malzemeler iki temel alanda kullanılırlar. Bunlardan birincisi soğutucu sistemlerdir ve genelde bilgisayarlarda işlemci soğutucusu olarak kullanılırlar. Bir diğer kullanım alanı ise sıcaklıktan faydalanarak elektrik üretimidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sıcaklık etkisi ile elektrik üretimine odaklanmışlardır. Termoelektrik jeneratör uygulamalarında yapılan geliştirmeler, atık ısınn elektrik enerjisine dönüştürülmesi yönünde süregelmiştir. Atık ısınn elektrik enerjisine dönüştürülmesi hususunda kullanılabilecek alanlara örnek olarak endüstriyel fırınlar, katı atık fırınları, motorsiklet ve otomobil egzoz sistemleri ve jeotermal kaynaklar verilebilir. Gelecekte yapılabilecek çalışmaların en önemlilerinden biri ise cep telefonu ve dizüstü bilgisayarların bataryalarının termoelektrik jeneratörler ile doldurulabilmesidir.

Termoelektrik jeneratör üretiminde kullanılacak seramik esaslı p- ve n- tipi termoelektrik yarıiletken malzemeler düşük sıcaklıklarda sol-jel üretim prosesi kullanılarak sentezlenmiştir. P- tipi tozların üretimi için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'e gümüş(Ag) ile birlikte ilk defa nadir toprak elementlerinden olan Lantan(La) ve Europyum(Eu)

elementleri katkılanmıştır. N- tipi malzemelerin üretimi için ise ZnO'e alüminyum(Al) ile birlikte germanyum(Ge) elementleri katkılanarak ZnAlGeO tozları sentezlenmiştir.

Üretilen tozların detaylı malzeme karakterizasyonları EMUM (Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi) laboratuvarlarında tamamlanmıştır. Üretilmesi hedeflenen yapıların elde edilebilmesi için en uygun ısı işlem şartlarının belirlenmesinde aşağıda belirtilen analizler uygulanmıştır. Bu kapsamda üretilen kserojel tozlarda reaksiyon tiplerinin ve hangi sıcaklıkta bu reaksiyonların oluşacağını belirlenmesi ve buna bağlı olarak uygun ısı işlem rejiminin oluşturulması amacıyla Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetre (DTA/TG) analizleri yapılmıştır. Proses optimizasyonu çerçevesinde artan sıcaklıklara bağlı olarak çözültiden nihai seramik yapıya geçişte bağ yapılarının nasıl değiştiğinin belirlenebilmesi için Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1.1 Çalışma kapsamında sentezlenen p- ve n-tipi tozların kompozisyonları

P-tipi Kompozisyonlar	N-tipi Kompozisyonlar
$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,04}\text{O}$
$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$
$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	
$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	

Üretilen yarıiletken termoelektrik seramik tozların yapısal ve mikro yapısal özelliklerinin tespit edilmesinde X-ışınları Difraksiyonu (XRD) analiz yöntemi kullanılmıştır. Difraksiyon paternlerinin incelenmesi ve bileşiminin belirli standart paternler ile karşılaştırılması sonucu mevcut fazlar tespit edilmiş ve malzemenin kristal yapısı ortaya çıkarılmıştır. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) cihazı atomların yapmış oldukları bağların, katkıların etkisinin ve varsa yabancı

elementlerin (karbon, vb.) ve elementel kompozisyonun belirlenmesinde kullanılmıştır.

Standart bir termoelektrik jeneratör iki parçadan oluşur. Bunlar birbirine bağlı p- ve n- tipi yarı iletken termoelektrik parçalardır. Bu parçalar birbirlerine elektriksel olarak seri, termal olarak ise paralel bağlıdırlar. Pratikte, elde etmek istenilen elektrik enerjisini alabilmek için onlarca ya da yüzlerce p- ve n- tipi termoelektrik çiftlere ihtiyaç duyulabilir. Bu durumda, en önemli olan şey yüksek sıcaklıkta dayanıklı ve yüksek performans veren iyi bir malzemeyi bulabilmektir.

Elde edilen p- ve n- tipi tozlara öncelikle mekanik pres yöntemi ile ön şekil verilmiş, daha sonra malzemeler sıcaklık ve basınç altında Sıcak Eşbasıncılı Presleme(HIP) cihazı ile yoğun bulk numuneler üretilmiştir.

Termoelektrik özellik gösteren malzemeler içerisinde oksit malzemeler bu amaç için tartışmasız en iyi adaylardır. Bunun başlıca sebeplerinden biri toksik madde içermiyor olmalarıdır. Bunun yanı sıra daha hafif ve ucuz olmaları da ön plana çıkarılabilir.

Cai ve arkadaşları (2003) sol-jel üretim yöntemini kullanarak çinko oksit (ZnO) tozlarına alümina oksit (Al_2O_3) tozları eklemişler ve sıcak presleme işlemleri ile termoelektrik özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Çalışmaları sonucunda, Al_2O_3 eklenmiş numunelerin saf ZnO'ye göre çok daha yüksek performans gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Wang ve arkadaşları (2008) polikristal $Ca_{3-x}Ag_xCo_4O_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) numuneleri katı hal reaksiyon üretim yöntemini kullanarak üretmişler ve 300 K sıcaklıktan 1000 K sıcaklığına kadar termoelektrik özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda, Ca^{2+} yerini Ag^+ aldıkça elektriksel direncin düştüğü ve aynı zamanda termoelektrik gücün yükseldiği gözlemlenmiştir. Malzeme içeriğinde gümüş miktarı arttıkça termal iletkenliğin azaldığı da gözlemlenmiştir. Kalsiyum (Ca) yerini

gümüşe (Ag) bıraktıkça termoelektrik performansın önemli oranda arttığı bu çalışmada tespit edilmiştir.

Dikwa ve arkadaşları (2014) p-tipi termoelektrik malzeme olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; n-tipi termoelektrik malzeme olarak $\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{MnO}_3$ kullanarak bir termoelektrik jeneratör tasarlamışlar ve bu numuneleri 1, 3 ve 7 günlük periyotlarla 850 °C sıcaklıkta tavlamışlardır. Çalışma sonucunda termoelektrik performans yükselmesinin yanısıra termal ve mekanik kararlılığın da yükseldiği tespit edilmiştir.

Choi ve arkadaşları (2011) p- tipi olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n- tipi olarak $(\text{ZnO})_7\text{In}_2\text{O}_3$ seramik bazlı oksit malzemeler içeren pratik bir termoelektrik modül üretmişlerdir. Ürettikleri termoelektrik jeneratörün verimini, sıcaklık koşullarını ve modülü oluşturan p-n tipi malzeme çiftlerinin sayısını değiştirerek artırmaya çalışmışlar ve nispeten başarılı olmuşlardır. Çalışmaları sonucunda 1100 K sıcaklıkta p- tipi ve n- tipi modül ayaklarının ZT değerlerini sırasıyla $0,55 \times 10^{-4}$ ve $1,35 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bulmuşlardır.

Wang ve arkadaşları (2009) soğuk pres yöntemi ile gümüş (Ag) ilave edilmiş $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oksit seramik malzeme üretmişler ve bu numunelerin termoelektrik özellikleri üzerinde oda sıcaklığından 1000 K sıcaklığa kadar çalışmış ve karşılaştırma yapmışlardır. Çalışma sonucunda Ag ilavesinin elektriksel direnci düşürdüğü ve termoelektrik performansı yükselttiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak $\text{Ca}_{2,7}\text{Ag}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ -10 kompozit malzemenin termoelektrik performansının oldukça iyi ve buna bağlı olarak ZT değerinin, bir diğer deyişle elektriksel verimin, 1000 K sıcaklıkta 0,5 düzeylerine ulaştığını tespit etmişlerdir.

Tang ve arkadaşları (2010) sol-jel üretim yöntemini kullanarak $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ sitokiyometri oranında malzeme üretmişler ve sistematik bir çalışma yaparak lütesyum (Lu) elementini numuneye katkılayarak termoelektrik özellikler üzerinde çalışmışlardır. Çalışmaları sonucunda, 335 K sıcaklıkta $\text{Ca}_{2,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oksit malzemenin verimini, bi diğer deyişle ZT değerini 0.032 bulurken; $\text{Ca}_{2,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oksit malzemenin verimini 0,0007 bulmuşlardır.

Zhang ve arkadaşları (2011) gümüş (Ag) katkılanmış polikristal $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0-0,05$) oksit örnekleri hazırlamış ve Ag katkısı ile mikroyapı, faz bileşimi ve yüksek sıcaklıklarda ki termoelektrik performansı geliştirme amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Üzerinde çalıştıkları örnekler arasından 973 K sıcaklıkta $\text{Ca}_{2,97}\text{Ag}_{0,03}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oksit malzemede en yüksek verimi elde etmişlerdir ($ZT = 0,23$).

Katı hal reaksiyonları üretim yöntemini kullanarak $\text{Ca}_{2,9}\text{Ln}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho},$ and Er) ve $\text{Ca}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0, 0,1, 0,2$ and $0,3$) tabakalı oksit malzemesi üreten Nong ve arkadaşları(2011) üretmiş oldukları malzemelere sıcak presleme işlemi uygulamışlardır. Sonuç olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine lutesyum katkısıyla termoelektrik özelliklerin etkin bir şekilde geliştirildiğini gözlemlemişlerdir.

Han ve arkadaşları(2011) kendiliğinden tutuşma metodu ve sinterleme tekniklerini birlikte kullanarak p- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ag}_x\text{O}_9$ ve n- tipi $\text{Ca}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_3$ oksit termoelektrik özellik gösteren yarı iletken malzemeleri üretmişlerdir. Ürettikleri malzemelere gümüş ve samaryum katkılarının malzemelerin termoelektrik özelliklerinde bir değişiklik yapıp yapmadığını değerlendirmişlerdir. Çalışmaları sonucunda ise 973 K sıcaklıkta ZT değerini bir diğer deyişle termoelektrik performansı p- tipi malzeme olarak seçtikleri $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{Ag}_{0,2}\text{O}_9$ seramik malzemede 0,20 bulurlarken n- tipi malzeme olarak tercih ettikleri $\text{Ca}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{MnO}_3$ seramik malzemede 0,15 bulmuşlardır.

Yapılan araştırmalar sonucunda, yüksek sıcaklıklarda verimli çalışma etkileri gösterdikleri için, p-tipi malzeme olarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi malzeme olarak ZnO oksit malzemelerinin üretilmesine karar verildi. Ancak, bu malzemeler geleneksel termoelektrik malzemeler (Bi_2Te_3 , PbTe vb.) kadar performans sergileyemedikleri bilindiği için, verimi artırmak adına Ag ve nadir toprak elementleri malzemelere katkılanmıştı. Bu çalışmada, yeni ve gelecek vadeden $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO yarıiletken termoelektrik oksit malzemelerin araştırılması, sentezlenmesi ve karakterizasyon işlemlerine odaklanılmıştır.

1.2 Tez Düzeni

Bu tez beş bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde üretilen malzeme ile ilgili genel bilgilerden, çalışmanın amacından, daha önce yapılmış olan çalışmalardan ve bu çalışmalara paralel alternatif teknik ve bileşenlerin üretilebilirliğinden bahsedilmiştir. İkinci bölümde, termoelektrik malzemeler ve üretim yöntemi hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde, yapılan deneysel çalışmalar ve üretim aşamaları hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde, yapılmış olan tüm deneylerin sonuçları değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Beşinci bölümde ise yapılan bu çalışmanın sonucunda elde edilen bilgiler ve sonuçlar özetle açıklanarak gelecekte yapılabilecek çalışmalardan bahsedilmiştir.

BÖLÜM İKİ

TEORİK ALTYAPI

2.1 Sol-Jel Metodu

Yumuşak kimya olarak da isimlendirilmiş olan sol-jel üretim metodu, bir sol ve ya jel fazını ara kademe olarak kullanarak diğer üretim metotlarından daha düşük sıcaklıklarda sıvı bir karışımdan katı bir malzeme elde etme esasına dayandırılabilir (Toygun, Köneçoğlu ve Kalpaklı, 2013).

Sol-jel üretim yöntemi; metal alkoksitler veya metal tuzları ile birlikte su veya alkol içeren çözeltiler ile hazırlanan kimyasal bir yöntemdir. Sol – jel üretim yöntemi en kolay seramik üretim yöntemlerinden biri olup, kelime anlamı itibariyle solüsyon ve jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntem seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosestir. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleştirilebildiği tüm sistemleri kapsamaktadır. Jel aşamasında madde, katı faz ile sıvı faz arasında ve ikisinin karışımı olan bir geçiş fazındadır.

Sol-jel üretim yönteminin önemli yönlerinden biri; kimyasal reaksiyonların kinetik kontrolü ile maddelerin içyapısına etki etmesidir. Sol-jel üretim yönteminin bu etkisi ile yeni maddeler üretmek; por morfolojisini, moleküler yapıyı değiştirmek; yüksek sıcaklık ve reaksiyonlarından kaçınmak mümkündür. Böylece maddelerin esas özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu doğrultuda tez kapsamında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO yarıiletken tozların sol - jel tekniği ile üretimi ve üretilen tozların yapısal, elektronik ve termoelektrik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Sol-jel üretim yönteminin diğer üretim yöntemlerine kıyasla birçok avantajı vardır. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir:

- Diğer yöntemlere göre daha ucuzdur.
- Farklı bileşenlerde seramik malzemeler yüksek saflıkta elde edilebilir.
- Sol-jel üretim yönteminin uygulama alanları oldukça geniştir.

- Atomik yapı rahatlıkla elde edilebilir.
- Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar diğer yöntemlere göre daha kolay kontrol edilebilir.
- Daha düşük sıcaklıklarda üretim yapılabilir.

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında çok iyi uygulanabilen bir metot olmasının yanı sıra son zamanlarda büyük ölçekli üretimlerde de kullanılmaya başlanmıştır (Pierre, 1998). Sol-jel üretim yönteminin tek dezavantajı, bazı başlatıcı malzemelerin çok pahalı olmasıdır. Bu üretim yöntemi genelde 5 aşamadan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla aşağıda belirtilmiştir:

1. Sol veya solüsyon hazırlama
2. Jelleşme
3. Kurutma
4. Isıl işlem veya oksidasyon
5. Sinterleme

2.1.1 Sol Hazırlama

Sol tanım olarak, bir sıvının içerisinde katı parçacıkların kararlı bir biçimde asılı kalmış olmalarıdır. Bu çalışmada sol-jel proseslerinde metal nitrat tuzları kullanılmıştır. Nitrat tuzları saf su içerisinde rahatlıkla çözünebilir ve bu sebeple çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Son olarak jelleşme aşamasını hızlandırmak maksatı ile katalizör madde olarak hazırlanan solüsyonun içerisine sitrik asit ilave edilmiştir. Hazırlanan solüsyon tamamen çözüldükten sonra katalizör ilavesi yapılır. Katalizör ilavesinin ardından elde edilen süspansiyon sol olarak adlandırılabilir.

Sol hazırlama aşaması sol-jel üretim yönteminin ilk ve en önemli aşamasıdır.

2.1.2 Jelleşme

Jelleşme, sol veya solüsyonun jel haline dönüştürülmesi işlemleri olarak tanımlanabilir. Jelleşme, bir sol veya çözeltinin bir jele dönüştüğü bir işlemdir. 3 boyutlu katı ağ oluşturacak şekilde sol parçacıklar veya çözelti molekülleri arasındaki bağlantıların kurulmasından oluşur. Jelleşme, polimerizasyon reaksiyonları (E) kritik bir değere ulaştığında gerçekleşir. Bu hassas ve kritik aşamada, moleküler boyutta karşılaştırıldığında sonsuz bir polimer ağı ilk kez oluşmaya başladığında jel aşamasına geçiş gerçekleşmiş olur. Pratik olarak, bu noktada polimerik kondenzasyonlar sonucu oluşan ürün, viskoz bir sıvıdan ani olarak elastik özelliklere sahip bir malzemeye dönüşmektedir(Erol, 2009).

2.1.3 Kurutma

Kurutma, katı bir ağ ve sıvı matrisinden oluşan jelin tersinmez (geri çevrilemez) dönüşümüdür. Kurutma mekanizması genel olarak 4 parametreyle özetlenebilir.

- 1) Buharlaşma aşamasında, jeldeki gözeneklerin çıkışında bir sıvı-gaz fazı arasında jelleşme merkezine doğru bir bariyer(menisküs) oluşturur.
- 2) Bu durum jelleşme aşamasında, jelleşme merkezi üzerinde eksenel bir sıkıştırma ile dengelenen hidrostatik bir gerginlik oluşturur.
- 3) Oluşan bu son gerginlik jelin katılaşma merkezine doğru büzülmesini sağlar.
- 4) Büzülme sonucunda, jel gözeneklerinin çıkışında menisküs tabakasına daha fazla sıvı verilir, verilen sıvı buharlaşır ve reaksiyonlar bu şekilde zincirleme olarak devam eder (Pierre, 1998).

Jelleşmeden sonraki aşamada, kurutma işlemleri aynı zamanda üretilen malzemenin solüsyonun hazırlandığı kaptan bertaraf edilmesini kolaylaştırır.

2.1.4 Isıl işlem

Jelleşme reaksiyonları sonucunda elde edilen ürün kurutulduktan sonraki aşamada istenilen fazın elde edilebilmesi suretiyle malzeme belirlenen ısıtılma sıcaklıklarına çıkarılıp belirli bir süre bekletilerek ve kontrollü soğutulması sağlanılarak nihai ürün elde edilir. Bu aşamadan sonra toz malzeme tam anlamı ile üretilmiş olur.

2.1.5 Sinterleme

Gözenekliliğin özgül yüzey alanının evrimleşmesi ismen sinterleme olarak tanımlanır. Daha düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olan malzemeler, belirli bir sıcaklık ve basınçta daha kararlı olduklarından, spesifik yüzey alanlarının azaltılması için, iki tip işlem bulunmaktadır.

1. Gözeneklerin şeklini değiştirerek değil, hacimlerini değiştirerek.
2. Gözenekleri ortadan kaldırarak.

Sonuç olarak yoğun malzemeler ancak sinterleme işleminden sonra elde edilebilir. Sinterleme işlemlerinin ardından sıcak eşyönlü presleme veya soğuk eşyönlü presleme işlemleri ile toz malzemeler birer termoelektrik jeneratör modülü haline getirilebilir.

2.2 Termoelektrik

Termoelektrik, sıcaklık ve elektrik arasındaki etkileşimi açıklar. Peltier etkisi, Seebeck etkisi veya Thomson etkisinde kullanılır(Ihns, 2013). Bu tezde, Seebeck etkisi incelenecektir. Tezin bu bölümünde termoelektrik malzemelerin verimi ele alınmıştır. Bu nedenle, termoelektrik verim hakkında daha fazla bilgi aşağıdaki bölümde verilecektir.

N- tipi veya p- tipi bir materyalin bir ucu ısıtılırken, diğer sahadaki sıcaklık daha düşük bir sıcaklıkta tutulur. Başlangıçta malzeme, ek ısı enerjisi ve belirli elektrik

alan değerlerine sahip bir sisteme tabi tutulur. Taşıyıcılar (n- tipi veya p-tipi bir malzeme olmasına bağlı olarak elektronlar veya boşluklar), sıcak olan bölgeden soğuk tarafa doğru hareket ederler, çünkü sıcak bölgede olan elektronlar soğuk taraftakilerden daha büyük bir hareket enerjisine sahiptirler(Ihns, 2013). Bir noktada, potansiyel fark, bir dengeleme akımı oluşturarak bu akımla birlikte soğuktaki elektronların bolluğuna karşı çalışmak üzere "soğuk" elektronları sıcak tarafa geri çeker.

Termoelektrik modüller atık ısıyı bir sıcaklık gradyanından elektrik enerjisine dönüştürebilirler. Bu fenomen 1821'de ortaya çıkmış ve Seebeck etkisi olarak adlandırılmıştır. Bu fenomenin ters karşılığı 1834 yılında Peltier tarafından bulunmuştur. 1911'de Altenkirch, günümüzde "Z" olarak bilinen termoelektrik verimliliği veya termoelektrik değeri kazandırmıştır. “Termoelektrik verim, en çok kullanılan termoelektrik verimlilik formunu veren mutlak sıcaklık(T) ile çarpılarak, boyutsuz bir değer olarak da bilinen ZT” ile boyutsuzlaştırılabilir(Elsheikh ve diğerleri, 2014).

Bu formülde

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{K} T \quad (2.1)$$

α Seebeck katsayısı, σ elektriksel iletkenlik ve K termal iletkenliktir. Bu üç parametre α , σ ve K, bant yapısının, taşıyıcı yoğunluğunun ve diğer birçok faktörün bir fonksiyonu olarak birbirlerini etkilemektedir(Elsheikh ve diğerleri, 2014).

2.2.1 Termoelektrik Malzemeler

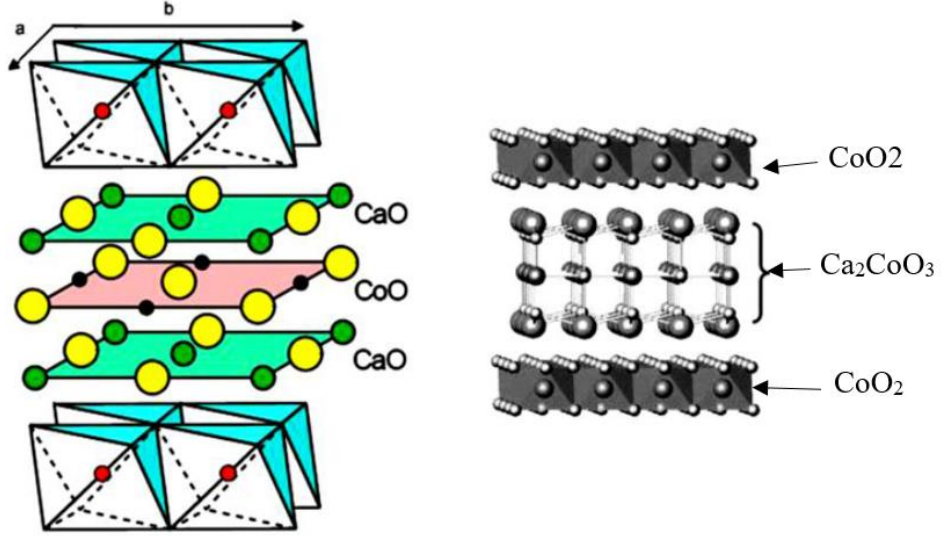
Termoelektrik malzemeler sıcaklık etkisi ile elektrik üreten malzemelerdir. Bu malzemeler aynı zamanda tersinir reaksiyon gösterebilirler. Bir diğer deyişle elektrik etkisi ile ısınabilir ve soğuyabilirler. Termoelektrik malzemeler, fabrika bacaları, otomobil egzoz sistemleri gibi birçok yerde kullanılabilirler.

Termoelektrik malzelerde verim ve performans ZT değeri ile ölçülür. Termoelektrik özelliklerin birbirine bağılılığı ZT'nin geliştirme çabalarını çok zorlaştırır. Termoelektrik özelliklerin optimize edilmesine yönelik en iyi yaklaşımlar, taşıyıcı konsantrasyonunu(n) optimize ederek ve/veya saçılma merkezlerini oluşturarak kafes termal iletkenliğini(κ_L) azaltarak güç faktörünü($S^2\sigma$) arttırmaktır. Ne yazık ki, yukarıda bahsedilen bu parametrelerin hepsi, dağılma faktörü(r), taşıyıcı etkili kütle(m^*) ve taşıyıcı hareketliliği fonksiyonudur.

Formül 2.1'de belirtildiği üzere, yüksek performanslı bir termoelektrik modül üretebilmek için malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken etmenler elektriksel iletkenlik ve termal yalıtkanlıktır. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda çalışabiliyor olması gerekmektedir ki ZT değeri de yükselebsin. Bu durumda oksit malzemeler göz önünde bulundurulduğunda en iyi adaylar olarak gösterilebilirler. Oksit malzemeler arasında p- tipi olarak gümüş ile birlikte nadir toprak elementi katkılanık $Ca_3Co_4O_9$ ve n- tipi olarak alüminyum ile birlikte germanyum katkılanık ZnO oksit termoelektrik malzemeler en yüksek performansı sergileyeceği öngörülmüştür. P- tipi oksit termoelektrik malzemeye gümüş katkılanmasının sebebi elektriksel iletkenliği artırırken termal iletkenliği düşürmüş olmasıdır. N- tipi oksit termoelektrik malzemeye ise yine aynı sebeple alüminyum katkılanmıştır.

2.2.1.1 $Ca_3Co_4O_9$

P-tipi oksit termoelektrik malzemeler arasında yüksek sıcaklıklarda çalışabilen ve içeriğine Ag ve nadir toprak elementleri katkılандığında yüksek termoelektrik performans verebilen en iyi termoelektrik malzemeler arasında $Ca_3Co_4O_9$ vardır. $Ca_3Co_4O_9$ tabakalı yapısı olan oksit bir malzemedir. Kadmiyum iyodür benzeri hegzagonal yapıda olan iki CoO_2 arasında çarpık biçimde yerleşmiş Ca_2CoO_3 'lerden oluşmaktadır.



Şekil 2.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin kristal yapısı(Baday, 2014)

Kenar paylaşımlı CoO_2 tabakalarının elektriksel iletkenliği yükseltiyor olduğu düşünülürken, kaya tuzu benzeri Ca_2CoO_3 tabakaları CoO_2 katmanlarına yük taşıyıcılığı görevini üstlendiği ve bir şarj deposu olarak görev aldığı tespit edilmiştir. Saf bir $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşimi için, kaya tuzu benzeri yapıda Ca_2CoO_3 tabakasındaki Co^{3+} iyon bölgelerindeki Ca^{2+} iyonları, alıcı iyonları olarak işlev görebilir ve böylece bu katmanlı oksit içinde etkili negatif (-) kusurlar oluşturabilir. Sonrasında ise Co^{3+} iyonlarının yük valansı kenar paylaşımlı CoO_2 katmanlarında Ca^{2+} ve Co^{3+} iyonlarının miktarı ile orantılı olarak +4 olacak şekilde değiştirilebilir.

Sonuç olarak, Co^{3+} ve Co^{4+} iyonları arasındaki bu karışık değerlilik, Verwey kontrollü iyonik değerlik prensibine göre kenar paylaşımlı CoO_2 katmanlarındaki taşıyıcı konsantrasyonunu artırabilir. Ve bu elektronlar $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ tabakalı oksiti bir p- tipi yarı iletken haline getirmektedir(Lim ve diğerleri, 2012).

2.2.1.2 ZnO

ZnO gelecek vadede ve yüksek sıcaklıklarda iyi performans gösteren n-tipi oksit termoelektrik malzemelerden biridir. ZnO'nun en büyük olumsuz tarafı, termal iletkenliğin de yüksek olmasıdır. Küçük miktarlarda alüminyum katkılanan(ağırlıkça yaklaşık %0,25) ZnO'nun düşük iletkenliğe ve düşük termoelektrik güce sahip

olduğu belirtilmiş olsa da, ağırlıkça %2 mertebesinde daha bđyđk miktarlar katkılандıđında ZnO'nun iletkenliği ve termoelektrik performansının arttığı gözlemlenmiştir. Alđminyum katkısının ZnO üzerinde yararlı etkilerinden biri, kristal kafes parametrelerinin oranını(c/a) azaltıyor olmasıdır. Al'nin gerçekteştirdiği bu durum ise elektriksel iletkenliğin yükselmesine sebep olmaktadır.

ZnO oksit seramik malzemenin termoelektrik performansını iyileştirebilmek gayesi ile B, Sn, Al, Ga ve In bazı elementler Zn atomlarının yerini alacak şekilde katkılanabilir. Alđminyum malzemesinin ucuz, bol miktarda olması ve toksik olmaması gibi avantajları bulunduğu için genellikle tercih edilir.

ZnO malzemesinin termal iletkenliği alđminyum katkısıyla dđřürđlebilir ve bu şekilde ZT değeri bir diğer deyişle termoelektrik verim artırılabilir. Saf ZnO oksit malzemesine atomik olarak %1 oranında Al katkılандıđında elektriksel iletkenliğin oldukça yükseldiği gözlemlenmiş ve ZT değeri yükseltilmiştir(Qu ve arkadaşları, 2011). Bununla birlikte atomik olarak %3 Al katkılanmış saf ZnO oksit malzemenin elektriksel iletkenliği nispeten daha az yükselmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzeme ve Ekipmanlar

Çalışmanın bu aşamasında derin literatür taraması sonucunda belirlenen hammaddelerle ve sitokiyometrik oranlarla çeşitli p- ve n- tipi termoelektrik yarı iletken tozlar üretilmiştir. Üretilen söz konusu tozların bütün proses basamakları sonraki başlıklar altında detaylıca ele alınmıştır. Belirlenen bütün bu parametrelerin eşliğinde üretim prosesi şematize edilmiştir.

Üretimin ilk aşamasında p- tipi yarı iletken termoelektrik tozlarının üretimi ele alınmıştır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ p- tipi yarıiletken malzemeye gümüş ile birlikte nadir toprak elementleri (La ve Eu) farklı stokiyometrik oranlarda katkılanmıştır. Bu kapsamda ön başlatıcılar olarak Tablo 3.1’de belirtildiği üzere, kalsiyum nitrat($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99), kobalt nitrat($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99), gümüş nitrat(AgNO_3 , Sigma Aldrich, %99), lantan nitrat($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99.999) ve Europiyum Nitrat($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99.99) metal tuzları kullanılmıştır. Bu metal nitrat tuzlarını çözmek için çözücü olarak saf su(H_2O) kullanılmıştır. Hazırlanan bu solların jelleşme prosesini hızlandırmak maksatı ile katalizör olarak Sitrik Asit($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, Alfa Aesar, %99,50) belirlenmiştir. Kullanılan metal nitrat tuzları saf su içerisinde sorunsuz çözünmüştür.

Tablo 3.1 P- tipi yarı iletken toz üretiminde kullanılan malzemeler

Kimyasal Tipi	Kimyasal	Formül	Saflık	Mol Ağırlığı (g)
Başlatıcı Malzeme	Kalsiyum Nitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	%99	236,15
	Kobalt Nitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99	291,04
	Gümüş Nitrat	AgNO_3	%99	169,88
	Lantan Nitrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99.999	433,01
	Europiyum Nitrat	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	%99.99	337,97
Çözücü	Saf su	H_2O	%99,50	18,02
Katalizör	Sitrik Asit	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	%99,50	192,12

Üretimin ikinci aşamasında n- tipi yarı iletken termoelektrik tozlarının üretimi ele alınmıştır. ZnO n- tipi yarıiletken malzemeye ise alüminyum ile birlikte germanyum(Ge) elementi farklı stokiyometrik oranlarda katkılanarak seramik tozlar elde edilmiştir. Bu aşamada ön başlatıcılar olarak Tablo 3.2’de de belirtildiği gibi, çinko nitrat($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, %99), alüminyum nitrat($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, %98) ve germanyum klorür(GeCl_4 , Alfa Aesar, %99,999) metal tuzları kullanılmıştır. Çinko nitrat ve alüminyum nitrat saf su içerisinde sorunsuz çözünmüştür. Germanyum klorür için çözücü madde olarak toluen($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Sigma Aldrich, %99,99) tercih edilmiş ve çözünme işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu sollere katalizör olarak glasiyel asetik asit($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Sigma Aldrich, %99,85) ilave edilmiştir.

Tablo 3.2 N- tipi yarı iletken tozların üretiminde kullanılan malzemeler

Kimyasal Tipi	Kimyasal	Formül	Saflık	Mol Ağırlığı (g)
Başlatıcı Malzeme	Çinko Nitrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99	297,47
	Alüminyum Nitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	%98	375,13
	Germanyum Klorür	GeCl_4	%99,999	214,40
Çözücü	Saf su	H_2O	%99,5	18,02
	Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	%99,99	92,14
Katalizör	Glasiyel Asetik Asit	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	%99,85	60,05

3.2 Solüsyon Hazırlanması

Solüsyonların hazırlanması aşamasında p- tipi ve n- tipi malzemeler Tablo 1.1’de belirtilen sitokiyometrik oranlara göre gerekli olan başlatıcı malzeme, çözücü ve katalizörler hazırlanmış ve her bir sitokiyometri için ayrı sollar hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm solüsyonların pH ve bulanıklık testleri yapılmış ve çözünmenin gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

3.2.1 P- tipi Yarı İletken Üretimi

Üretimin bu aşamasında p- tipi yarı iletken olarak seçilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesini hazırlamak ve belirlenen elementleri katkılarını sağlamak maksatıyla gerekli maddeler kullanılarak üretime başlanmıştır. Bu aşamada Şekil 3.1’de açıklandığı gibi kalsiyum nitrat, kobalt nitrat, gümüş nitrat ve lantan nitrat istenilen sitokiyometriyi elde edebilmek üzere gerekli miktarlarda ayrı beherlerde çözücüleri olan saf su içerisinde çözünmüş ve ardından tek bir beherde birleştirilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemiyle birlikte jelleşme prosesini hızlandırmak adına katalizör görevini üstlenen sitrik asit sol içersine ilave edilmiştir ve sürekli karıştırma işlemi ile birlikte sol 100 °C sıcaklığa getirilmiştir. Yaklaşık olarak 5 saat süren karıştırma ve ısıtma işlemlerinin ardından kserojel elde edilmiştir. Bu işlemler belirtilen tüm sitokiyometrik oranlarda ki malzemeler için tekrar edilerek tüm p- tipi malzemeler hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 P- tipi yarı iletken malzemenin solüsyon hazırlama akış şeması

Solüsyonlar hazırlandıktan hemen sonra pH ve bulanıklık testleri yapılarak metal tuzların çözünüp çözünmediği tespit edilmiştir.

3.2.1 N-tipi Yarı İletken Üretimi

Çalışmanın bu aşamasında n- tipi yarı iletken olarak tercih edilen ZnO malzemesini hazırlamak ve belirlenen elementleri katkılarlamak maksatıyla gerekli başlatıcı malzemeler, çözücüler ve katalizörler kullanılarak üretime başlanmıştır.

Bu aşamada Şekil 3.2’de açıklandığı gibi çinko nitrat, alüminyum nitrat ve germanyum klorür başlatıcı malzemeleri istenilen sitokiyometriyi elde edebilmek üzere gerekli miktarlarda ayrı beherlerde çözünmüştür. Çinko nitrat ve alüminyum nitrat saf su içinde kolaylıkla çözünbildiği için çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

Ancak germanyum klorür çözücülerinden biri olan toluen içerisinde çözünmüştür ve ardından tek bir beherde birleştirilerek manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi başlatılmıştır. Karıştırma işlemiyle birlikte katalizör olarak glasiyel asetik asit sol içerisinde ilave edilmiş ve sürekli karıştırma işlemi ile birlikte sol 120 °C sıcaklığa getirilmiştir. Yaklaşık olarak 12 saat süren karıştırma ve ısıtma işlemlerinin ardından kserojel elde edilmiştir. Bu işlemler belirtilen tüm sitokiyometrik oranlarda ki malzemeler için tekrar edilerek tüm n- tipi yarı iletken malzemeler hazırlanmıştır.



Şekil 3.2 N- tipi yarı iletken malzeme için solüsyon hazırlama işleminin akış şeması

N- tipi yarı iletkenleri üretmek üzere solüsyonlar hazırlandıktan sonra pH ve bulanıklık testleri gerçekleştirilerek çözünmenin başarılı olup olmadığı tespit edilmiştir.

3.3 Seramik Tozların Elde Edilmesi

Oksit malzemeleri üretmek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları kıvılcım plazma sinterleme (SPS), sinter-dövme, kimyasal çökeltme yöntemi, katı hal reaksiyon metodu ve sol-jel üretim yöntemidir.

Bu yöntemler arasında katı hal reaksiyon yöntemi, kıvılcım plazma sinterleme ve sol-jel üretim yöntemleri en yaygın olarak kullanılanlarıdır. Bu çalışmada, oksit tozları üretmek için sol-jel üretim yöntemi tercih edilmiştir. Çünkü sol-jel metodu diğer metotlara göre daha ucuz, daha saf oksit seramik malzemeler üretmeye elverişli, reaksiyonların kinetiği kolayca kontrol edilebilir ve üretim sıcaklıkları düşük olmasıdır.

Çalışmanın bu kısmında, katalizörlerin eklenmesiyle birlikte solüsyon hazırlığının tamamlanması ve ardından jelleşme, kurutma ve ısıtma işlem aşamalarına geçilmesi ele alınmıştır. Hazırlanan sollar jelleşme aşamasını tamamladıktan sonra kurutma ve ısıtma işlem prosesi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi 300 °C sıcaklıkta yapılmış ve jel içerisinde kalan organik bağların yanma reaksiyonları gerçekleşmiştir. Organik bağların bünyeden uzaklaştırılmış olması, elde edilen kserojelin beher içerisinde kolaylıkla alınmasını da sağlamaktadır.

Kurutma işlemleri ardından malzemelerin DTA/TG ve FTIR analizleri sonucunda belirlenen ısıtma işlem sıcaklığına kademeli olarak çıkılmış ve ardından üretilmek istenilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO fazları elde edilmiştir. Doğru fazların elde edildiği bilgileri XRD karakterizasyonları ile teyit edilmiştir.

3.4 Malzeme Karakterizasyonu

Çalışmanın bu evresinde gerekli olan tüm karakterizasyon işlemleri başarıyla tamamlanmış ve beklenen sonuçlar elde edilmiştir.

3.4.1 Çözelti Karakterizasyonu

Çözeltilerin pH ve bulanıklık değerleri üretilmek istenen final toz malzemenin sitokiyometrisini doğrudan etkilemesinden dolayı çalışmanın bu aşamasında çözelti karakterizasyonu itina ile gerçekleştirilmiştir. pH ve bulanıklık değerleri ölçümler sonucunda istenilen değerlerde tespit edilmiştir.

3.4.1.1 pH Ölçümleri

Tercih edilen sol-jel üretim metodunda hazırlanan bir çözeltinin pH değeri o çözeltinin asidik ve bazik karakteri hakkında bilgi vermesinin yanı sıra, sol-jel metodunun aşamalarından olan jelleşme ve seramik malzemenin kristal yapısının oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Bu nedenlerden dolayı solüsyonlara katalizör ilavesi yapıldıktan hemen sonra Hanna HI-1230 elektrot yardımıyla standart pH metre kullanılarak pH değerleri ölçülmüştür ve çözeltilerin asidik ve bazik özellikleri tespit edilmiştir. Bu aşamada elde edilen ölçüm sonuçları Tablo 3.3'te beyan edilmiş ve aynı zamanda malzemelerin birbirleriyle karıştırılmaması adına her bir malzemeye ayrı kodlar verilmiştir.

Tablo 3.3 Hazırlanan solüsyonların pH değerleri

Malzeme Kodu	Malzeme	pH Değeri
A1	$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,15
B1	$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,48
C1	$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,44
A2	$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,26
B2	$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,24
C2	$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	1,23
A3	$\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$	0,52
B3	$\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,04}\text{O}$	0,37
C3	$\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$	0,55

3.4.1.2 Bulanıklık Ölçümleri

Çözelti içerisinde çözünmesi beklenen kimyasal tuzların ne düzeyde çözündüğünü tespit etmek maksatı ile sol-jel üretim yönteminde bu aşamada elde edilen çözeltilere bulanıklık testi yapılır. Çalışmanın bu aşamasında yapılan bulanıklık testleri sonucunda çözünmesi beklenen kimyasalların başarıyla çözünmüş olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşamada elde edilen bulanıklık test sonuçları Tablo 3.4'te belirtilmiştir.

Tablo 3.4 Hazırlanan solüsyonların bulanıklık değerleri

Malzeme Kodu	Malzeme	Bulanıklık Değeri
A1	$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	19,20 ntu
B1	$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	11,69 ntu
C1	$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	13,74 ntu
A2	$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	8,70 ntu
B2	$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	11,20 ntu
C2	$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	12,30 ntu
A3	$\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$	0,48 ntu
B3	$\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,04}\text{O}$	0,51 ntu
C3	$\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$	0,38 ntu

3.4.2 Proses Optimizasyonu

Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik bir malzemenin oksitleyici bir ortamda sıcaklık yükseldikçe kristalleştiği bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı üretilmiş olan seramik toz malzemelere hangi sıcaklıklarda ve sürelerde ısıtılacaklarını tespit etmek maksatı ile diferansiyel termal analiz ve termogravimetre(DTA/TG) analizleri yapılmalıdır.

Isıl işlem rejimi belirlendikten sonra toz malzemeler her bir ısıtılma kademesinden sonra fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre(FTIR) analizine tabi tutulur ve bu sayede hangi kademedede hangi bağların yanarak bünyeden uzaklaştığı ve

sonuçta inorganik bağ yapılı olan seramik oksit malzenin elde edildiği gözlemlenmelidir.

3.4.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Sol-jel üretim yöntemini kullanarak elde edilen kserojellerin ve daha sonra ısı işlemleriyle elde edilen tozların bünyelerinde bulunan organik yapıları görebilmek amacı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında bahsedilen FTIR analizlerini gerçekleştirmek için ThermoScientific marka NICOLET iS10 model FTIR analiz cihazı kullanılmıştır. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0.3}\text{Me}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ ve $\text{Me} = \text{La, Eu}$) bazlı p- tipi seramik malzemeler için 200, 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarına ısıtılmış olan numuneler FTIR analizine tabi tutulmuşlardır. $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{O}$ ($x = 0,02, 0,04$ ve $y = 0,02, 0,04$) bazlı n- tipi seramik malzemeler için ise 200, 400 ve 600 °C sıcaklıklarına ısıtılmış olan numuneler gözlemlenmiştir. DTA/TG analizinde olduğu gibi FTIR analizinde de ısı işleminin belirlenmesi aşamasında gerekli veriler elde edilmiştir.

3.4.4 Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz (DTA-TG)

Üretilen malzemeler ısıtıldıkça hangi sıcaklıkta hangi tip reaksiyonların gerçekleştiğini gözlemleyerek uygun ısı işleminin rejimini tespit etmek maksatı ile PerkinElmer marka STA 6000 model DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Üretilen jeller 200 °C sıcaklıkta kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra 8 mg ağırlığında kurutulmuş jel DTA/TG cihazına yerleştirilmiş ve analiz başlatılmıştır. DTA/TG cihazı numuneyi oda sıcaklığından belirlenen bir sıcaklığa istenilen hızda ısıtma işlemini gerçekleştirir. Yapılan analizler sonucunda $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0.3}\text{Me}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ ve $\text{Me} = \text{La, Eu}$) ve $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{O}$ ($x = 0,02, 0,04$ ve $y = 0,02, 0,04$) bazlı p- ve n-tipi malzemelerde, oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklığa kadar gerçekleşen tüm reaksiyon tipleri ve ağırlık kayıpları gözlemlenmiştir. Bu reaksiyonlar ve ağırlık kayıpları göz önünde bulundurularak ısı işleminin sıcaklık ve süreleri belirlenmiştir.

3.4.5 X-Işını Difraksiyonu (XRD)

XRD analiz yöntemi temassız ve tahribatsız bir analiz yöntemidir. Çalışmanın bu aşamasında, üretilen seramik yarı iletken toz malzemelerin mevcut fazlarının tespit edilmesi, x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi ile ThermoScientific ARL X'tra marka difraktometre cihazı sayesinde gözlemlenmiştir. Ölçümler Cu tüpüne 30 kV voltaj ve 20 mA akım uygulanarak, CuK α ışınımı ($\lambda=0.15405$ nm) kullanılarak yapılmıştır. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinde difraksiyona uğramıştır ve bu maddeye ait difraksiyon paternleri elde edilmiştir. Ortaya çıkan kırınım deseni, malzemenin kristal kafesinin bir haritasıdır ve kristal yapının belirlenmesi için kullanılabilir. Difraksiyon paternlerinin incelenmesi ve bileşiminin belirli standart paternleri ile karşılaştırılması sonucu maddenin kristal yapısı ortaya çıkmıştır.

3.4.6 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Toz malzemelerin elementel analizini yapmak amacıyla ThermoScientific K-Alpha marka X-ışını fotoelektron spektrofotometresi kullanılmıştır. XPS, bir malzemenin içinde bulunan elementlerin element kompozisyonunu, ampirik formülünü, kimyasal halini ve elektronik durumunu ölçen kantitatif spektroskopik bir analiz yöntemidir. XPS cihazı ile malzemeye x ışınları gönderilirken malzemenin 1-10 nm derinliğindeki yüzeyinin kinetik enerjisi ve yüzeyden kopan elektron sayısı ölçülmesi prensibi yardımıyla elementel analiz sağlanmaktadır.

XPS analizinde hidrojen ve helyum tespit edilemez, çünkü bu atomların orbitallerinin çapı o kadar küçüktür ki yakalama olasılığı neredeyse yoktur. XPS çoğunlukla katı maddelerin analizini yapmak için kullanılır.

3.4.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron ışını ile tarama yaparak bir numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobudur. Elektronlar,

numunedeki atomlarla etkileşime girerek, tespit edilebilen ve numunenin yüzey topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Bu çalışmada toplu numunelerin yüzey morfolojileri ve mikroyapıları bir Zeiss Ultra Plus Gemini model SEM ekipmanı ile gözlemlenmiştir.

3.5 Termoelektrik Ölçümler

3.5.1 Seebeck Katsayısı

Termoelektrik malzemelerin uygun yapıda olduğunu varsaymak için yüksek elektrik iletkenliği, büyük Seebeck katsayısı ve düşük termal iletkenlik ile karakterize edilmelidir. Gelecekte termoelektrik jeneratörlerin kullanılmasının mümkün olabilesi malzemelerin performansına bağlı olacaktır.

Seebeck Olayı süresince, pile giren ısı pil içindeki elektronların bir kısmının enerji düzeylerini arttırır. Daha yüksek enerji düzeyinde, elektronlar yarıiletkenin kristal yapısında artık hareket edecek şekilde serbest kalırlar. Elektronlar serbest kaldıkça, kristalde bir boşluk bırakırlar. Düşük enerjili elektronlar, materyalin içinde serbestçe hareket edememelerine rağmen, bir boşluktan diğerine sıçrayabilirler.

Bu çalışmada, eğim yöntemi ve Linseis LSR-3 sistemi ile Seebeck katsayıları ölçümleri yapılmıştır. Toplu numunelerin ölçümleri, kararlı durum durumunda eğim metodu kullanılarak 50-600 ° C arasında gerçekleştirilmiştir.

3.5.2 Termoelektrik Performans

Van der Pauw tekniği, Hall etki ölçümleri ile ilişkili termoelektrik malzemelerin elektriksel direncini belirlemek için en çok kullanılan ölçüm tekniklerinden biridir. Bu teknikte, elektrik öz direnci, düzgün bir kalınlığa sahip düz bir rasgele şekle sahip bir numuneden türetilmektedir. Formül 2.1’de belirtildiği üzere üretilen malzemelerden elde edilen veriler formülde kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sol-jel üretim yöntemi ile elde edilen $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0,3}\text{Me}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ ve $\text{Me} = \text{La}, \text{Eu}$) ve $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{O}$ ($x = 0,02, 0,04$ ve $y = 0,02, 0,04$) seramik tozlarına FTIR, DTA/TG, XRD ve XPS analizleri uygulanmıştır. Tezin bu bölümünde, analizler sonucunda elde edilen veriler karşılaştırılmış ve detaylı bir şekilde yorumlanmıştır.

4.1 DTA/TG Analizi Sonuçları

4.1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler

Şekil 4.1'den Şekil 4.6' ya kadar belirtilen DTA/TG analiz sonuçları $200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 2 saat süre ile kurutulan $\text{Ca}_{2,7-x}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2$ ve $0,3$) ve $\text{Ca}_{2,7-x}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2$ ve $0,3$) seramik oksit malzemelere ait DTA/TG analiz sonuçlarıdır.

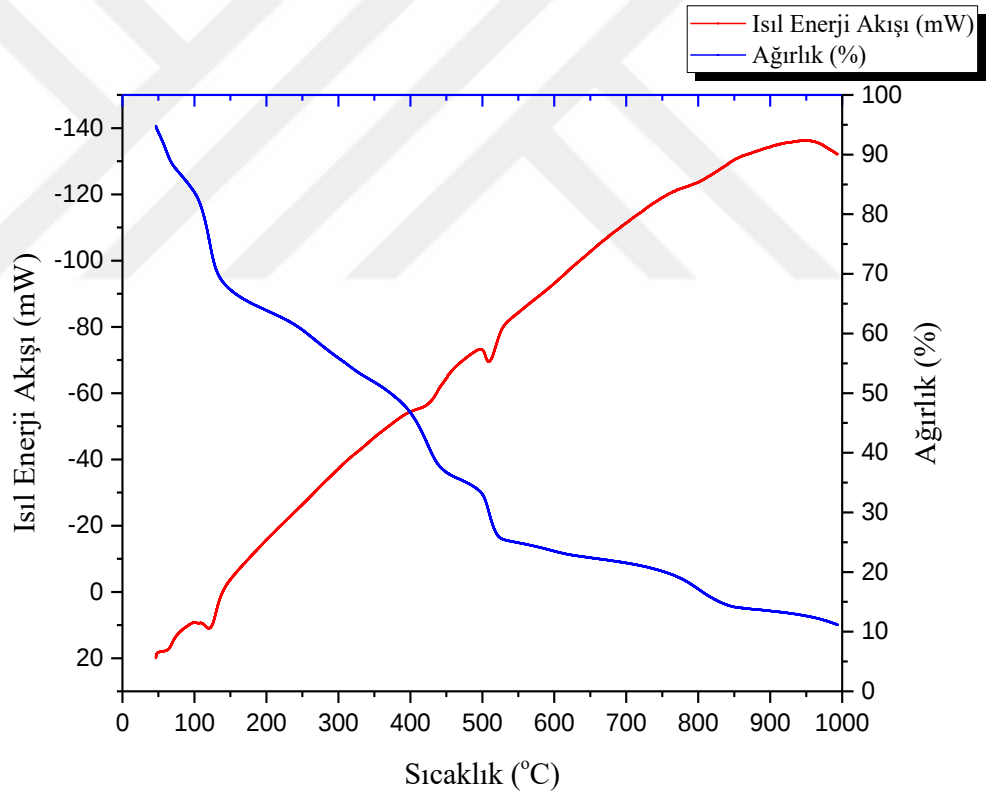
Üretilen tüm bu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı malzemelerin DTA/TG analizlerine göre yaklaşık $100\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik (ısı alan) bir reaksiyon gerçekleşirken yine aynı sıcaklık aralığında yaklaşık %35 oranında ağırlık kaybı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta endotermik olarak gerçekleşen reaksiyon jel malzemenin içerisinde kalan nemin buharlaşarak bünyeden uzaklaşması ve buna bağlı olarak ağırlık kaybı açıklanabilir.

Yaklaşık $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda gerçekleşen endotermik reaksiyon ise malzeme içinde bulunan organik ve karbon bazlı yapıların yanarak bünyeden uzaklaşma reaksiyonudur. Aynı sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı da bunu teyit etmektedir.

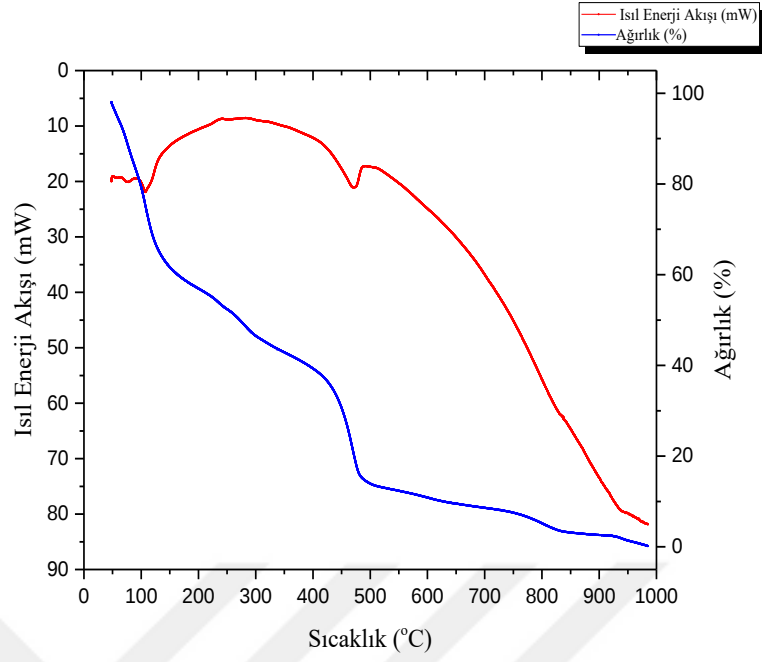
Yaklaşık $540\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleşen bir diğer endotermik reaksiyon ise malzemede bulunan kalsiyum ve kobalt elementlerinin oksitlenme reaksiyonudur. Bazı toz malzemelerin içerisindeki organik yapıların ve karbon bazlı bileşiklerin

yanması ve malzemeyi oluşturan elementlerin oksitlenme ve faz oluşum reaksiyonu sıcaklıkları birbirine çok yakın olduğundan dolayı bu malzemelerin DTA/TG analiz sonuçlarında tek reaksiyon görünmesine rağmen (400 – 530 °C aralığı) bu sıcaklık aralığında söz konusu olan yukarıda bahsedilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir(Pinitsoontorn, 2010).

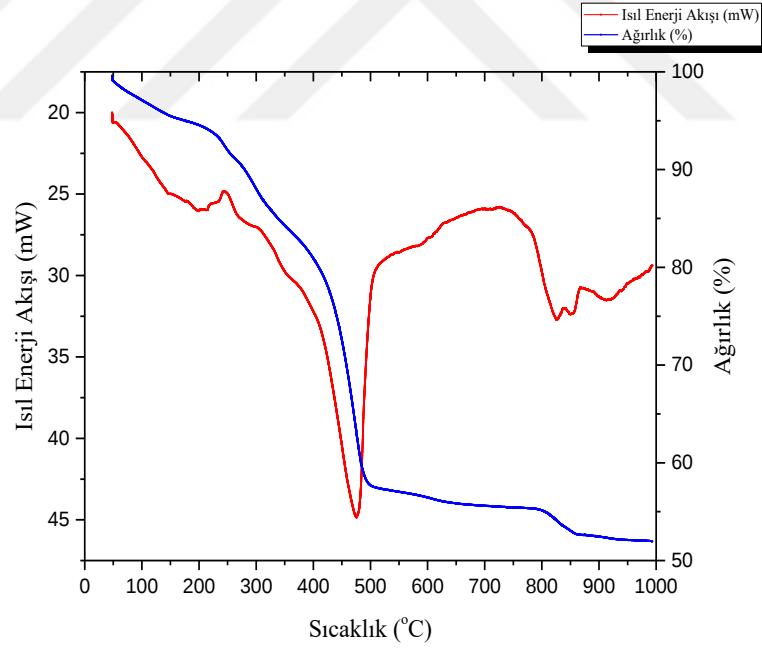
850 °C sıcaklıkta bir ağırlık kaybı ve düşük enerjili endotermik bir reaksiyon daha meydana gelmiştir. Bu reaksiyon $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin ikinci bir faza geçme reaksiyonu olarak açıklanabilir. Bu sebepten dolayı, p- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemenin fazını elde edebilmemiz için ikinci reaksiyonun gerçekleşmediği bir sıcaklıkta ısıtım işlem yapılması gerekmektedir. Bu kapsamda p- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin ısıtım işlem sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir.



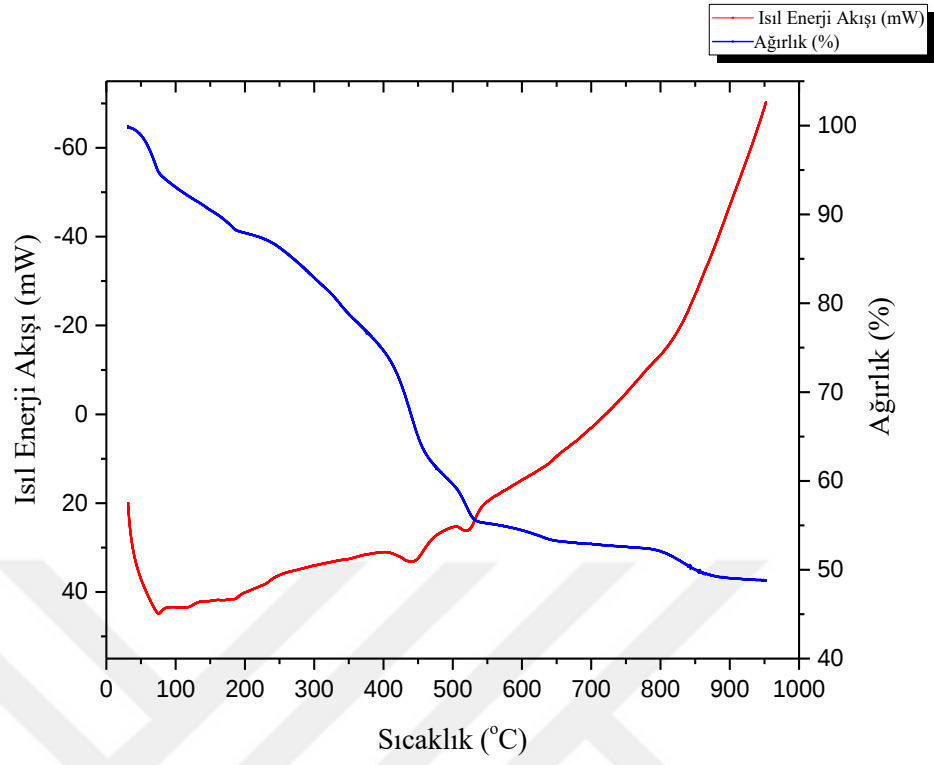
Şekil 4.1 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



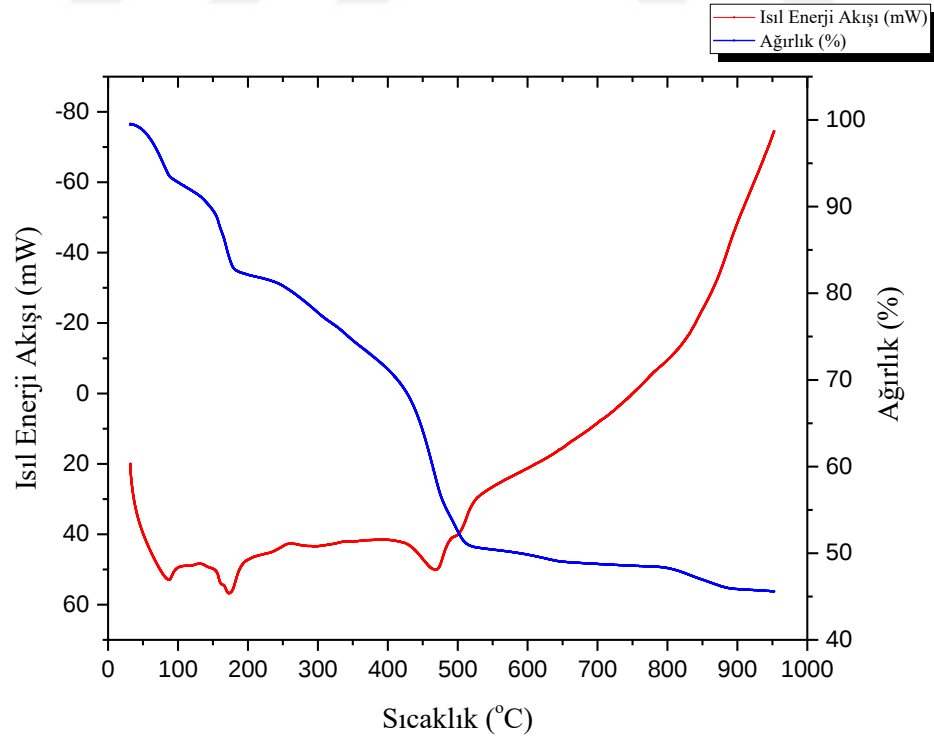
Şekil 4.2 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



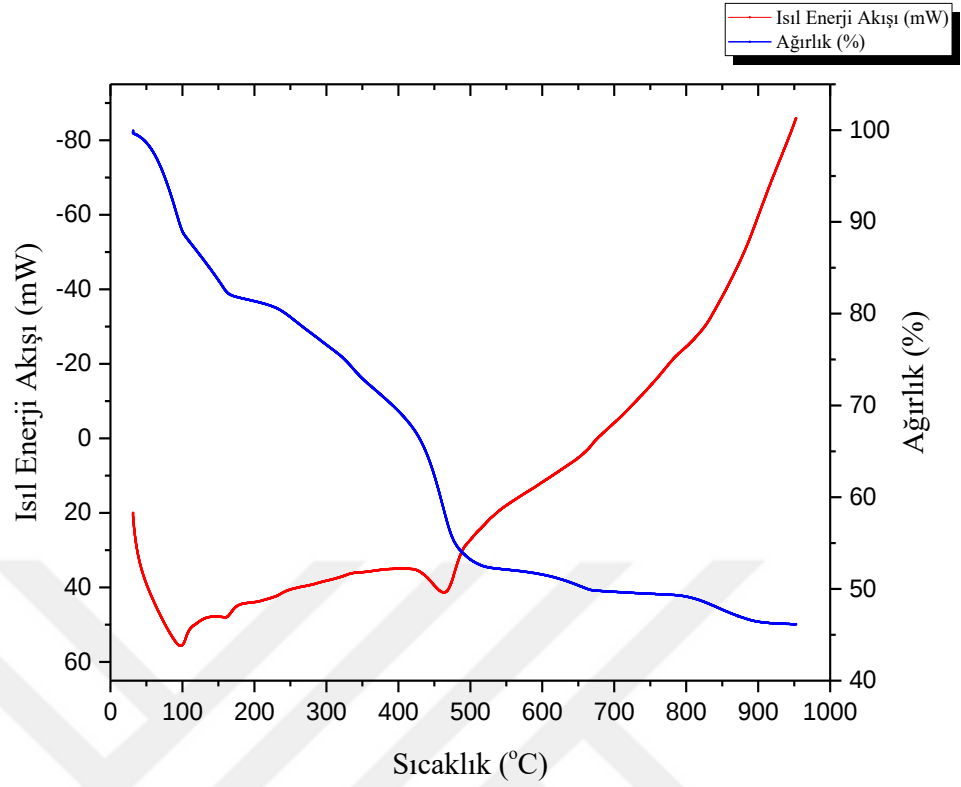
Şekil 4.3 $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.4 $\text{Ca}_{2.6}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.5 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.6 $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı seramik malzemelerin ısıtım işlem rejimleri gerçekleştirilen DTA/TG analiz sonuçları yorumlanarak belirlenmiş ve Tablo 4.1’de belirtilmiştir.

Tablo 4.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı seramik malzemelerin ısıtım işlem rejimi

	Reaksiyon Sıcaklık Aralığı (°C)	Reaksiyon Tipi	Optimum Sıcaklık Değeri (°C)	Belirlenen Bekletme Süresi
Kurutma İşlemi	25- 200	Endotermik	200	120 dakika
Organiklerin Yanması	310-480	Endotermik	500	30 dakika
Faz Dönüşümü	500-600	Endotermik	800	120 dakika

4.1.2 ZnO Bazlı Malzemeler

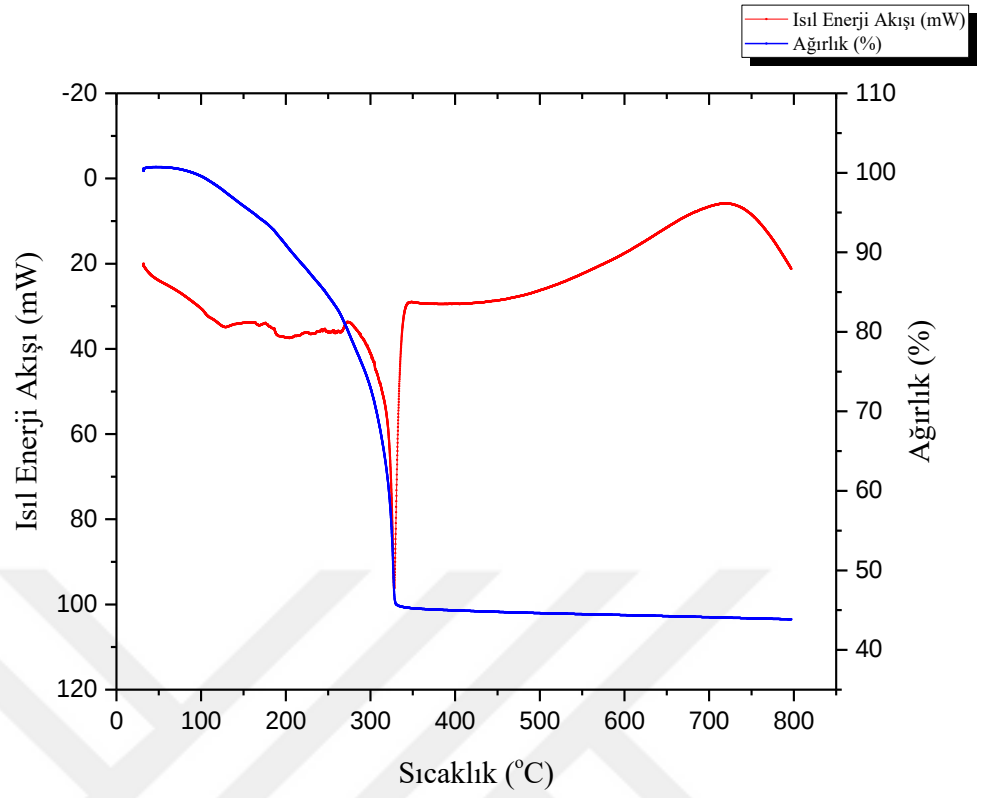
Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da, gösterilmiş olan DTA/TG analiz sonuçları sırasıyla $Zn_{0,96}Al_{0,02}Ge_{0,02}O$, $Zn_{0,94}Al_{0,02}Ge_{0,04}O$ ve $Zn_{0,94}Al_{0,04}Ge_{0,02}O$ malzemelerine ait sonuçlardır.

Analiz sonucu elde edilen bu verilere göre; 100-140 °C sıcaklık aralığında DTA eğrilerinde görülen pik endotermik bir reaksiyonun gerçekleştiğini ifade eder ve bu reaksiyon aynı sıcaklık aralığında meydana gelen yaklaşık %8-12 ağırlık kaybı; jel içerisinde nem olarak sıkışan suyun sıcaklık etkisiyle bünyeden uzaklaşması reaksiyonu olarak açıklanabilir(Güneş ve Özenbaş, 2014).

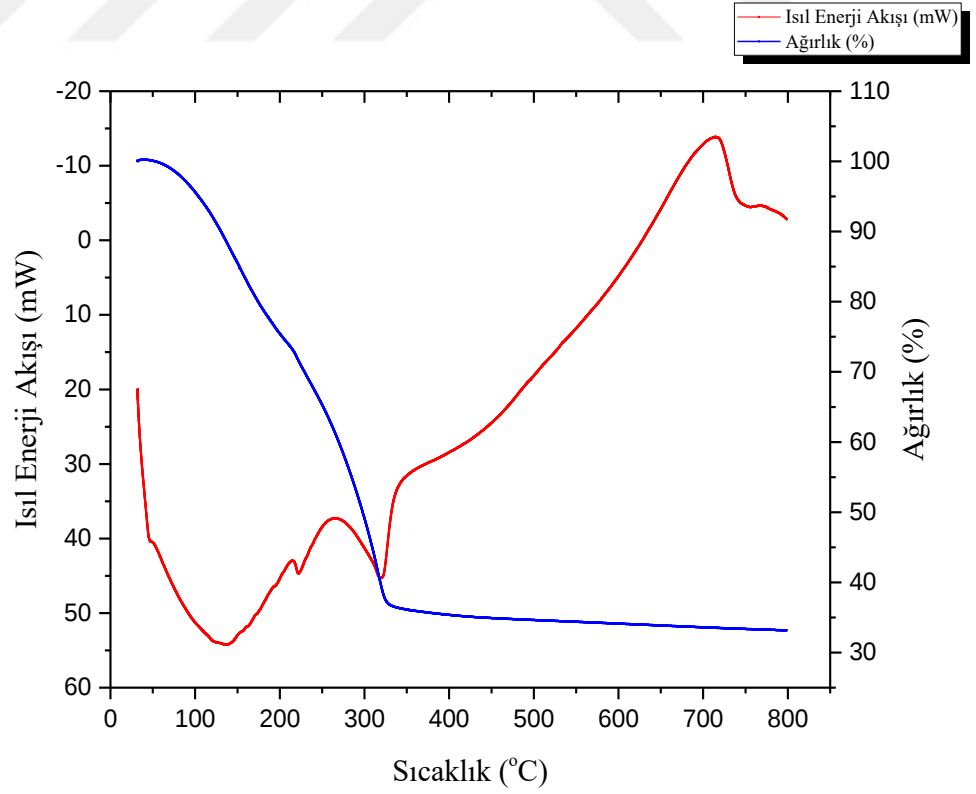
200 – 235 °C sıcaklık aralığında görülen DTA eğrisinde ikinci bir endotermik reaksiyon piki ve bununla eş zamanlı yaklaşık %15-25 ağırlık kaybı görülmektedir. Bahsi geçen bu sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyon ise; jel içerisindeki organik yapıların yanarak bünyeden uzaklaşması ve buna dayanarak meydana gelen ağırlık kaybını açıklar.

300 – 350 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ve DTA eğrisinde en büyük endotermik reaksiyon piki olarak görünen ve yine 300 – 350 °C sıcaklık aralığında meydana gelen yaklaşık %20-30 ağırlık kaybı ise; malzeme içerisindeki elementlerin oksitlenmeye başlaması ve istenilen ZnO fazının oluşmaya başlama reaksiyonu olarak açıklanabilir.

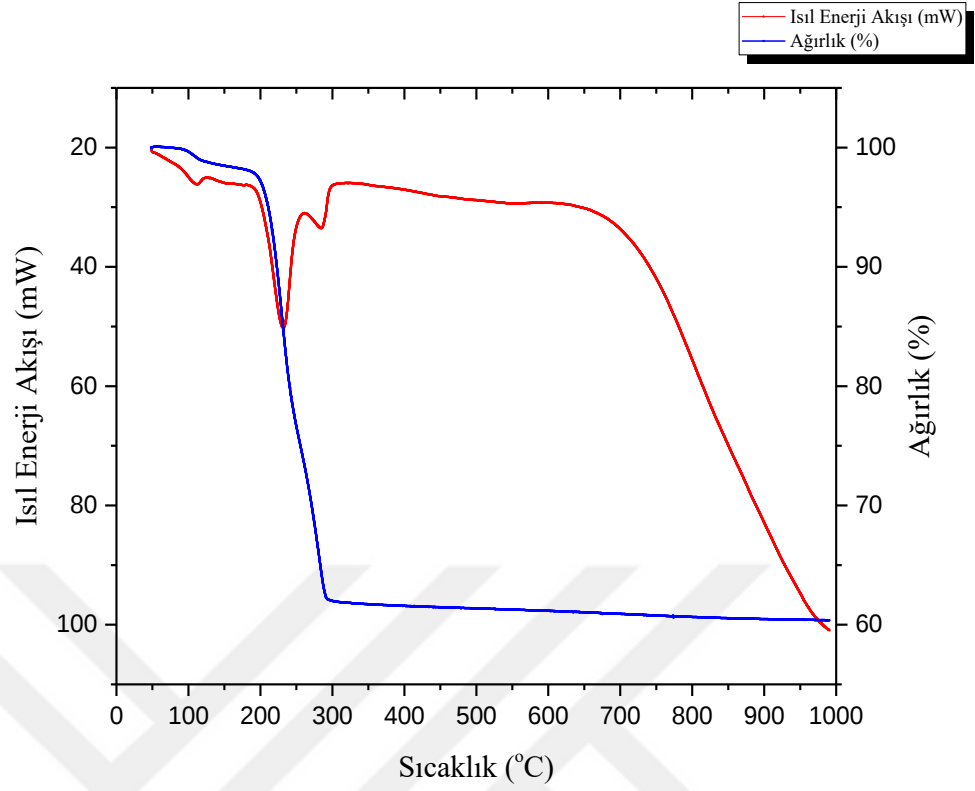
Yaklaşık 700 °C sıcaklıklarında görünen bir diğer reaksiyon ise ZnO malzemesi içerisinde ikinci bir fazın oluşmaya başlaması olarak yorumlanabilir. Buna dayanarak n- tipi ZnO bazlı seramik malzemelerin ısıtılma sıcaklığı 600 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7 $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{O}$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.8 $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.04}\text{O}$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu



Şekil 4.9 $Zn_{0,94}Al_{0,04}Ge_{0,02}O$ malzemesinin DTA/TG analiz sonucu

ZnO bazlı seramik malzemelerin ısı işlem rejimleri gerçekleştirilen DTA/TG analiz sonuçları yorumlanarak belirlenmiş ve Tablo 4.2’de belirtilmiştir.

Tablo 4.2 ZnO bazlı seramik malzemelerin ısı işlem rejimi

	Reaksiyon Sıcaklık Aralıkları (°C)	Reaksiyon Tipi	Optimum Sıcaklık Değeri (°C)	Öngörülen bekletme süresi
Kurutma İşlemi	25-200	Endotermik	200	120 dakika
Organiklerin Yanması	210-260	Endotermik	300	30 dakika
FazDönüşümü	300-350	Endotermik	600	240 dakika

4.2 FTIR Analizi Sonuçları

Yapılan FTIR analizleri sayesinde jel ve toz numunelerinin kimyasal bağları, bileşikleri ve yapıları belirlenmiştir. FTIR cihazları genel olarak malzemelerde bulunan organik bağları tespit eder ve kullanılan FTIR cihazı ile $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığında analiz yapılmıştır. Üretilen seramik tozların ısıtılma işlem rejimlerini belirlemek amacıyla yapılan DTA/TG analizleri gibi FTIR analizlerinden de ısıtılma işlem rejimi belirlenirken yararlanılabilir.

4.2.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler

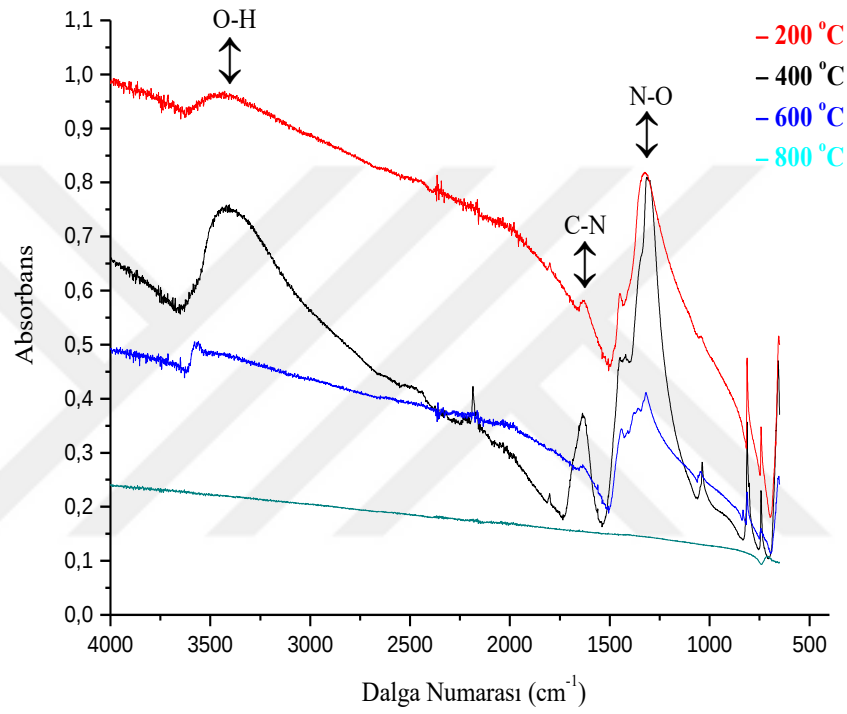
DTA/TG sonuçları yorumlanarak, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemelerinin FTIR analizi yapmak üzere numunelerin hangi sıcaklıklara ısıtılarak FTIR analizine tabi tutulacağı kararlaştırılmıştır. Bu kapsamda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı oksit malzemelerin 200, 400, 600 ve 800°C sıcaklıklara ısıtılmış ve sonrasında FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve 4.15'te p- tipi yarı iletken seramik tozların FTIR analiz verileri gösterilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı malzemeler sol-jel üretim yöntemi ile üretildiği ve çözücü olarak saf su kullanıldığı için, tahmin edildiği üzere malzemelerin bünyesinde O-H (oksijen-hidrojen) bağları tespit edilmiştir ve analiz verilerinde bu bağlar yaklaşık $3250\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığından teyit edilebilir.

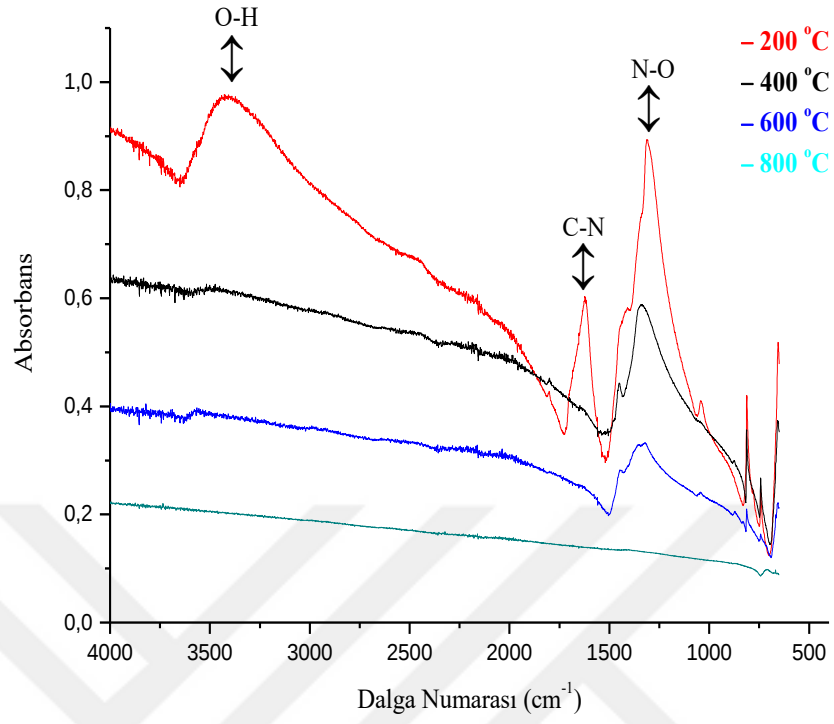
Üretim aşamasında kullanılan başlatıcı malzemeler Tablo 3.1'de belirtildiği üzere nitrat gruplarından oluştuğu için sol-jel sonrasında elde edilen jellerde N-O (azot-oksijen) bağ grupları görülmesi beklenilmektedir. Bu bağ grubu ise FTIR spektrum sonuçlarında yaklaşık $1250\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığında N-O bağlarının göstergesi olan pikler görülmektedir(Sotelo, 2014).

Grafiklerde gösterilen bir diğer bağ grubu ise C-N (karbon-azot) bağlarıdır. Bu bağların göstergesi olarak yaklaşık $1500\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığında

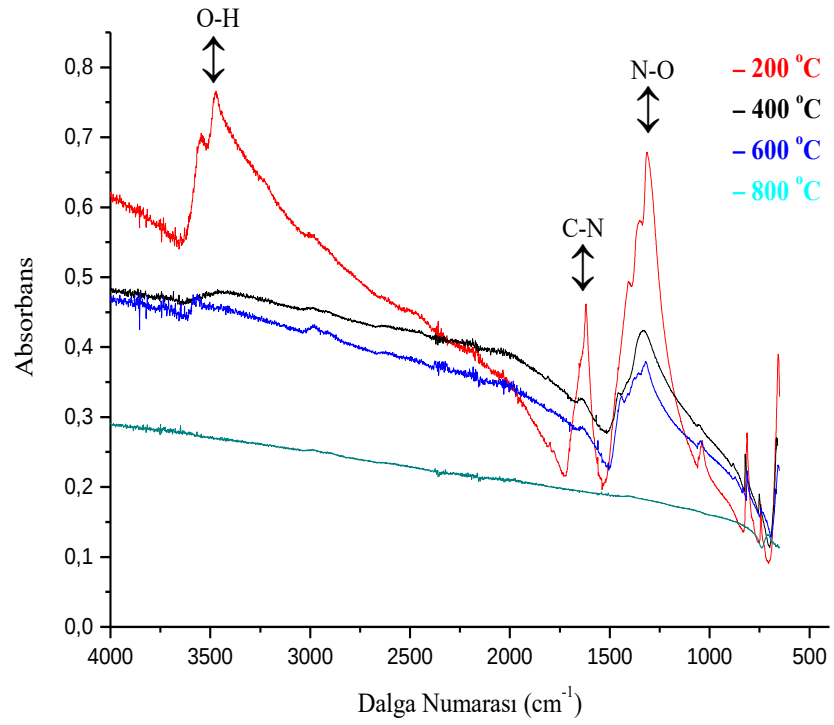
görülen pikler açıklanabilir. Malzemeler daha önce belirlenen ısıtılma sıcaklıklarına ısıtıldıkça bu organik bağlar parçalanır ve bünyeden uzaklaştırılır. FTIR analiz sonucu elde edilen verilere göre, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı malzemeler 800°C sıcaklığa ısıtıldığında O-H, N-O ve C-N bağları tamamen parçalanarak malzemeyi terk etmiş ve istenilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oksit fazı elde edilmiştir.



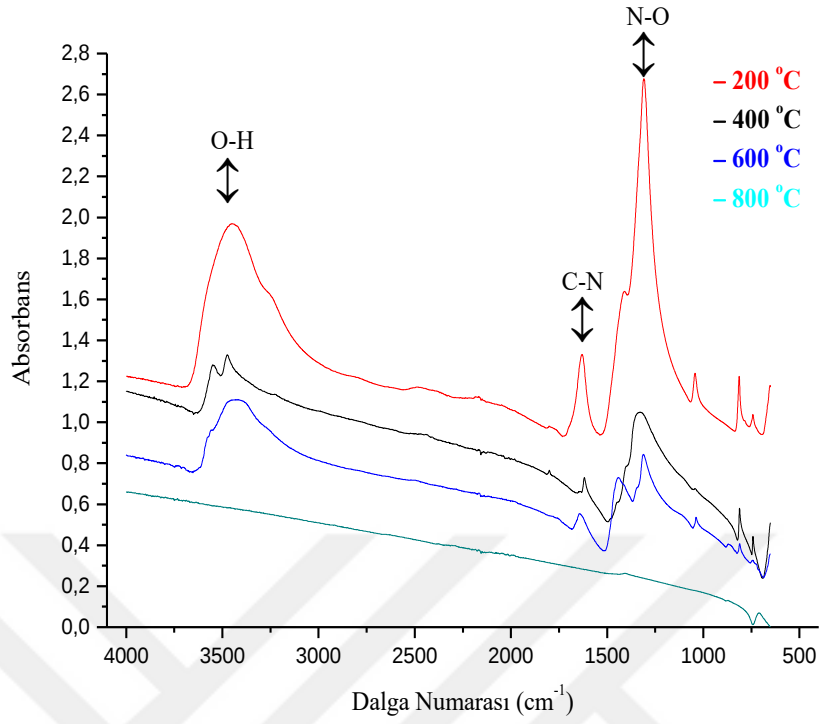
Şekil 4.10 $\text{Ca}_{2.6}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



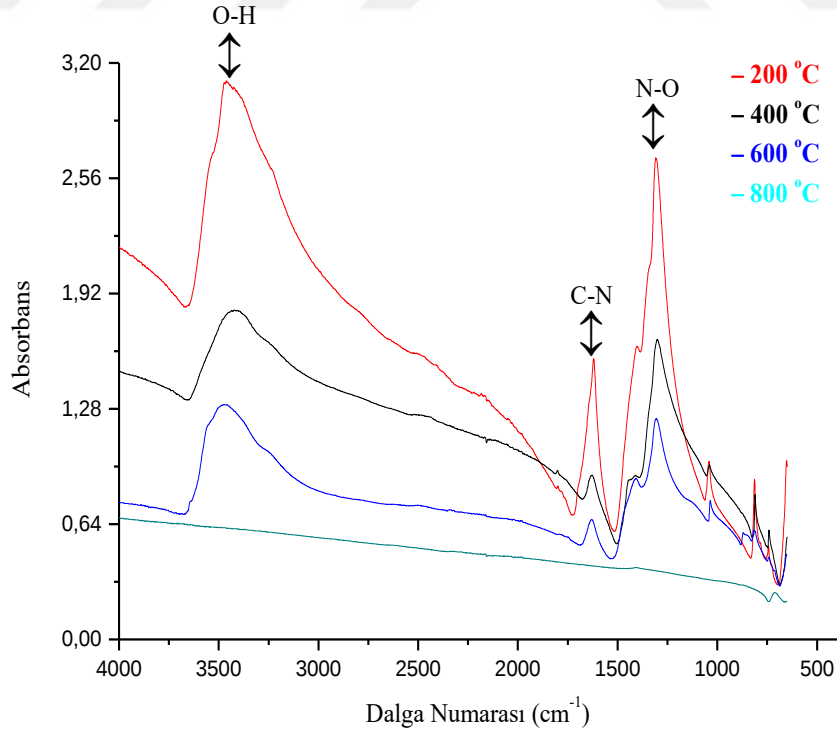
Şekil 4.11 Ca_{2.5}Ag_{0.3}La_{0.2}Co₄O₉ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



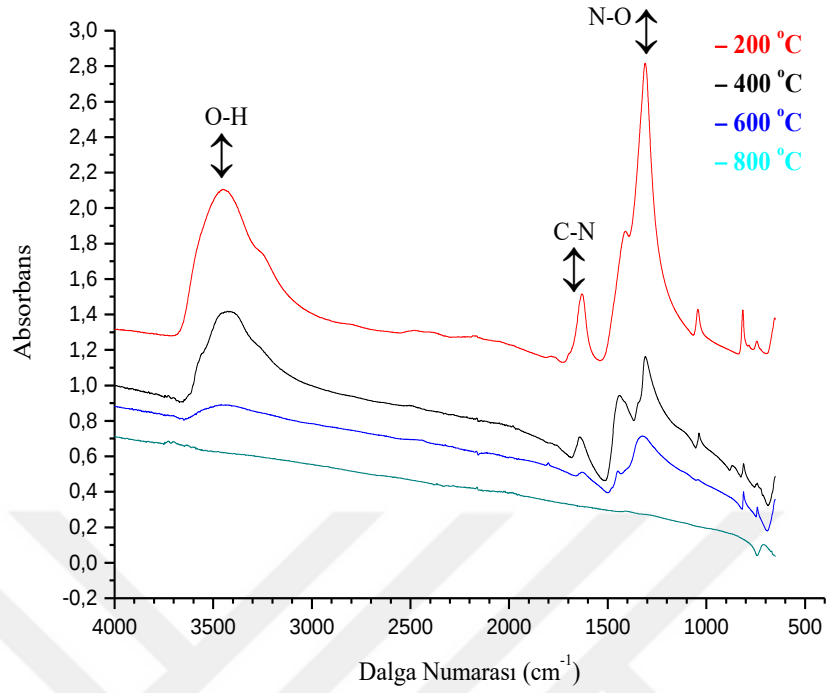
Şekil 4.12 Ca_{2.4}Ag_{0.3}La_{0.3}Co₄O₉ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



Şekil 4.13 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



Şekil 4.14 $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



Şekil 4.15 $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu

4.2.1 ZnO Bazlı Malzemeler

ZnO bazlı malzemelere yapılan ve yorumlanan DTA/TG analizleri sonucunda bahsi geçen malzemelerin FTIR analiz numuneleri 200, 400 ve 600 °C sıcaklıklara ısıtılmış ve sonrasında FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve 4.18’te ZnO bazlı n- tipi yarı iletken seramik tozların FTIR analiz verileri gösterilmiştir.

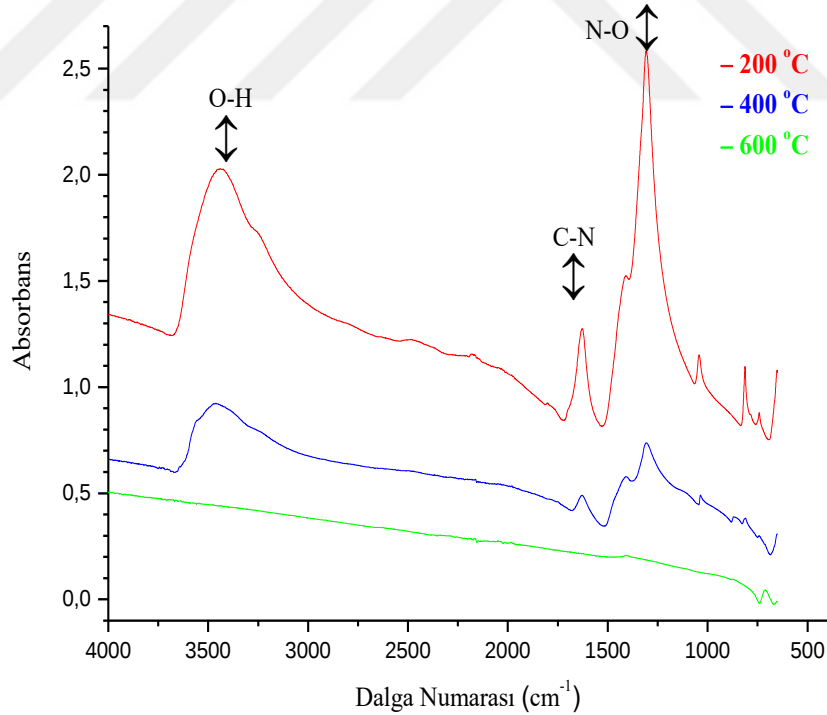
Çalışma kapsamında üretilen ZnO bazlı oksit malzemeler $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı oksit malzemelerde olduğu gibi yine sol-jel üretim yöntemi ile üretildiği ve çözücü olarak saf su kullanıldığı için, ön görüldüğü üzere malzemelerin bünyesinde O-H bağları gözlemlenmiştir ve FTIR analiz verilerinde bu bağlar yaklaşık 3250-3500 cm^{-1} dalga numarası aralığından teyit edilebilir.

ZnO bazlı oksit malzemelerin üretim aşamasında Tablo 3.2’de belirtilen nitrat gruplarından oluşan başlatıcı malzemeler kullanıldığı için sol-jel işlemi sonrasında

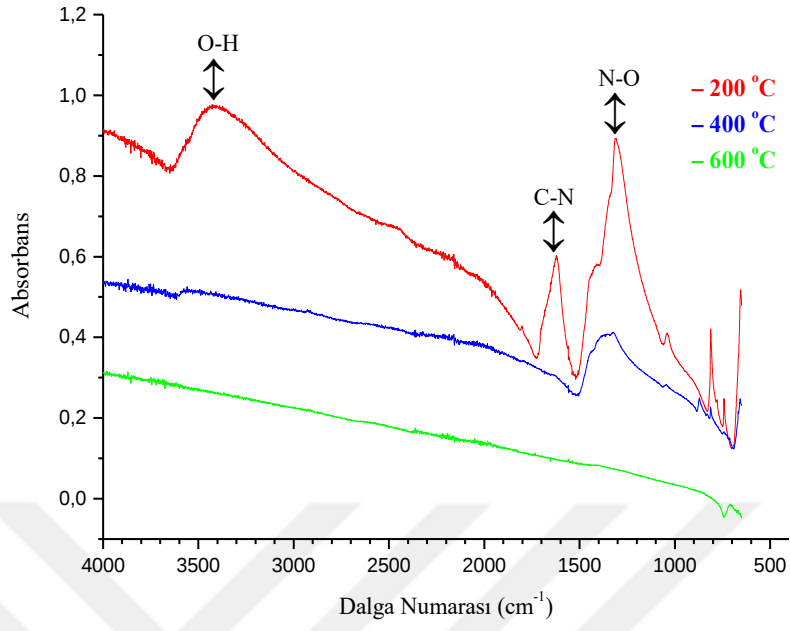
elde edilen jellerde N-O (azot-oksijen) bağ grupları görülmesi beklenilmektedir. Bu bağ grupları ise FTIR spektrum sonuçlarında yaklaşık 1400-1550 cm^{-1} dalga numarası aralığında N-O bağlarının göstergesi olan pikler ile teyit edilmektedir.

Grafiklerde gösterilen bir diğer bağ grubu ise C-N (karbon-azot) bağlarıdır. Bu bağların göstergesi olarak yaklaşık 1500-1600 cm^{-1} dalga numarası aralığında görülen pikler gösterilebilir.

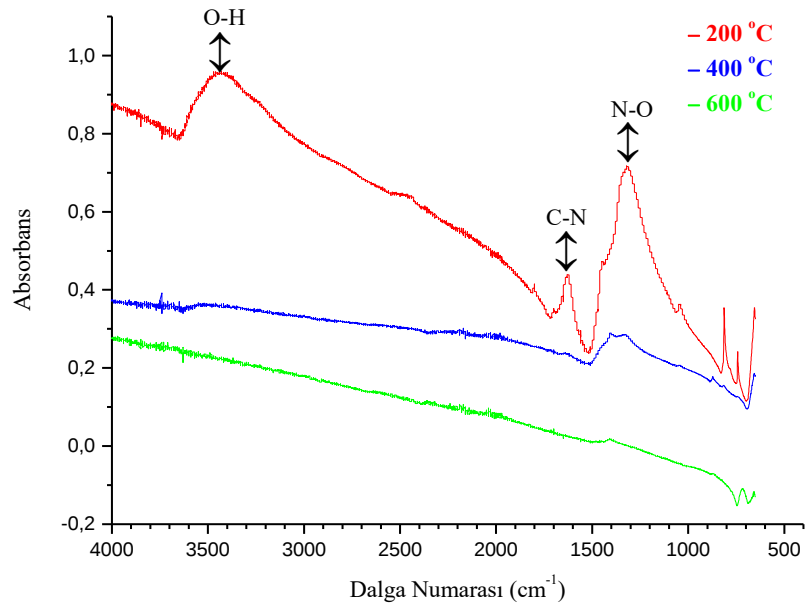
Malzemeler daha önce belirlenen ısıtılma sıcaklıklarına ısıtıldıkça bu organik bağlar parçalanır ve bünyeden uzaklaştırılır. FTIR analiz sonucu elde edilen verilere göre, ZnO bazlı malzemeler 600 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ısıtıldığında O-H, N-O ve C-N bağları tamamen parçalanarak bünyeden uzaklaşmış ve istenilen ZnO oksit fazı elde edilmiştir.



Şekil 4.16 $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{O}$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



Şekil 4.17 $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.04}\text{O}$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu



Şekil 4.18 $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.04}\text{Ge}_{0.02}\text{O}$ malzemesinin FTIR analizleri sonucu

4.3 XRD Analiz Sonuçları

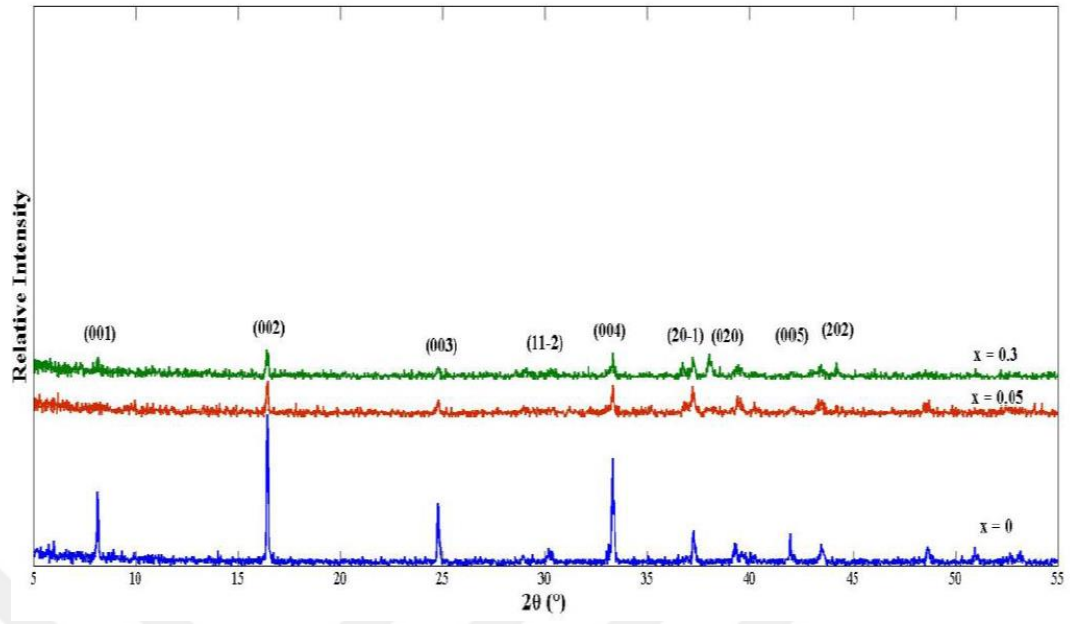
Tez kapsamında üretilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO bazlı bütün oksit malzemelere XRD faz analizi uygulanmıştır. XRD faz analizinin yapılmasının sebebi, üretim ve ısıtım işlem sonucunda elde edilen malzemenin fazının istenilen faz olup olmadığını teyit etmektir.

4.3.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler

Tez kapsamında üretilen p- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seramik toz malzemeler $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat süreyle bekletilmiştir. P- tipi malzemelere yapılan bu ısıtım işleminden sonra XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizine tabi tutulan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bazlı seramik oksit toz malzemeler, elde edilen verilere göre başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve doğru faz elde edilmiştir.

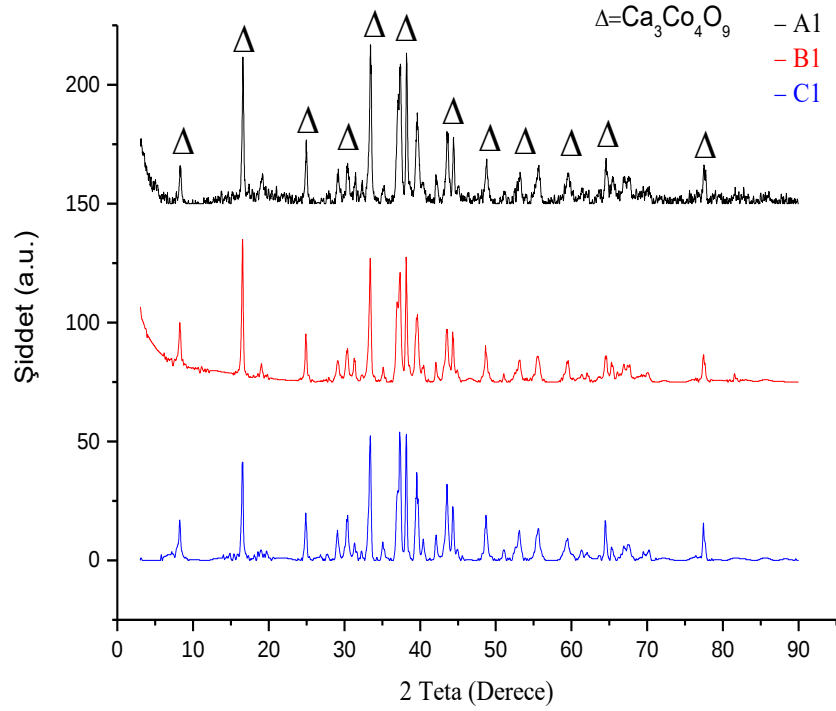
Şekil 4.19’da gösterilen XRD analiz verileri(Baday, 2014) 2 saat sürede $800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ısıtım işlemi yapılarak elde edilmiş $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seramik toz malzemesine ve bu malzeme içerisine Ag katkılanarak elde edilen malzemelere ait XRD sonuçlarıdır. Yapılan bu çalışmada Ag katkılı ve saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemeleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu Ag katkılı seramiklerden elde edilen pikler saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seramik toz malzemedan elde edilen piklere göre biraz daha geniş yapıdadır. Bunun anlamı Ag katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin kristal boyutunun saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin kristal boyutundan daha küçük olmasıdır. Bu aynı zamanda malzeme içine katkılanan gümüşün çözüldüğünü de teyit etmiş olur.

XRD analizleri sonucu elde edilen verilerde görünen bütün difraksiyon pikleri $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin standart JCPDS kartı (No: 00-023-0110) ile uyum sağlamaktadır.

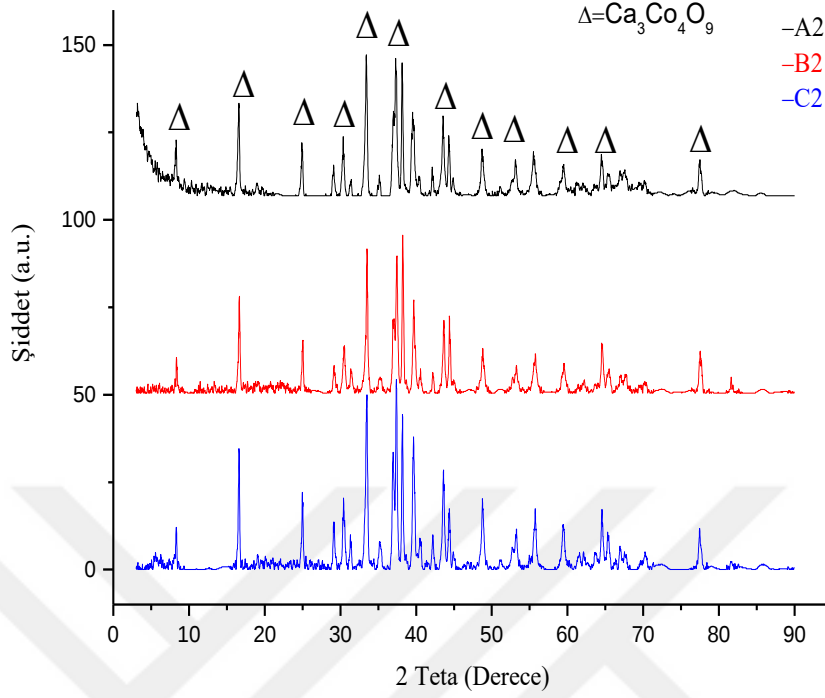


Şekil 4.19 Saf ve Ag katkılı $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,05$ ve $0,3$) malzemesinin XRD sonuçları(Baday, 2014)

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de Tablo 3.3’te belirtilen kodlara ait malzemelerin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.20 A1, B1 ve C1 kodlu seramik malzemelerin XRD sonuçları



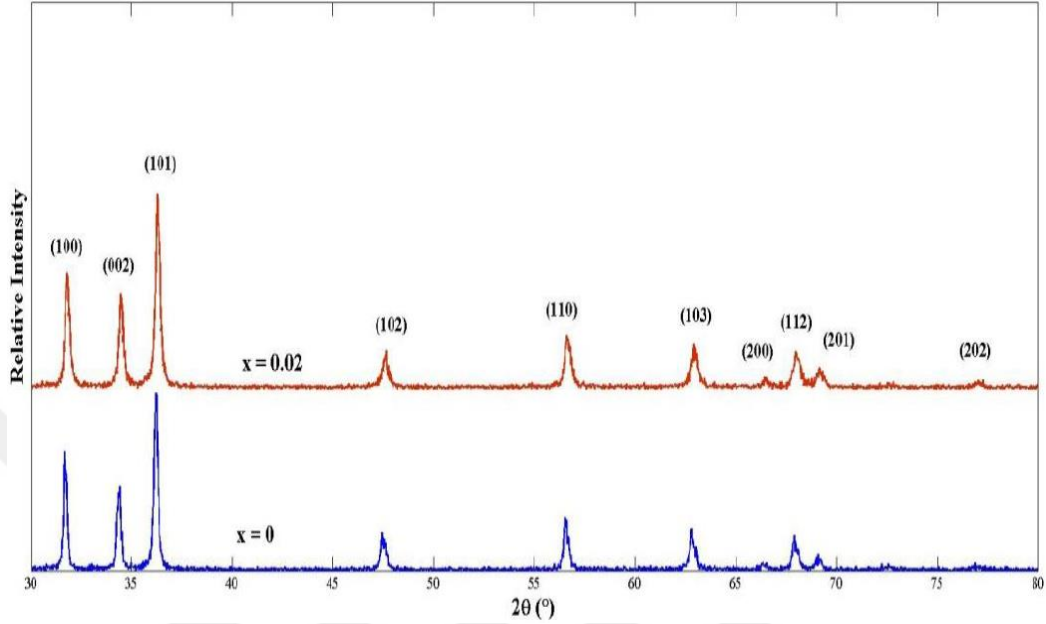
Şekil 4.21 A2, B2 ve C2 kodlu seramik malzemelerin XRD sonuçları

4.3.2 ZnO Bazlı Malzemeler

Çalışmanın bu aşamasında tez kapsamında üretilen n- tipi ZnO seramik toz malzemeler 600 °C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat süreyle bekletilmiştir. N- tipi malzemelere yapılan bu ısıtış işleminden sonra XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizine yapılan ana yapısı ZnO olan toz malzemeler, edinilen sonuçlara göre başarılı bir şekilde üretilmiş ve doğru faz elde edilmiştir.

2 saat süre ile 550 °C sıcaklıkta ısıtış işlemi yaparak elde edilmiş saf ve Al katkılı ZnO toz malzemelere ait XRD analiz verileri Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Yapılan bu çalışmada Al katkılı ve saf ZnO malzemelerinin XRD verileri karşılaştırılarak sonucu tüm difraksiyon piklerine bakıldığında, elde edilen malzemenin bir wurtzit yapıya sahip olduğu görülmektedir. Al katkılı seramikten elde edilen pikler saf ZnO seramik toz malzemenin elde edilen piklere göre biraz daha geniş yapıdadır. Bunun anlamı Al katkılı ZnO malzemesinin tane boyutunun saf ZnO malzemesinin tane

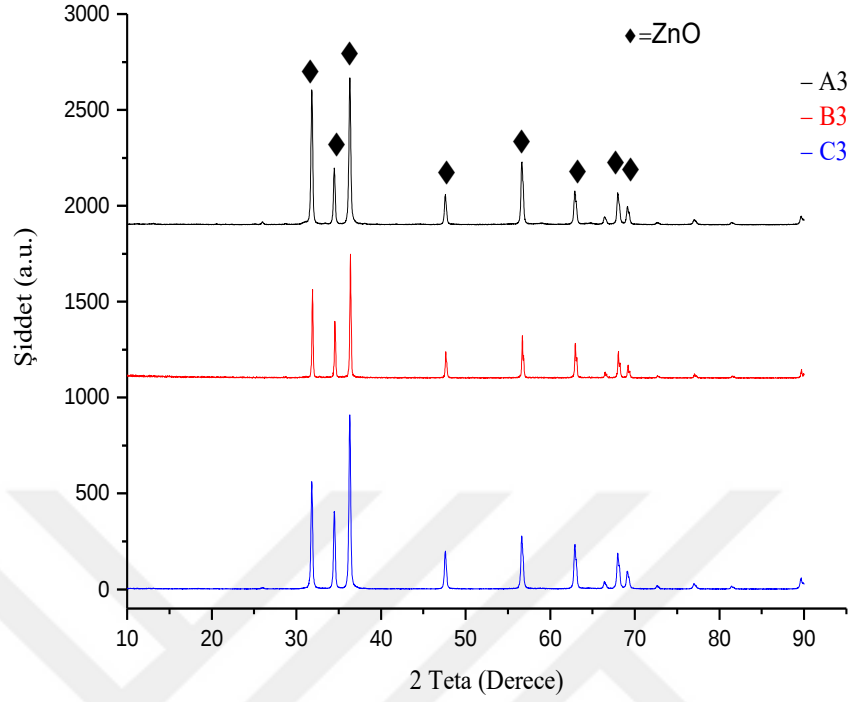
boyutundan daha küçük olmasıdır. Bu aynı zamanda malzeme içine katkılanan alüminyumun çözüldüğünü de teyit etmiş olur(Baday, 2014).



Şekil 4.22 Saf ve Al katkılı $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x = 0$ ve $0,02$) malzemesinin XRD sonuçları(Baday, 2014)

Tez kapsamında üretilen ZnO bazlı seramik malzemelere yapılan XRD analiz sonucunda elde edilen verilere göre, Şekil 4.23'te de görüldüğü gibi $31,84^\circ$, $34,52^\circ$, $36,33^\circ$, $47,63^\circ$, $56,71^\circ$, $62,96^\circ$, $68,13^\circ$ ve $69,18^\circ$ 'de bulunan difraksiyon pikleri, üretilen ZnO'nun hegzagonal wurtzit kafes yapısına sahip olduğu teyit edilmiştir. XRD analizleri sonucu elde edilen verilerde görünen bütün difraksiyon pikleri ZnO malzemesinin standart JCPDS kartı (No: 00-036-1451) ile uyum sağlamaktadır.

Şekil 4.23'de, Tablo 3.4'de belirtilen kodlara ait malzemelerin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.23 A3, B3 ve C3 kodlu malzemelerin XRD sonuçları

4.4 XPS Analiz Sonuçları

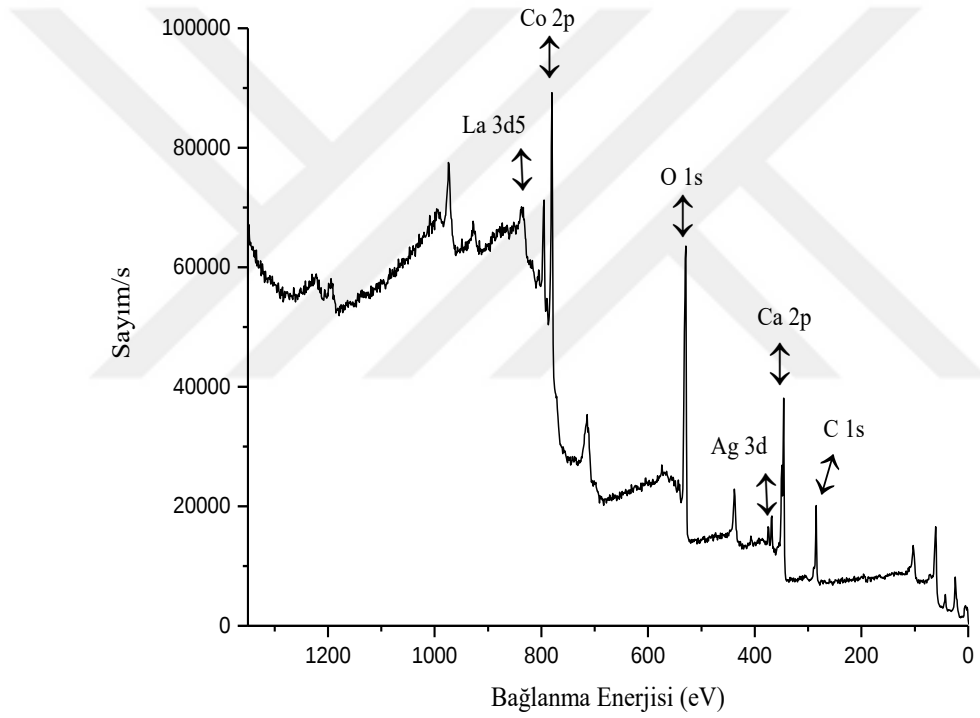
Çalışmanın bu aşamasında tez kapsamında ısıtıl işlem sonucu elde edilmiş seramik toz malzemelere XPS(x-ışını fotoelektron spektroskopisi) elementel analizi yapılmıştır. Gerçekleştirilen XPS analiz sonuçlarında; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO bazlı malzemeler içerisine küçük oranlarla katkılanmış olan elementler çok küçük piklerde gözlemlenmiştir. Bu durumun, katkılama miktarının az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, çalışma kapsamında üretilen malzemelere katkılanan elementlerde kayıp yaşanmamış olup, üretim başarı ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bazlı Malzemeler

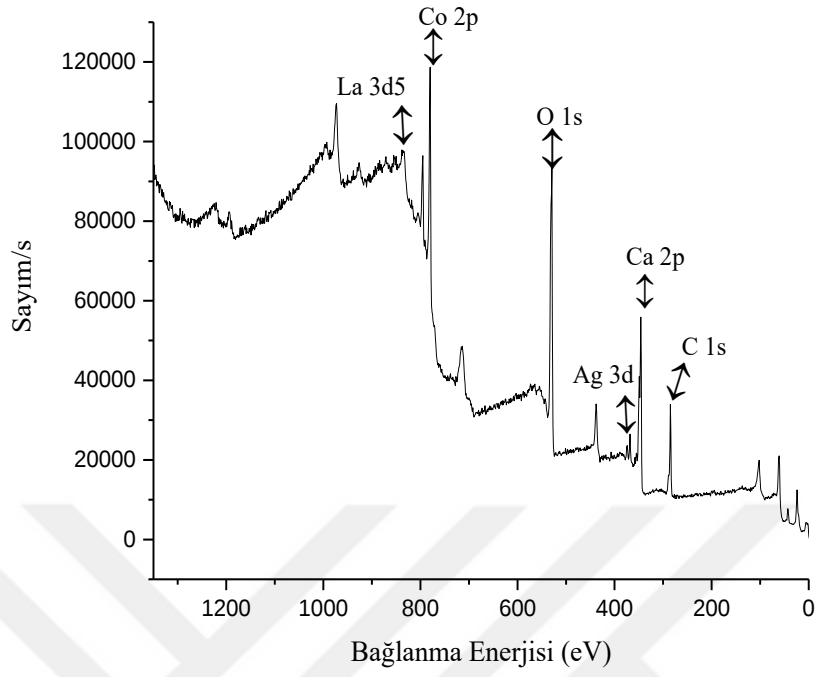
Tablo 1.1’de belirtilen gümüş ile birlikte nadir toprak elementleri(La ve Eu) katkılanmış p- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ana yapısına sahip üretilen seramik toz malzemelere XPS analizi yapılmış ve analiz sonuçları gözlemlenmiştir. XPS analizlerinden elde

edilen verilerde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seramik toz malzemelerine katılan Ag ve nadir toprak elementleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre p- tipi yarı iletken malzemelerin üretimleri başarı ile gerçekleştirilmiştir.

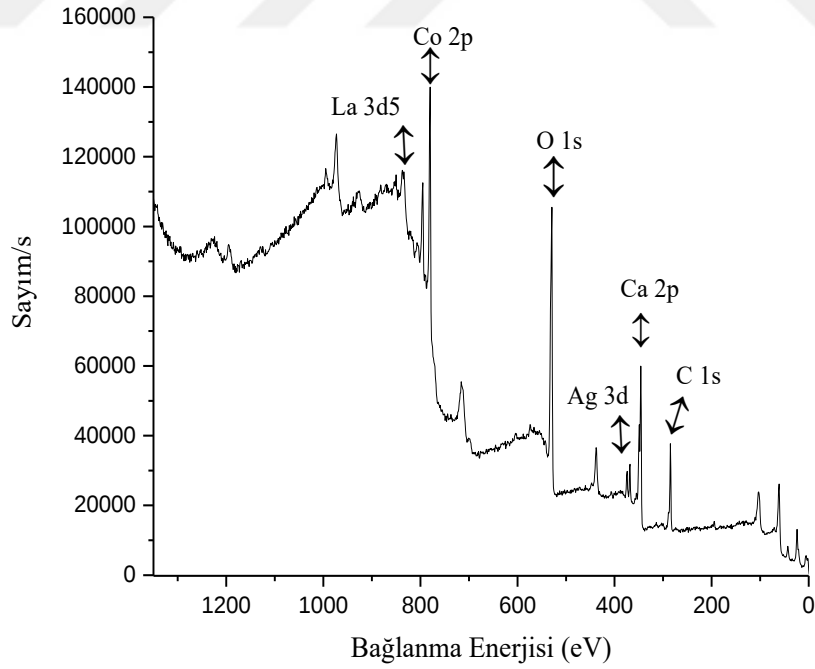
Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da sırası ile $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2,3}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ seramik toz malzemelerine ait XPS analiz sonuçları verilmiştir.



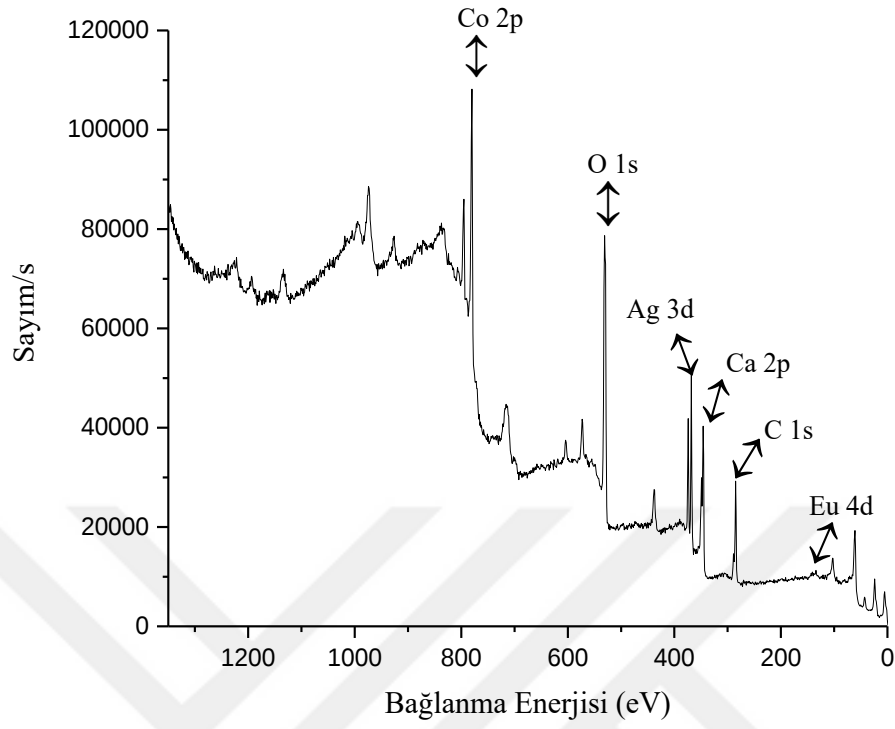
Şekil 4.24 $\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu



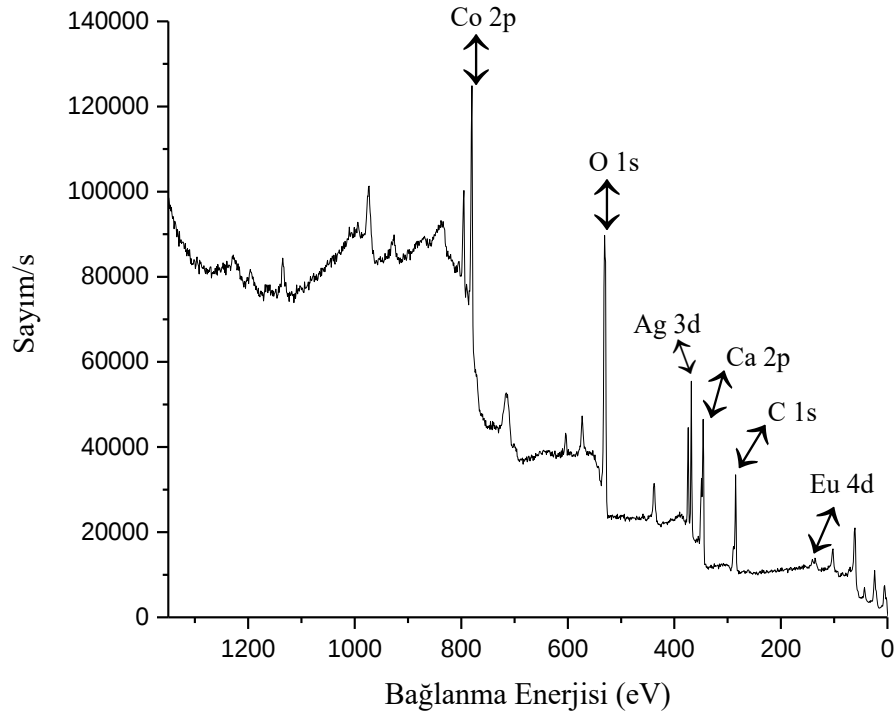
Şekil 4.25 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu



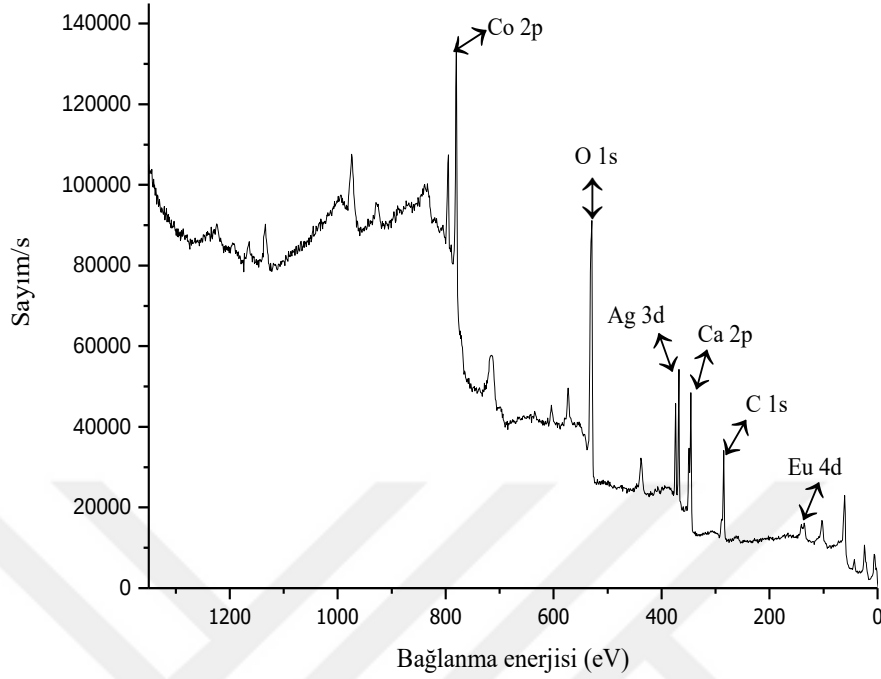
Şekil 4.26 $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu



Şekil 4.27 $\text{Ca}_{2.6}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu



Şekil 4.28 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu



Şekil 4.29 $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesine ait XPS sonucu

XPS analizleri yapılmış olan p- tipi seramik toz malzemelerin analiz sonucu elde edilen elementel kimlik ve atomik olarak element yüzdeleri Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.3 A1 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
C 1s	285,10	2,698	24,35
Ca 2p	346,23	3,176	16,04
Ag 3d	368,27	2,514	0,72
O 1s	530,21	4,269	48,15
Co 2p	780,27	3,225	10,27
La 3d5	835,10	5,267	0,48

Tablo 4.4 B1 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
C 1s	285,05	2,736	28,72
Ca 2p	346,22	3,076	15,67
Ag 3d	368,17	2,463	0,62
O 1s	530,19	4,434	46,66
Co 2p	780,24	3,192	7,72
La 3d5	835,04	5,920	0,61

Tablo 4.5 C1 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
C 1s	285,07	2,708	28,49
Ca 2p	346,20	3,217	14,43
Ag 3d	368,32	1,557	0,98
O 1s	530,10	4,217	45,56
Co 2p	780,30	3,273	9,88
La 3d5	834,07	4,457	0,66

Tablo 4.6 A2 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
Co2p	780,31	3,282	21,63
Ag3d	368,11	2,402	14,46
O1s	530,45	4,331	27,86
Ca2p	346,13	3,225	18,54
C1s	285,06	2,692	13,88
Eu4d	134,33	2,330	3,63

Tablo 4.7 B2 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
Co2p	780,32	3,191	22,04
Ag3d	368,14	2,268	12,90
O1s	530,48	4,263	28,62
Ca2p	346,17	3,119	17,30
C1s	285,13	2,647	14,46
Eu4d	135,71	8,964	4,68

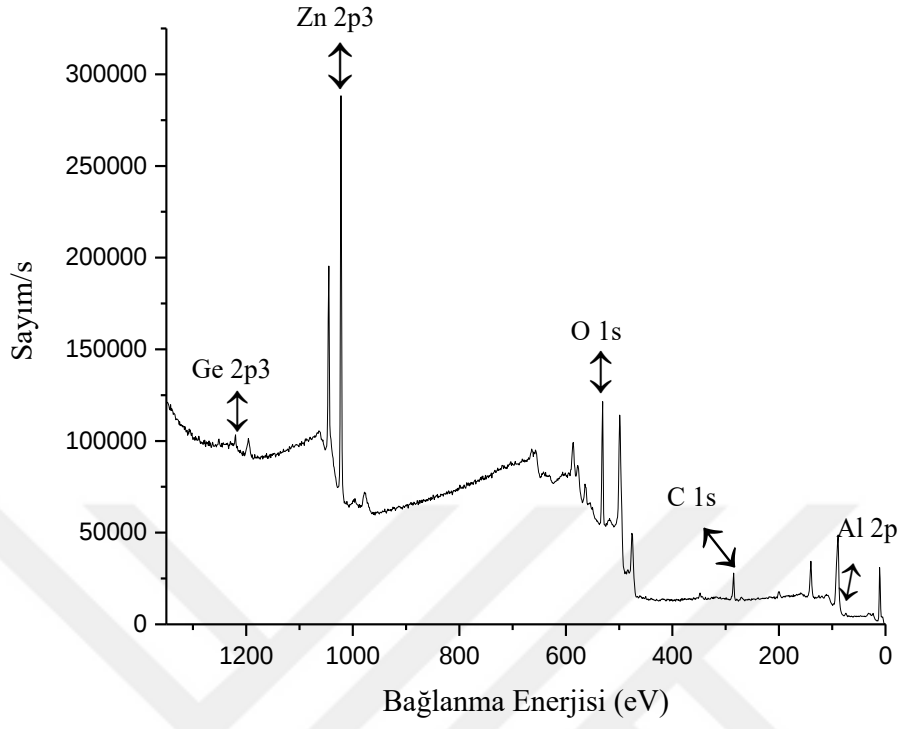
Tablo 4.8 C2 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
Co2p	780,33	3,046	22,12
Ag3d	368,18	2,344	12,45
O1s	530,37	4,360	27,85
Ca2p	346,14	2,948	16,98
C1s	285,09	2,691	13,30
Eu4d	136,34	5,059	7,30

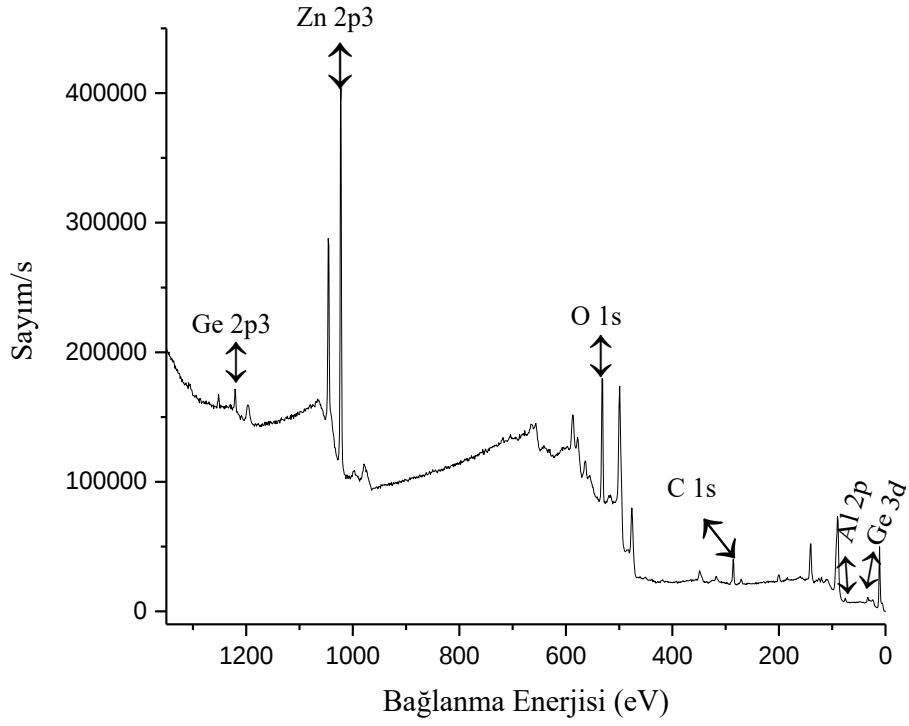
4.4.2 ZnO Bazlı Malzemeler

Çalışmanın bu basamağında, Tablo 1.1’de belirtilen alüminyum ile birlikte germanyum elementi katkılanmış n- tipi ZnO bazlı üretilen seramik toz malzemelere XPS analizi yapılmış ve analiz sonuçları gözlemlenmiştir. XPS analizlerinden elde edilen verilerde, ZnO bazlı seramik toz malzemelerine katkılanan Al ve Ge elementlerinin başarılı bir şekilde katkılандığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre n- tipi yarı iletken malzemelerin üretimleri başarı ile gerçekleştirilmiştir.

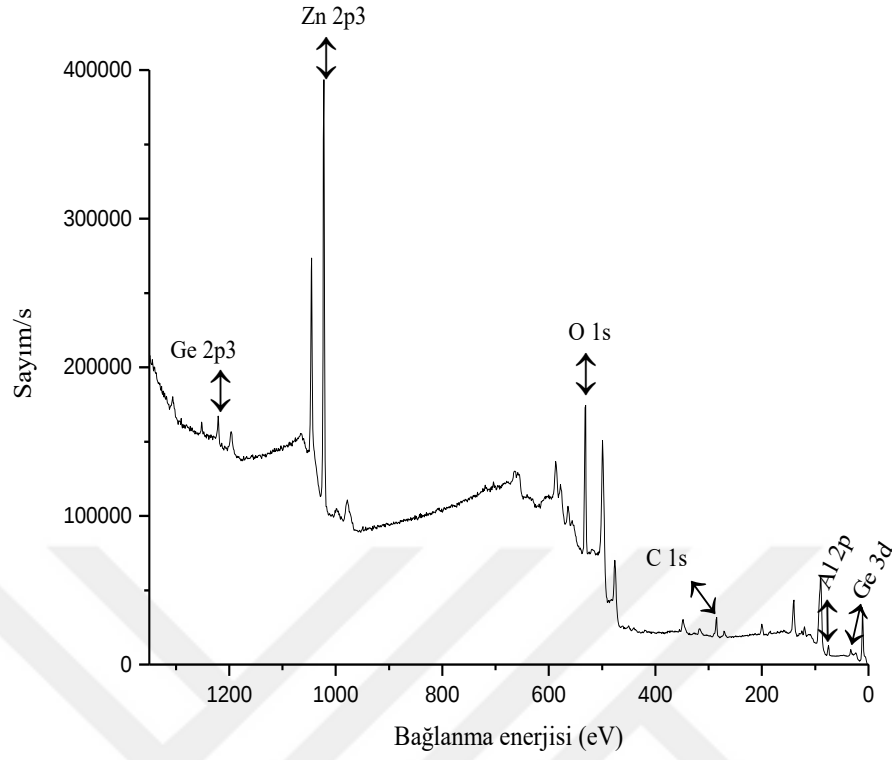
Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de sırası ile $Zn_{0,96}Al_{0,02}Ge_{0,02}O$, $Zn_{0,94}Al_{0,02}Ge_{0,04}O$ ve $Zn_{0,94}Al_{0,04}Ge_{0,02}O$ seramik toz malzemelerine ait XPS analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.30 $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{O}$ malzemesine ait XPS sonucu



Şekil 4.31 $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.04}\text{O}$ malzemesine ait XPS sonucu



Şekil 4.32 $\text{Zn}_{0,94}\text{Al}_{0,04}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$ malzemesine ait XPS sonucu

XPS analizleri yapılmış olan n- tipi seramik toz malzemelerin analiz sonucu elde edilen elementel kimlik ve atomik olarak element yüzdeleri Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.9 A3 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
Zn2p3	1022,12	2,664	57,26
O1s	531,24	2,895	20,24
C1s	285,22	2,812	9,12
Al2p	74,30	2,325	2,91
Ge2p3	1220,16	2,339	2,83

Tablo 4.10 B3 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

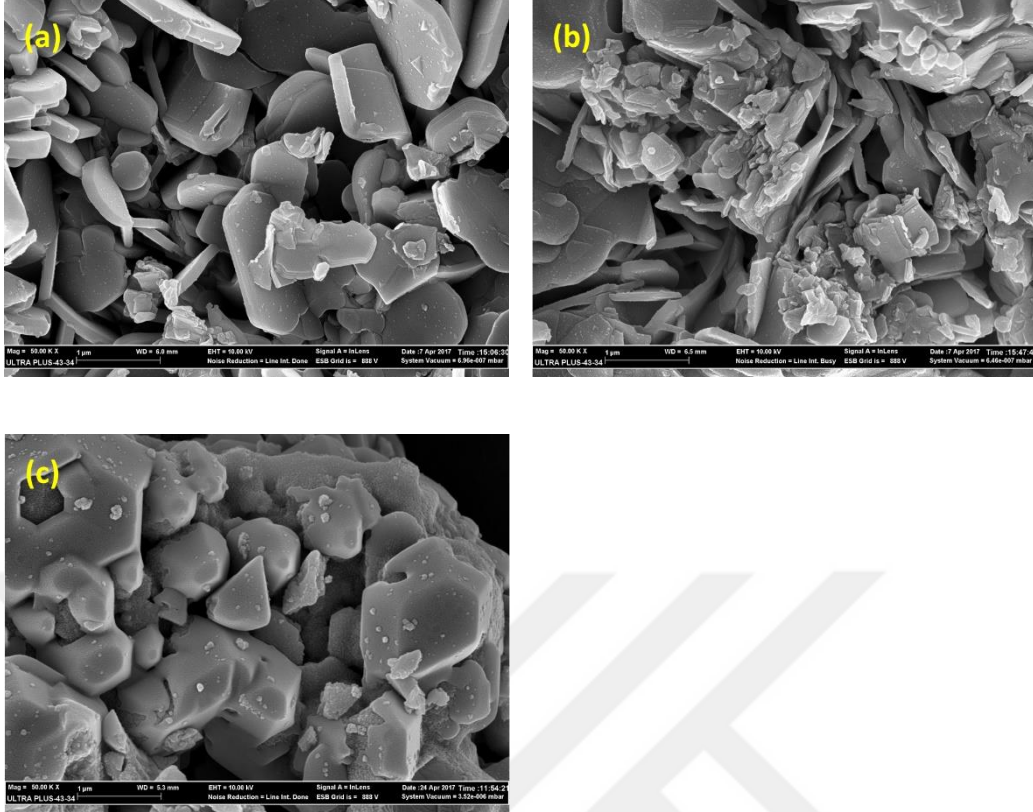
Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
Zn2p3	1022,38	1,752	25,34
O1s	531,85	2,955	37,28
C1s	285,91	2,713	19,33
Al2p	75,11	2,824	5,54
Ge3d	32,92	3,163	8,98
Ge2p3	1220,17	2,317	2,87

Tablo 4.11 C3 kodlu malzemenin elementel kimlik ve nicelikleri

Element ID	Pik (BE)	FWHM (eV)	Atomik %
Zn2p3	1022,32	2,859	24,20
O1s	531,54	1,880	38,69
C1s	285,36	2,984	14,77
Al2p	75,20	2,927	10,67
Ge3d	32,94	3,435	7,63
Ge2p3	1219,87	2,272	2,67

4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu

Çalışmanın bu aşamasında üretilen tüm toz malzemeler taramalı elektron mikroskobu yardımı ile gözlemlenmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.33'te gösterilmiştir. Görüntüler sonucunda üretilen toz malzemelerin tane yapıları beklenen şekillerde ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.33 $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ (a), $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ (b) ve $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}$ (c) malzemelerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

4.6 Termoelektrik Ölçümler

4.6.1 Seebeck Katsayısı

Üretilen toz malzemeler sıcak eşyönlü presleme yöntemi ile yoğun seramik parça haline getirilmiş ve bu malzemeler Seebeck katsayıları ölçülmüş ve 800 °C sıcaklıkta yapılan ölçüm sonuçları Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12 Üretilen katı numunelerin Seebeck katsayıları

Malzeme	Seebeck Katsayısı ($\mu\text{V/K}$)
$\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$	280,34
$\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$	243,71
$\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{O}$	-281,36

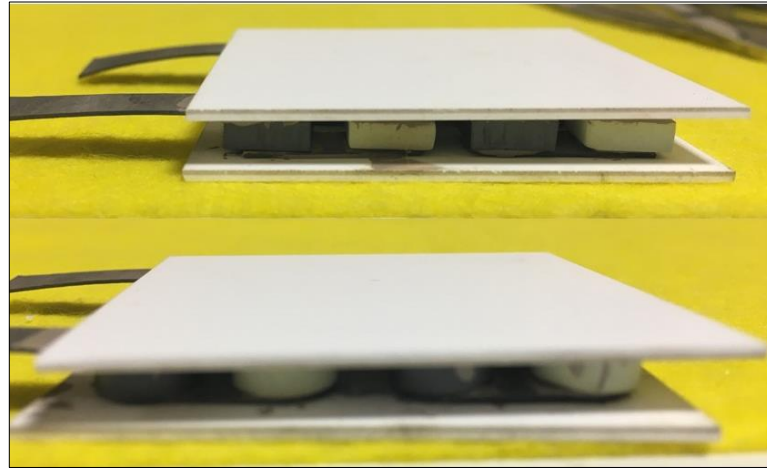
4.6.2 Termoelektrik Performans

Çalışma kapsamında üretilen seramik toz malzemeler sıcak eşyönlü presleme işlemi yardımıyla birer seramik modül haline getirildikten sonra Seebeck katsayıları ölçülmüş ve ardından ZT olarak adlandırılan termoelektrik performans (figure of merit) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. P-tipi malzemeler için yapılan ölçümler olumlu sonuçlar verirken n-tipi malzemeler literatürde yapılan çalışmalara göre daha az verimli sonuçlar sergilemiştir. Malzemelerin 800 °C sıcaklıkta ölçülen ZT değerleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13 Üretilen katı numunelerin ZT değerleri

Malzeme	ZT değeri
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	0,45
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	0,58
$\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ge}_{0,02}\text{O}$	0,05

Elde edilen malzemelerin ölçümleri tamamlandıktan sonra en yüksek performansı sergileyen termoelektrik çift seçilerek Şekil 4.34'te gösterilen bir jeneratör tasarlanmıştır.



Şekil 4.34 Termoelektrik jeneratör tasarımı (Kişisel arşiv, 2018)

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMALAR

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında, otomobiller, fabrikalar ve benzer kaynaklardan atılan atık ısının geri kazanılması maksatı ile yüksek sıcaklıklarda çalışabilen termoelektrik jeneratörlerin üretiminde kullanılacak p- ve n- tipi yarı iletken seramik toz malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, p- ve n-tipi termoelektrik yarıiletken malzemelerin sentezlenmesinde sol-jel üretim yöntemi tercih edilmiştir.

Termoelektrik jeneratör üretiminde kullanılması amaçlanan seramik esaslı p- ve n-tipi termoelektrik yarıiletken malzemeler düşük sıcaklıklarda sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Üretim aşamasında hazırlanan çözeltilerin bulanıklık testleri yapılmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Yapılan bulanıklık testleri sonucunda, üretim aşamasında kullanılan başlatıcı malzemelerin çözücüleri içerisinde başarıyla çözüldüğü tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında hazırlanan çözeltiler içerisine asidik katalizörler eklendiği için pH testleri sonucu solüsyonlar asidik karakterde tespit edilmiştir.

Sol-jel üretim yönteminin kademelerinden biri olan jelleşme kademesi tamamlandığında elde edilen jel malzemeler 200 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve kuruyan bu jeller ardından 300 °C sıcaklığa çıkarıldığında elde edilen kserojel malzemeler beher içerisinde kolaylıkla çıkarılmıştır. Bunun sebebi kserojel içerisinde bulunan organik bağların yanarak uzaklaşmaya başlamasıdır. Kurutma işleminden sonra yapılan deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Kurutma sonrası elde edilen $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2$ ve $0,3$), $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2$ ve $0,3$) ve $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{O}$ ($x = 0,02$ ve $0,04$, $y = 0,02$ ve $0,04$) malzemelere yapılan DTA/TG analizleri sonucunda 3 temel endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Bu reaksiyonlardan ilki düşük

sıcaklıklarda(180-220 °C) gerçekleşmiştir ve çözücü olarak saf su kullanılmasından kaynaklı jel içerisinde bulunan nemin bünyeden uzaklaşması reaksiyonudur. Ara sıcaklıklarda(300-400 °C) ikinci endotermik reaksiyon ise başlatıcı malzemeler olarak nitrat tuzlarının kullanılmasından kaynaklı organik bağların yanma reaksiyonudur. Nispeten yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen son endotermik reaksiyon ise istenilen fazın oluşma reaksiyonu olarak açıklanabilir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO bazlı bu malzemelerde DTA/TG analizlerinde ortalama %55-65 ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir.

2. Tez kapsamında üretilen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO bazlı malzemelere yapılan FTIR analizleri sonucunda malzeme bünyesinde bulunan organik bağların yapıyı terk etmeleri gözlemlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe organik bağları temsil eden piklerin yoğunlukları azalmıştır. Son ısıtıl işleminden sonra ise tüm malzemelerin FTIR pikleri yok olmuştur.
3. Üretilen p- tipi ve n- tipi yarı iletken seramik toz malzemelerin faz kompozisyonlarını tespit etmek amacı ile XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0,3}\text{La}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2$ ve $0,3$), $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0,1, 0,2$ ve $0,3$) ve $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{O}$ ($x = 0,02$ ve $0,04$, $y = 0,02$ ve $0,04$) yarı iletken toz malzemelerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre, Ag ve nadir toprak elementi katkılanmış $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin piklerinde saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin piklerine göre hafif kaymalar vardır. Aynı şekilde Al ve Ge katkılı ZnO malzemesinin XRD piklerinde de saf ZnO malzemesinin piklerine küçük kaymalar tespit edilmiştir. Bunun sebebi, saf $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve ZnO malzemelerine farklı oranlarda elementlerin katkılanmış ve bu katkılanan elementlerin saf oksit malzemenin kristal kafesinde yer almış olmasıdır.
4. Üretim aşamaları tamamlanan ve ısıtıl işlemleri yapılan yarı iletken seramik toz malzemelere XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda

katkılanmış olan elementlerde kayıp yaşanmadığı ve elde edilen final malzemenin bünyesinde var olduğu tespit edilmiştir. XPS analizleri sonucunda aynı zamanda malzeme bünyesinde bulunan tüm elementlerin atomik yüzdeleri gözlemlenmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen tüm seramik tozların detaylı malzeme karakterizasyonları tamamlanmış, bu aşamada Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetre (DTA/TG), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm karakterizasyon bulguları yukarıda bahsedildiği üzere detaylı olarak verilmiştir.

5.2 Gelecek Çalışmalar

Son günlerde, yüksek sıcaklıklarda çalışabilen ve kararlı olan oksit termoelektrik malzemeler ve bu malzemeler kullanılarak üretilmiş termoelektrik modüller bir hayli önemli hale gelmiştir. Bunun sebebi, enerji talebinin tüm dünyada hızla artıyor olması ve termoelektrik malzemelerin atık ısıyı elektrik enerjisine dönüştürebiliyor olmasıdır. Yenilikçi yaklaşımlarla üretilecek yeni termoelektrik malzemeler ile yapılan termoelektrik jeneratörler ile daha yüksek sıcaklıklarda verim alınabilir ve tüm atık ısı elektrik enerjisine dönüştürülebilir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışabilen ve daha verimli termoelektrik modüllerin üretimi yeni ve gelecek vadeden malzemeler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ancak ne yazık ki bu malzemelerin neredeyse tamamı ülkemize yurt dışından gelmektedir. Bu tür modüllerin, jeneratörlerin ve bileşenlerinin yerli sanayimizde üretilmesi, geliştirilmesi ve uygulanması memleketimiz adına oldukça önem taşımaktadır.

Projemizin, çok daha verimli, yeni ve gelecek vadeden termoelektrik modül ve jeneratörlerin üretimi için bir temel oluşturacağına ve bu termoelektrik modüllerin ve bileşenlerinin yerli üretime katkıda bulunacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

- Baday, Ç. (2014), *Optimization of peltier elements in terms of mechanical behaviours and developing new peltier materials*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Cai, K.F., Müller, E., Drasar, C., & Mrotzek, A. (2003). Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Materials Science and Engineering, B104*, 45-48.
- Choi, S.M., Lee, K.H., Lim, C.H., & Seo, W.S. (2011). Oxide-based thermoelectric power generation module using p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type $(\text{ZnO})_7\text{In}_2\text{O}_3$ legs. *Energy Conversion and Management*, 52, 335-339.
- Dikwa J., Ateba P. O., Quetel-Weben S., Ndjaka J. M. B. (2014). Influence of thermal cycles on thermoelectric uni-leg modules made of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{MnO}_3$ oxides. *Journal of Taibah University for Science*, 8, 385-393.
- Elsheikh, M.H., Shnawah, D.A., Sabri, M.F.M., Said, S.B.M., Hassan, M. H., Bashir, M.B.A., et al. (2014). A review on the thermoelectric renewable energy: principle paramaters that affect their performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 337-355.
- Erol, M. (2009). *Synthesis of garnet based films by sol-gel technique and investigation of their magneto-optic properties*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Fergus, J.W. (2012). Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 525–540.

- Güneş, M. ve Özenbaş, M. (2014). Effect of grain size and porosity on phonon scattering enhancement of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Journal of Alloys and Compounds*, 626, 360-367.
- Han, L., Jiang, Y., Li, S., Su, H., Lan, X., Qin, K., et al. (2011). High temperature thermoelectric properties and energy transfer devices of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ag}_x\text{O}_9$ and $\text{Ca}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 8970.
- Ihns, M., (2013). *Structural engineering of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric thin films*. Twente Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Twente.
- Lim, C.H., Choi, S.M., Seo, W.S., Kim, K.H., Kim, J.Y., & Park, H.H. (2012). Improvements of thermoelectric transport properties for a partially substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system by spark plasma sintering. *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, 3, 197-201.
- Louiza, A., Saliha, H., Sofiane, H., Kamel, G., & Lakhder, G. (2012). Structural and luminescence properties of pure and Al-doped ZnO nanopowders. *Materials Science and Engineering, B* 177, 902– 907.
- Maldonado, F., & Stashans, A. (2010). Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 784–787.
- Nong, N.V, Liu, C.J., & Ohtaki, M. (2011). High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{ACo}_4\text{O}_{9+\delta}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 977–981.
- Noudem, J.G., Lemonnier, S., Prevel, M., Reddy, E.S., Guilmeau, E., & Goupil, C., (2008). Thermoelectric ceramics for generators. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 41–48.

- Pierre A., C. (1998) “Introduction to Sol-Gel Processing”, *Kluwer Academic Publishers*, Boston, Dordrecht, London.
- Pinitsoontorn, S., Lerssongkram, N., Harnwunggmoung, A., Kurosaki, K. ve Yamanaka, S. (2010). Synthesis, mechanical and magnetic properties of transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 432.
- Qu, X., Wang, W., Lv, S., & Jia, D. (2011). Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO. *Solid State Communications*, 151, 332–336.
- Sotelo, A., Rasekh, Sh., Torres, M.A., Bosque, P., Madre, M.A. ve Diez, J.C. (2014). Effect of synthesis methods on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramic performances. *Journal of Solid State Chemistry*. 221, 247-254.
- Tang, G.D., Wang, Z.H., Xu, X.N., Qiu, L., Xing, L., & Du, Y.W. (2010). Thermoelectric properties $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ with Lu substitution. *Journal of Material Science*, 45, 3969-3973.
- Temizer, İ., İlkılıç, C., Tanyeri, B. Ve Cihan, Ö. (2012). Termoelektrik teknolojisinin taşıt sistemleri üzerindeki etkileri. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 2, 199-209.
- Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y. (2013). General principles of sol-gel. *Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 456–476.
- Van, N.N., & Pryds, N. (2013). Nanostructured oxide materials and modules for high temperature power generation from waste heat. *Advances In Natural Sciences: Nanoscience And Nanotechnology*, 4, 023022.
- Wang, Y., Sui, Y., Cheng, J., Wang, X., & Su, W. (2009). Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 817–821.

Wang, Y., Sui, Y., Cheng, J., Wang, X., Miao, J., Liu, Z., et al. (2008). High temperature transport and thermoelectric properties of Ag-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 448, 1-5.

Yarı İletkenler Ders Notları(2006). *Harran Üniversitesi*
<http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.Yariiletkenler.pdf>, 48-58.

Zhang, F.P., Zhang, X., Lu, Q.M., Zhang, J.X, Liu, Y.Q., & Zhang, G.Z. (2011). Preparation and high temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxides. *Solid State Ionics*, 201, 1-5.

