$SrCoO_2$ Bazlı Manyetik Malzemelerde Termoelektrik Özelliklerin Araştırılması

Program Kodu: 1002

Proje No: 115F273

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Serdar ALTIN

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Ali BAYRİ

Bursiyer(ler):
Erdinç ÖZ

KASIM 2016
MALATYA

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışma, TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek projeleri kapsamında 115F273 nolu proje ile yapılmış olup bu projenin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMUNA (TÜBİTAK),

TEŞEKKÜR EDERİM

ÖZET

1002-Hızlı Destek Programı

$SrCoO_2$ Bazlı Manyetik Malzemelerde Termoelektrik Özelliklerin Araştırılması

Doç. Dr. Serdar ALTIN

130+xiii sayfa

2016

TÜBİTAK 1002-Hızlı Destek Programı kapsamında 115F273 nolu proje ile $SrCoO_3$ sisteminin termoelektrik performansı üzerine deneysel araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, $SrCo_{1-x}Re_xO_3$ (Re: Mn, Ru, Ni; x=0, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) kompozisyonlu örnekler, daha önce literatür kapsamında yapılmamış olan, katıhal reaksiyon metodu ile üretilmiş ve yapısal, elektriksel, manyetik ve termal karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen saf $SrCoO_3$ ve katkılı örneklerin termoelektrik sonuçları arasında Ru x=0.75 katkılaması ile 725K sıcaklığında elde edilen 10^{-2} seviyesindeki ZT katsayısı, bu malzemenin teknolojik uygulamalar bakımından umut vaat edici olduğunu göstermiştir. Ayrıca, proje kapsamında üretilen örneklerin manyetik ve termoelektrik özellikleri arasındaki ilişkide ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: $SrCoO_2$, Termoelektrik, Rutenyum, Manganez, Nikel, Manyetik

Abstract

TUBITAK 1002-Fast Support Program

Investigation of Thermoelectric Properties in SrCoO2 Based Magnetic Materials

Assoc. Prof. Serdar ALTIN

130+xiii pages

2016

Within the scope of TUBITAK 1002-Fast Support Program Project No. 115F273 thermoelectric and magnetic performances experimental research and development works have been conducted of $SrCoO_3$. In this context, $SrCo_{1-x}Re_xO_3$ (Re: Mn, Ru, Ni; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, and 1) compound samples produced by solid state reaction method and investigated structural, electrical, magnetic and thermal characterizations. $SrCoO_3$ fabrications for the first time in the literature was carried out by solid state reaction method with this project. Ru x = 0.75 doped samples have 10^{-2} ZT coefficient level, which is meaning, this material is promising for technological applications. Also, within the scope of the project, the relationship between magnetic and thermoelectric properties has revealed produced samples.

Keywords: $SrCoO_3$, Thermoelectric, Ruthenium, Manganese, Nickel, Magnetic

İÇİNDEKİLER

	ÖNSÖZ	**i**
	ÖZET	**ii**
	ABSTRACT	**iii**
	İÇİNDEKİLER	**iv**
	ŞEKİLLER DİZİNİ	**vii**
	TABLOLAR DİZİNİ	**xii**
	SEMBOLLER	**xiii**
1.	**GİRİŞ**	**1**
2.	**TERMOELEKTRİK ETKİ**	**2**
2.1.	Seebeck Etkisi	2
2.2.	Peltier Etkisi	4
2.3.	Thomson Etkisi	5
2.4.	Termoelektrik Verimlilik	6
2.5.	Elektriksel İletkenlik	7
2.6.	Termal İletkenlik	7
2.7.	ZT Katsayısının Optimizasyonu ve Termoelektrik Materyal Seçimi	8
2.8.	Fonon-Cam Elektron-Kristal (PGEC) Teorisi	10
2.9.	Termoelektrik Materyaller	10
2.9.1.	Kobalt oksit bazlı termoelektrik materyaller	12
2.9.2.	$NaCo_2O_4$ Termoelektrik Materyali	12
2.9.3.	$Ca_3Co_4O_9$ Termoelektrik Materyali	13
2.9.4.	$SrCoO_3$ Materyali	13
2.10.	Termoelektrik Cihazlar ve Uygulamaları	18
3.	**DENEYSEL YÖNTEMLER**	**20**
3.1.	Örneklerin Hazırlanması	21
3.2.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	21
3.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ve Enerji Dağılımı X-Işınları (EDX) Analizi	21
3.4.	Termoelektrik (S-T, κ-T, ρ-T ve ZT Katsayısı) Ölçümler	21
3.5.	Manyetik Ölçümler (M-T ve M-H)	22
4.	**DENEYSEL SONUÇLAR**	**23**
4.1.	Yapısal Karakterizasyon İşlemleri	23
4.1.1.	Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)	23
4.1.2.	TG Analiz Sonuçları	27
4.1.3.	$SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_3$ Fazlarının Oluşum Şartlarının Belirlenmesi	32
4.1.4	Katkılı Örneklerin XRD Sonuçları	39
4.1.4.1.	Mn katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin XRD Analizleri	39
4.1.4.2.	Ni katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin XRD Analizleri	42
4.1.4.3.	Ru katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin XRD Analizleri	44
4.1.5.	Morfolojik Yapı Analizleri	47
4.1.5.1.	$SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri	47
4.1.5.2.	Mn katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri	50
4.1.5.3.	Ni katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri	55
4.1.5.4.	Ru katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri	59
4.2.	Elektriksel Ölçüm Sonuçları	63
4.2.1.	Düşük Sıcaklık Elektriksel Ölçüm Sonuçları	63
4.2.1.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar	63
4.2.1.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar	66

4.2.1.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	67
4.2.1.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	68
4.2.2.	Yüksek Sıcaklık Elektriksel Ölçümler.....	68
4.2.2.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	68
4.2.2.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	70
4.2.2.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	72
4.2.2.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	73
4.3.	Termoelektrik Ölçüm Sonuçları.....	74
4.3.1.	Düşük Sıcaklık Termoelektrik Ölçümler.....	74
4.3.1.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO2_{.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	74
4.3.1.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	75
4.3.1.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	75
4.3.1.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	76
4.3.2.	Yüksek Sıcaklık Termoelektrik Ölçümler.....	77
4.3.2.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	77
4.3.2.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	79
4.3.2.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	80
4.3.2.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	81
4.4.	Termal İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	82
4.4.1.	Düşük Sıcaklık Termal İletkenlik Ölçümleri.....	82
4.4.1.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	82
4.4.1.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	83
4.4.1.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	84
4.4.1.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	85
4.4.2.	Yüksek Sıcaklık Termal İletkenlik Ölçümleri.....	86
4.4.2.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	86
4.4.2.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	87
4.4.2.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	88
4.4.2.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	89
4.5.	Güç Faktörü Hesaplamaları.....	90
4.5.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	90
4.5.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	92
4.5.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	92
4.5.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	94
4.6.	ZT Katsayısı Hesaplamaları.....	95
4.6.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	95
4.6.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	97
4.6.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	98
4.6.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	99
4.7.	Saf, Mn, Ni ve Ru katkılı üretilen $SrCoO_3$ örneklerinin Manyetik Özellikleri.....	102
4.8.	Saf, Mn, Ni ve Ru Katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin M-H Analiz Sonuçları	106
4.8.1.	$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar.....	106
4.8.2.	Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	107
4.8.3.	Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	109
4.8.4.	Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar.....	110
4.9.	Örneklerin Spin Durumlarının Araştırılması	111
4.10	Termoelektrik Özelliklerin Manyetik Özellikler ile Korelasyonunun İncelenmesi	113
4.11	Üretilen Örneklerin Sensör Özelliklerinin Araştırılması	114

5. SONUÇ ve YORUM……..... 116
6. KAYNAKLAR……..... 126

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Temel enerji kaynaklarının tüketilmesinde kayıp enerjinin termoelektrik jeneratörlerle yeniden kullanılabilir enerjiye dönüştürülmesi..... 1
Şekil 2.1. Seebeck etkisi..... 2
Şekil 2.2. Seebeck etkisinin şematik gösterimi..... 3
Şekil 2.3. Peltier Etkisi..... 5
Şekil 2.4. Thomson etkisi..... 6
Şekil 2.5. Taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak termoelektrik performans değişimi..... 9
Şekil 2.6. Kafes tipi kristal yapı..... 10
Şekil 2.7. p ve n-tipi bazı termoelektrik materyallerin ZT katsayıları..... 11
Şekil 2.8. CoO_2-bazlı termoelektrik oksitler; a)Na_xCoO_2 b)$Ca_3Co_4O_9$ c)$Bi_2Sr_2Co_2O_y$..... 12
Şekil 2.9. $SrCoO_3$ materyalinin kristal yapısı..... 14
Şekil 2.10. $SrCoO_{2.5}$ kristal yapısı ve oksijen miktarına bağlı direnç değişimi.. 14
Şekil 2.11. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile in-situ XRD desenleri ile $SrCoO_3$ eldesi..... 16
Şekil 2.12. SrCoOx fazlı örnekler için optik renk örnekleri a) x=2.5 fazı için Siyah grisi renk, b) x=3 fazı için Metalik altın renk..... 16
Şekil 2.13. Tek kristal $SrCoO_3$' e ait sıcaklığa bağlı direnç değişimi..... 17
Şekil 2.14. Termoelektrik modülün yapısı..... 18
Şekil 4.1. $SrCoO_3$ başlangıç kompozisyonlu $SrCO_3$ ve Co_3O_4 kimyasal toz karışımlarına ait DTA analiz sonucu..... 23
Şekil 4.2. $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ başlangıç kompozisyonlu $SrCO_3$, Co_3O_4 ve MnO_2 kimyasal tozları karışımlarına ait diferansiyel termal analiz sonucu..... 24
Şekil 4.3. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ başlangıç kompozisyonlu $SrCO_3$, Co_3O_4 ve NiO kimyasal tozları karışımlarına ait diferansiyel termal analiz sonucu..... 26
Şekil 4.4. $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ başlangıç kompozisyonu $SrCO_3$, Co_3O_4 ve Ru_2O_3 kimyasal tozları karışımlarına ait diferansiyel termal analiz sonucu..... 27
Şekil 4.5. Saf örneğe ait TG analiz sonucu..... 28
Şekil 4.6. Mn katkılı örneklere ait TG analiz sonucu..... 29
Şekil 4.7. Ni katkılı örneklere ait TG analiz sonucu..... 30
Şekil 4.8. Ru katkılı örneklere ait TG analiz sonucu..... 31
Şekil 4.9. Katı hal reaksiyon metodu ile farklı sıcaklık ve gaz ortamlarında üretilen $SrCoO_3$ başlangıç kompozisyonu örneklere ait XRD grafiği..... 33
Şekil 4.10. $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_3$ fazlarının kristal yapıları..... 33
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda ani soğutma ile üretilen örneklerin x-ışınları kırınım desenleri..... 34
Şekil 4.12. Saf H_2O ile öğütülen örneklere ait x-ışınları kırın desenleri..... 35
Şekil 4.13. %70 N H_2O_2 ile öğütülen örneklere ait x-ışınları kırın desenleri..... 36
Şekil 4.14. Yüksek basınç altında sıkıştırılarak hazırlanan örneklere ait X-ışınları kırınım desenleri..... 37

Şekil 4.15. Yüksek basınç altında preslenen numunelerin ısıl işlem sonrası durumları a)pres uygulanmadan üretilen $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örnek, b) pres uygulanarak üretilen $SrCoO_3$ fazına ait örnek..... 37
Şekil 4.16. 300 bar basınç ile pelet haline getirilen ve çift ısıl işlem uygulanan peletlere ait XRD kırınım deseni (kırmızı bar: $SrCoO_3$ fazına ait karakteristik pikler)..... 38
Şekil 4.17. Isıl işlem sırasında üst üste gelen örneklerin altında kalan kısımların (kırmızı daire bölgeleri) oksitlenmediği ve $SrCoO_{2.5}$ fazında kaldıkları tespit edilmiştir..... 38
Şekil 4.18. $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklere ait X-ışınları kınım desenleri ve faz analizi..... 40
Şekil 4.19. $SrMnO_3$ bileşiğinin kristal yapısı..... 40
Şekil 4.20. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ örneklere ait X-ışınları kınım desenleri ve faz analizi. 43
Şekil 4.21. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ örneklerinden x=0 ve x=0.25 örneklerinin XRD kırınımlarının karşılaştırılması. Kırmızı çizgi ile de belirtildiği gibi katkılama ile birlikte x=0.25 örneğine ait pikler sola doğru kaymıştır..... 44
Şekil 4.22. $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ örneklere ait X-ışınları kınım desenleri ve faz analizi..... 45
Şekil 4.23. $SrRuO_3$ bileşiğinin kristal yapısı..... 45
Şekil 4.24. $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ örneklerinin XRD piklerinin karşılaştırılması. Katkılama seviyesinin artması ile kırmızı çizgi ile de belirtildiği gibi pik değerleri sola kaymıştır..... 47
Şekil 4.25. Isıl işlem sonucu oksijen miktarları değiştirilmiş SrCoO örneklerinin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları. Sarı renkli SrCoO örneğinin a) 20.000 büyütme ve b) 2.500 büyütmedeki, siyah renkli SrCoO örneklerinin c) 20.000 büyütme ve d) 2.500 büyütmedeki SEM fotoğrafları..... 48
Şekil 4.26. $SrCoO_3$ fazına ait EDX verileri..... 49
Şekil 4.27. $SrCoO_{2.5}$ fazına ait EDX sonuçları..... 50
Şekil 4.28. $SrCo_{1-x}Mn_xO_z$ örneklerinden a) x=0.125, b) x=0.25, c) x=0.5, d) x=0.75 ve e) x=1 katkılamalı örneklerin SEM fotoğrafları. Fotoğraflar 20.000 büyütmede alınmış, fotoğraflar içerisindeki küçük resimler ise 5.000 büyütmede alınan genel SEM fotoğraflarıdır. 51
Şekil 4.29. Mn katkılı örneklere ait EDX dataları..... 55
Şekil 4.30. $SrCo_{1-x}Ni_xO_z$ örneklerinden a) x=0.25, b) x=0.5, c) x=0.75 ve d) x=1 katkılamalı örneklerin SEM fotoğrafları. Fotoğraflar 20.000 büyütmede alınmış, fotoğraflar içerisindeki küçük resimler ise 5.000 büyütmede alınan genel SEM fotoğraflarıdır..... 56
Şekil 4.31. Ni katkılı örneklere ait EDX sonuçları..... 59
Şekil 4.32. $SrCo_{1-x}Ru_xO_z$ örneklerinden a) x=0.25, b) x=0.5, c) x=0.75 ve d) x=1 katkılamalı örneklerin SEM fotoğrafları. Fotoğraflar 20.000 büyütmede alınmış, fotoğraflar içerisindeki küçük resimler ise 5.000 büyütmede alınan genel SEM fotoğraflarıdır..... 60
Şekil 4.33. Ru katkılı örneklere ait EDX analizi sonuçları..... 63
Şekil 4.34. $SrCoO_3$ örneğinin 50-300 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği..... 64
Şekil 4.35. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin 50-300 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği..... 65

Şekil 4.36. $SrCoO_{3-n}$ örneğinin 50-300 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği..... 65
Şekil 4.37. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$(x=0.125, 0.25, 0.5 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık özdirenç ölçüm sonuçları. Ölçümler direnç olarak yapıldığından örneklerde 270 K altında cihazın ölçüm limitleri geçmiş ve data alınamamıştır. Değerler arasındaki farklılık boyutlardan kaynaklanmaktadır. 0.75 kodlu örneğin ölçümleri alınamamıştır..... 66
Şekil 4.38. Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75)örneklerinin düşük sıcaklığa bağlı özdirenç değişimleri. x=1 kodlu örneğin ölçümü cihaz duyarlık sınırlarını geçtiği için alınamamıştır..... 67
Şekil 4.39. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$(x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 100-300 K sıcaklık aralığındaki elektriksel özdirenç ölçüm sonuçları..... 68
Şekil 4.40. $SrCoO_3$ örneğinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği..... 69
Şekil 4.41. $SrCoO_{3-n}$ örneğinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği..... 69
Şekil 4.42. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık özdirenç ölçüm sonuçları..... 71
Şekil 4.43. Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklığa bağlı özdirenç değişimleri..... 72
Şekil 4.44. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$(x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki elektriksel özdirenç ölçüm sonuçları..... 73
Şekil 4.45. $SrCo_3$, $SrCoO_{3-n}$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin düşük sıcaklık (25-300K) bölgesinde alınmış Seebeck katsayıları ölçüm sonuçları..... 75
Şekil 4.46. Ni katkılanmış $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5 ve 0.75) örneklerinin 25-300 K sıcaklık bölgesindeki Seebeck katsayılarının sıcaklıkla birlikte değişimi. x=1 katkılı örneğin direncinin çok yüksek olmasından dolayı S ölçümleri alınamamıştır..... 76
Şekil 4.47. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}$,Rui_xO_3 (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesindeki Seebeck katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi..... 77
Şekil 4.48. $SrCoO_3$ örneğinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısının değişimi... 78
Şekil 4.49. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısının değişimi. 78
Şekil 4.50. $SrCoO_{3-n}$ örneğinin 300-700 K sıcaklık aralığındaki Seebeck katsayısının değişimi..... 79
Şekil 4.51. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklerinin (x=0.125, 0.25, 0.5) Seebeck katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi. Yüksek katkılı örneklerde kararlı ölçüm alınamamıştır..... 80
Şekil 4.52. Ni katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5) örneklerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayılarının değişimi..... 81
Şekil 4.53. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayılarının değişimi..... 82
Şekil 4.54. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin düşük sıcaklık bölgesindeki termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi..... 83

Şekil 4.55. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi..... 84
Şekil 4.56. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25,0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi..... 85
Şekil 4.57. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi..... 86
Şekil 4.58. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi..... 87
Şekil 4.59. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi..... 88
Şekil 4.60. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25,0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi..... 89
Şekil 4.61. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi..... 90
Şekil 4.62. $SrCoO_3$ örneğinin a) düşük sıcaklıkta ve b) yüksek sıcaklık bölgelerindeki güç faktörü değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 91
Şekil 4.63. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin a) düşük sıcaklıkta ve b) yüksek sıcaklık bölgelerindeki güç faktörü değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 91
Şekil 4.64. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x= 0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi. 92
Şekil 4.65. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi..... 93
Şekil 4.66. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi..... 93
Şekil 4.67 Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesindeki sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi..... 94
Şekil 4.68. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi..... 95
Şekil 4.69 $SrCoO_3$ örneğinin a) düşük sıcaklıkta ve b) yüksek sıcaklık bölgelerindeki ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 96
Şekil 4.70. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin a) düşük sıcaklıkta ve b) yüksek sıcaklık bölgelerindeki ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 96
Şekil 4.71. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x= 0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi..... 97
Şekil 4.72. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi..... 98
Şekil 4.73. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayısı değerlerinin değişimi..... 99

Şekil 4.74. Ru katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi..... 100
Şekil 4.75. Ru katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi..... 101
Şekil 4.76. $SrCoO_{2.5}$ ve $Sr.CoO_3$ fazlarının 2000 Oe alan altında M-T ölçüm sonuçları..... 102
Şekil 4.77. Mn katkılı örneklerin 2000 Oe alan altında M-T ölçüm sonuçları.... 104
Şekil 4.78. Ni katkılı örneklerin 2000 Oe alan altında M-T ölçüm sonuçları..... 105
Şekil 4.79. Ru katkılı örneklerin 2000 Oe alan altında M-T ölçüm sonuçları.... 105
Şekil 4.80. (a) $SrCoO_3$ ve (b) $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri..... 106
Şekil 4.81. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri..... 108
Şekil 4.82. Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri..... 110
Şekil 4.83. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri..... 110
Şekil 4.84. Tablo 4.7.1 de elde edilen manyetizasyon ve S değerlerinin değişimi. Mavi çizgi $y=a+bx+cx^2$ denklemine göre fit edilen eğriyi göstermektedir..... 114

TABLOLAR DİZİNİ

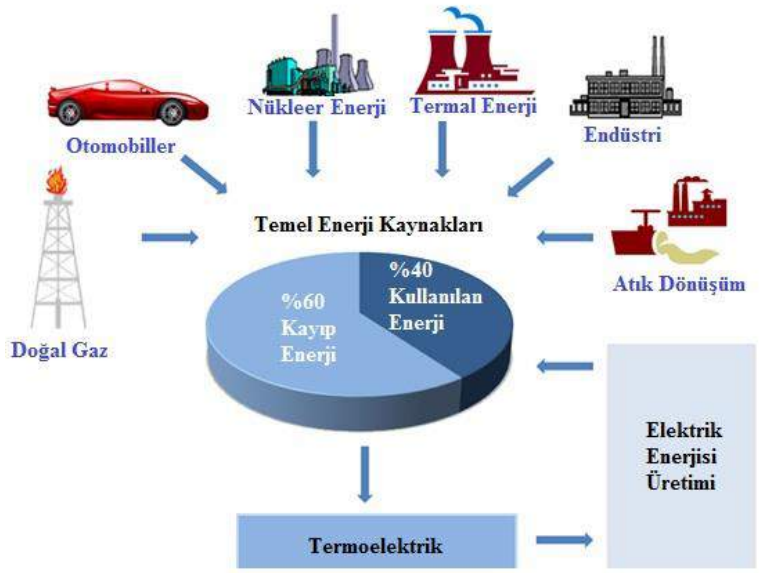
Tablo 4.1.	Mn katkılı örneklerde TG analizlerine göre kütle değişimleri.....	28
Tablo 4.2.	Ni katkılı örneklerin TG analizlerine göre kütle değişimleri……..	30
Tablo 4.3.	Ru Katkılı TG analizlerine göre kütle değişimleri……	31
Tablo 4.4.	Mn katkılı $SrCoO_3$ örneklerinin kristal parametreleri ve hacimleri.	41
Tablo 4.5.	Ni katkılı örneklerin birim hücre parametreleri……	43
Tablo 4.6.	Ru katkılaması yapılmış $SrCoO_3$ bileşiklerinin birim hücre parametreleri ve hacimleri……..	46
Tablo 4.7.	Oda sıcaklığında saf ve katkılı örneklerin M, S, ρ, ve K değerleri....	103
Tablo 4.8.	Üretilen örneklerin M-T eğrilerinin 200-300 K sıcaklık aralığında Curie-Weiss fit sonuçları …….	112
Tablo 4.9.	Saf ve katkı iyonlarının farklı valans değerine ve elektronik düzenlenmine bağlı olarak düşük spin (LS), ara spin (IS) ve yüksek spin (HS) durumlarında olası etkin manyetik moment değerleri ……..	113

SEMBOLLER

T	Sıcaklık
T_c	Kritik Sıcaklık
S	Seebeck Katsayısı
V	Potansiyel Fark
E	Elektrik alan
Π	Peltier Katsayısı
Q	Isı
I	Akım
M	Thomson Katsayısı
κ	Termal İletkenlik Katsayısı
κ_{car}	Elektronların Termal İletkenlik Katsayısı
κ_{ph}	Fononların Termal İletkenlik Katsayısı
μ	Mobilite
σ	Elektriksel İletkenlik
ρ	Özdirenç
v	Ses Hızı
C	Isı Sığası
η	Verimlilik
ZT	Figure of Merit Katsayısı

1. GİRİŞ

Dünya üzerinde insan nüfusunun artması, enerji ihtiyacında orantılı bir atış meydana getirmektedir. Gezegenimizde birincil enerji kaynağı olarak kullanılmakta olan fosil yakıt üretimi de buna bağlı olarak arttırılmaktadır, Şekil 1.1. Fakat fosil kaynaklardan elde edilen yakıt türleri, günümüzde var olan yüksek çevre kirliliğini daha da arttırmaktadır. Ayrıca, dünya üzerindeki fosil kaynakların tükenme seviyesine gelmesi, alternatif enerji kaynaklarına yönelimi ve mevcut enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasını gerektirmektedir. Bu verimi sağlamak için öncelikli olarak enerji kaynaklarının tüketilmesinde ortaya çıkan artık ısı enerjisinin geri kazanılması gerekmektedir.



Şekil 1.1. Temel enerji kaynaklarının tüketilmesinde kayıp enerjinin termoelektrik jeneratörlerle yeniden kullanılabilir enerjiye dönüştürülmesi (Subramanian, 2008).

ABD'de yapılan bir araştırma sonucu, üretilen enerjinin % 60'ından fazlasının artık ısı enerjisi olarak kaybolduğunu göstermektedir (Tritt vd., 2008). Bu artık ısı enerjisi, kısmi olarak katı hal termoelektrik jeneratörler vasıtasıyla elektrik enerjisine çevrilerek geri kazanılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Şekil 1.1. de de görüldüğü gibi birçok farklı kaynaktan elde edilen enerjinin büyük bir kısmının kullanılmadan kaybolduğu fakat bu kullanılamayan enerjinin ise termoelektrik malzemeler ile elektrik enerjisine çevrilebileceği görülmüştür. Bu amaçla hem metal-alaşım malzemelerden hem de oksitli malzemelerden yeni termoelektrik cihazlar geliştirilmeye çalışılmaktadır.

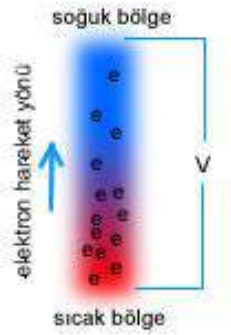
2. TERMOELEKTRİK ETKİ

Termoelektrik etki, bir materyalin ısı enerjisi ile elektrik enerjisi arasındaki enerji dönüşüm etkisi olarak tanımlanabilir. Yani, materyal içerisinde hem termal hem de elektriksel etki aynı anda mevcuttur. Bir materyal üzerinde oluşturulacak sıcaklık farkı, materyal içerisindeki yüklü parçacıkların sıcak uçtan ısı enerjisi alarak soğuk uca doğru yayılmasına sebep olacaktır. Bu hareket sonucu materyal üzerinde termal akım meydana gelmektedir. Soğuk uca doğru hareket eden yükler arkalarında zıt yüklü holleri bırakır. Bunun sonucu olarak sıcak uçta pozitif yüklü holler bulunurken soğuk uçta negatif yüklü elektronlar birikir. Böylelikle termoelektrik voltaj farkı ortaya çıkar. Bu voltaj aynı zamanda ısı enerjisinden elektrik enerjisi üretimi anlamına gelmektedir.

Termoelektrik etki genel olarak üç temel termoelektrik olay ile tanımlanmaktadır: Seebeck etkisi, Peltier etkisi ve Thomson etkisi (Sales, 2002).

2.1. Seebeck Etkisi

Seebeck etkisi termoelektrik etkinin ilk keşfini açıklamaktadır. 1821 yılında Alman fizikçi Thomas Seebeck tarafından keşfedilmiştir. Seebeck, iki farklı cins metalin oluşturduğu hetero-eklem yapıda, eklemler arası bir sıcaklık farkı uygulandığı zaman bir manyetik alan oluştuğunu gözlemlemiştir (Seebeck, 1821). Oluşan manyetik alan, sıcak bölgede ısı enerjisi alan elektronların soğuk bölgeye doğru hareket ederken oluşturdukları termal akımdan kaynaklanmıştır. Isı enerjisi alan elektronların, sıcak bölgeden soğuk bölgeye gitmeleri sonucunda soğuk bölge negatif (-) yüklenmiş ve sıcak bölge ise pozitif (+) yüklenmiştir. Böylece iki bölge arasında bir elektrik alan ve dolayısıyla bir potansiyel fark oluşmuştur (şekil 2.1).



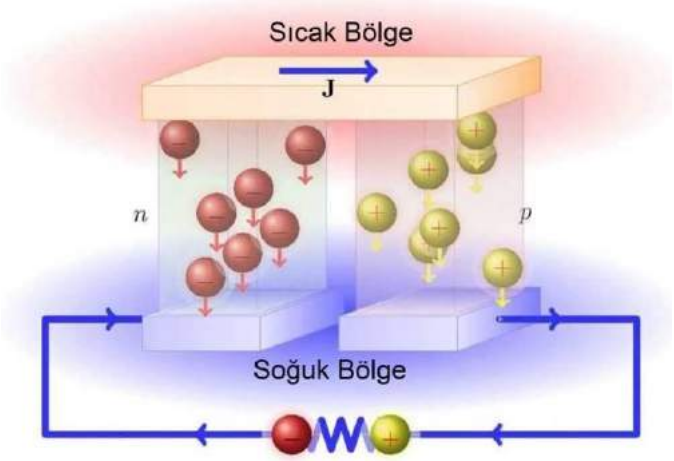
Şekil 2.1. Seebeck etkisi (Bernard, 1972).

Seebeck, tahminleri ve yaptığı deneysel çalışmalar sonucunda uygulanan sıcaklık farkının bir potansiyel fark oluşturduğunu gözlemlemiştir ki bu etkiye kendi adına Seebeck

Etkisi demiştir (Bernard, 1972). Seebeck etkisi örnek ucundaki sıcaklık farkı ve voltaja bağlı olarak;

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (VK^{-1}) \tag{1.1}$$

Burada ΔV; devrede ölçülen voltaj, ΔT; eklemler arasında oluşturulan sıcaklık farkı ve S; Seebeck katsayısı veya termo-elektromotor kuvveti olarak tanımlanmaktadır, Şekil 2.2. Bir başka deyişle birim sıcaklık başına düşen voltaj farkı miktarı Seebeck katsayısı olarak tanımlanmaktadır. Bu fark sıcak uçtan soğuk uca doğru termodinamik dengeye ulaşılıncaya kadar devam eder (Bernard, 1972).



Şekil 2. 2. Seebeck etkisinin şematik gösterimi (Ytimg, 2016).

Seebeck katsayısı, teorik olarak Mott denkleminden de türetilebilmektedir (Sateke vd., 2004; Xu vd., 2005) Mott denklemine göre normal metaller ve geçiş metalleri için Seebeck katsayısı yazılacak olursa (Pollock, 1985);

$$\text{Normal metaller için} \quad S = A\frac{\pi^2}{2}\frac{k_B{}^2 T}{e E_f} \tag{1.2}$$

$$\text{Geçiş metalleri için} \quad S = A'\frac{\pi^2}{6}\frac{k_B{}^2 T}{e\,(E_0 - E_f)} \tag{1.3}$$

Denklem (1.2) ve (1.3)' de A; elektronun etkin kütlesi için termal iletkenlik katsayısı, k_B; Boltzmann sabiti, T; sıcaklık, e; elektron yükü, E_f; Fermi enerjisi, E_0; d-bandının enerji seviyesidir.

Debye sıcaklığı veya bu sıcaklık yakınlarında normal metaller için A katsayısı yaklaşık olarak ($\frac{2}{3}x$) dür. Burada "x" elde edilen deneysel katsayıdır . Yine debye sıcaklığı veya bu

sıcaklık civarındaki değerler için geçiş metallerinin A′ katsayısı yaklaşık olarak (-1) e eşittir (Pollock, 1985). Bu değerler kullanılarak normal metaller ve geçiş metalleri için Mott Denklemi yeniden düzenlenecek olursa; normal metaller için denklem (1.4), geçiş metalleri için denklem (1.5) elde edilir.

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B{}^2 T}{eE_f}X \tag{1.4}$$

$$S = -\frac{\pi^2}{6}\frac{k_B{}^2 T}{e(E_0 - E_f)} \tag{1.5}$$

Seebeck katsayısının değeri, devreyi oluşturan materyalnin karakteristik özelliklerine bağlıdır. Örneğin n-tipi bir yarıiletken için S değeri negatif (-), p-tipi bir yarıiletken için ise pozitiftir (+). Bunun sebebi ise yüklerin sıcak ve soğuk uçta birikmelerine göre oluşan voltaj farkından (ΔV) kaynaklanmaktadır. Dolayısı ile seebeck katsayısının ölçülmesi ile taşıyıcı tipinin belirlenmesi sağlanabilir.

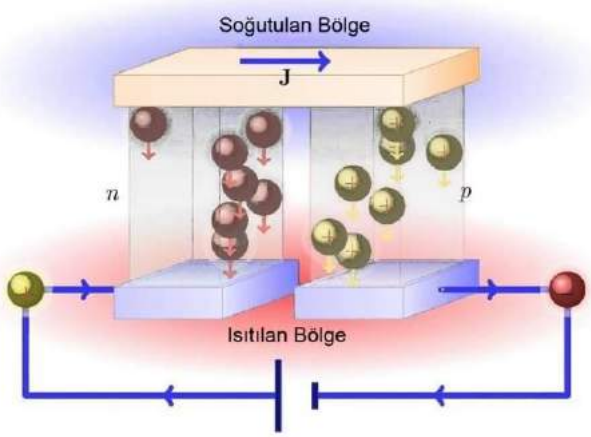
2.2. Peltier Etkisi

Peltier etkisi, Jean Peltier tarafından 1834 yılında keşfedilmiştir. Peltier etkisi, iki farklı metal tel ekleminden DC akım geçirilmesi durumunda, akım yönünde ısınma veya soğuma olacağını göstermektedir. Devre üzerinden DC akımı geçirildiğinde bir Joule ısısı oluşur ve bu ısı bir kontak noktasında emilirken diğer bir kontak noktasında ısı salınır. Joule ısısı, elektrik akımı taşıyan materyallerde ortaya çıkan ohm veya direnç ısısı olarak tanımlanmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarı devreden geçirilen DC akımla doğru orantılıdır:

$$Q = \pi . I \tag{1.6}$$

Burada Q; birim zamanda transfer edilen ısı miktarı (W), I; devreden geçen DC akım, π; Peltier katsayısıdır. Peltier katsayısı, bir materyalde birim yük başına ne kadar ısı taşındığını gösterir.

Peltier etkisi, genel olarak bakıldığında Seebeck etkisinin tam tersi olarak da algılanabilir, Şekil 2.3 (Peltier, 1834).



Şekil 2. 3. Peltier Etkisi (Ytimg, 2016).

Materyaller üzerine verilen harici elektriksel güç, elektronların sistem içinde hareket etmeleri için gerekli enerjiyi sağlamakta ve böylece hareket eden elektronlar gerekli enerji düzeyleri arasında ilerlerken beraberinde ısı taşımaktadır. Dışarıdan verilen güç arttırılırsa hareketlilik kazanan elektron sayısıda artacağından, soğurulan ısı ile açığa çıkan ısı miktarıda artacaktır. Bu prensip kullanılarak genelde gaz kullanılmadan geliştirilen soğutma sistemleri tasarlanmıştır. Peltier soğutucular güncel hayatımızda farklı uygulamalar ile karşımıza çıkmaktadır.

2.3. Thomson Etkisi

Thomson etkisi, 1852 yılında William Thomson (Lord Kelvin) tarafından keşfedilmiştir. Thomson etkisi, tek bir materyal üzerindeki termoelektrik etkiyi açıklamaktadır. Şekil 2.4' de görüldüğü gibi, tek bir tel üzerinden bir akım geçirildiği zaman telin bir bölgesinden soğurulan ısı, telin diğer noktasında açığa çıkmaktadır. Yani akım ile birlikte tek bir tel üzerinde ısı transferi yapılmaktadır. Thomson etkisi ayrıca, bir materyalin belirli bir bölgesi ısıtıldığında bu bölgenin her iki tarafında elektriksel akım oluşacağını açıklamaktadır. Oluşan bu akım, sıcak bölgedeki elektronların soğuk bölgeye doğru hareket etmesinden oluşmaktadır (Thomson, 1852).



Şekil 2. 4. Thomson etkisi (Peltier, 1834).

Thomson etkisinin fiziksel olarak formülü denklem (1.7) ile verilmektedir (Peltier, 1834);

$$q = \beta . I . \Delta T \tag{1.7}$$

Burada q; Joule ısısı, β; Thomson katsayısı, I; akım, ∆T; sıcaklık farkıdır.

1854 yılında William Thomson yaptığı araştırmalar sonucunda bir materyal üzerinde mutlak Seebeck katsayısını kullanarak Seebeck etkisi ile Peltier etkisi arasındaki ve Seebeck etkisi ile Thomson etkisi arasındaki bağıntıları ortaya çıkarmıştır.

Thomson etkisi ile Seebeck etkisi arasındaki bağıntıyı ilk olarak Thomson bulmuştur. Bu bağıntı denklem (1.8) ile verilmektedir.

$$\mu = T\frac{dS}{dT} \tag{1.8}$$

Burada μ; thomson katsayısı, S; Seebeck katsayısı ve T mutlak sıcaklıktır. Thomson ikinci bağıntı olarak da Peltier etkisi ile Seebeck etkisi arasındaki bağıntıyı bulmuştur;

$$\pi = S . T \tag{1.9}$$

Burada π; Peltier katsayısı, S; Seebeck katsayısı ve T mutlak sıcaklıktır.

Sonuç olarak her üç etki birbirlerine bağlı olarak değişmektedir. Bu durum termolektrik kavramların bir birleriyle etkileşim içinde olduğunu göstermektedir.

2.4 Termoelektrik Verimlilik

Materyallerin termoelektrik etkileri üzerine yapılan araştırmalar ve materyallerin tasarımları, termoelektrik verimlilik ve katısal cihazların verimliliğini arttırmak üzerinedir. Termoelektrik materyallerin verimliliği (η) (Snyder ve Ursell, 2003), elektriksel gücün (P) termal güce (Q) oranı olarak verilmektedir.

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{T_H - T_C}{T_C} \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_C}{T_H}} \quad (1.10)$$

T_H ve T_C sırası ile sıcak ve soğuk yüzeylerin sıcaklıklarıdır. Verimlilik materyalnin özellikleri ile boyutsuz parametre olan ZT katsayısına bağlıdır (Di Salvo, 1999).

Boyutsuz ZT katsayısı;

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T \quad (1.11)$$

Burada S; Seebeck katsayısı, σ; elektriksel özileteknlik, κ; termal iletkenlik ve T; sıcaklıktır.

(1.11) denkleminden de anlaşılacağı gibi yüksek verimlilik, yüksek ZT katsayısı ile elde edilecektir. Yüksek ZT katsayısı, yüksek Seebeck katsayısı (S), yüksek elektriksel iletkenlik (σ) ve düşük termal iletkenlik katsayısı (κ) ile elde edilmektedir. Fakat bu üç parametre birbirinden bağımsız olarak değiştirilemez. Parametrelerden herhangi birindeki artma ya da azalma diğer parametrelerde de artma veya azalma şeklinde etkisini göstermektedir. Dolayısı ile termoelekrik malzemelerin performansını belirleyen ZT katsayısını artırmak amaçlı yapılan çalışmalarda tamamen deneysel yaklaşımlar ile sonuca gitmek gerekir. Bu amaçla yeni malzemeler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

2.5 Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik (σ), bir materyalin elektrik akımını taşıma becerisidir. Elektriksel iletkenlik (1.12) denklemi ile verilmektedir (Kittel, 1996) :

$$\sigma = \frac{L}{RxA} \quad (1.12)$$

Burada R; direnç, L; uzunluk, A; kesit alanıdır.

Elektriksel iletkenlik ayrıca denklem (1.13) deki gibide yazılabilir (Kittel, 1996);

$$\sigma = n.e.\mu \quad (1.13)$$

Burada n; taşıyıcı yoğunluğu, e; taşıyıcı yükü, μ; mobilitedir.

Genel olarak yüksek termoelektrik performans gösteren materyaller, düşük elektronegatiflik ve daha yüksek mobiliteye sahiptirler. Yük taşıyıcıları bu materyallerde daha kolay yayılırlar ve yüksek elektriksel iletkenlikte öncü olurlar (Peltier, 1834; Ammar vd., 2012; Reynolds vd., 2002).

2.6 Termal İletkenlik

Termal iletkenlik (κ), bir materyalin ısı iletim becerisidir. Bir materyalde termal iletkenlik, taşıyıcılardan gelen termal iletkenlik (κ_e) ve örgü titreşimlerinden gelen yani

fononlardan (κ_{ph}) gelen termal iletkenliğin toplamıdır (Subhash ve Jitendra, 2006; Stephan ve Katherine, 2006).

Genel olarak termal iletkenlik denklem (1.18) deki gibi verilmektedir.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \tag{1.18}$$

Metaller için termal iletkenliğe katkı, yük taşıyıcıları olan elektronların yüksek sayıda olmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu yüzden metallerde termal iletkenliğe elektronik katkı (κ_e) üst düzey rol oynamakta iken örgü titreşiminden gelen katkı daha düşüktür. Wiedermann-Franz yasasına göre (Kittel, 1996), termal iletkenlik ile elektriksel iletkenlik arasındaki bağıntı metaller için mutlak sıcaklıkta; ($L=2.45\times10^{-8}\ W\Omega K^{-2}$)

$$\kappa_e = L.\sigma.T \tag{1.19}$$

Burada κ_e; termal iletkenlik katsayısı, L; Lorentz sabiti, σ; elektriksel iletkenlik ve T sıcaklıktır. Yarı iletkenler için fononların (κ_{ph}) termal iletkenliğe katkısı elektronların termal (κ_e) katkısına göre daha fazladır (Kittel, 1996).

"Termoelektrik verimliliğin arttırılması için termal iletkenlik katsayısının düşük olması gerekmektedir. Termal iletkenlik katsayısını düşürmek için 4 temel unsur vardır (Subhash ve Jitendra, 2006). Bunlar;

i. Kullanılan element veya bileşiklerin yüksek atomik kütleye sahip olması,
ii. Atomlar arası zayıf bağ yapısı olması,
iii. Basit kristal yapıya sahip olması,
iv. Atom ve moleküller arası mesafenin minimum düzeyde olmasıdır.

2.7 ZT Katsayısının Optimizasyonu ve Termoelektrik Materyal Seçimi

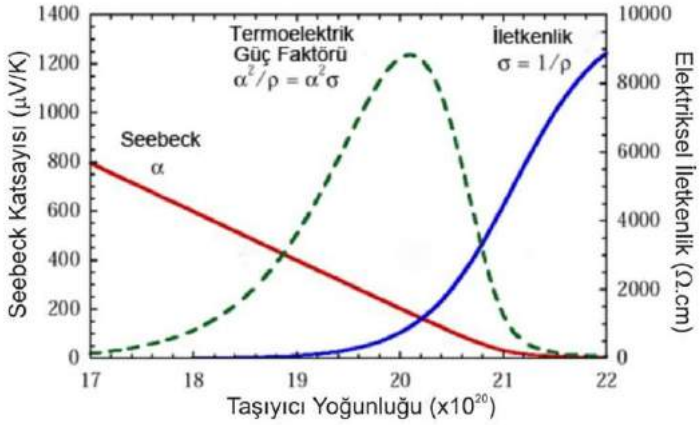
Materyallerin termoelektrik performansını belirleyen boyutsuz ZT katsayısı, materyalin Seebeck katsayısı (S), elektriksel iletkenliği (σ) ve termal iletkenlik katsayısına (κ) bağlıdır. ZT katsayısını arttırmak için yüksek Seebeck katsayısı ve yüksek elektriksel iletkenlik gerekirken, bunlarla ters orantılı olarak termal iletkenliğinde olabildiğince düşük seviyede olması gerekmektedir (Wang vd., 2007).

Termal iletkenlik katsayısını düşürmeye yönelik deneysel çalışmalarda, örgüden gelen katkıyı azaltmaya yönelik olarak atomik kütlesi daha ağır elementler katkılanmıştır [Wang vd., 2004;Demirel vd., 2012). Elektriksel iletkenliğin attırılmasına yönelik olarak da metal elementler katkılanarak elektriksel iletkenlikte artış sağlanmıştır (Mikami ve Funahashi, 2005). Özellikle 1990'dan sonra Hicks ve Dresselhaus'un bulk materyaller üzerine yaptığı teorik çalışmalar ve yapılan deneyler sonucunda bu parametrelerde önemli değişiklikler sağlanmıştır.

Hicks ve Dresselhaus termoelektrik güç faktörü olan $S^2\sigma$ yı arttırmak için bulk materyalde kuantum duvarları, süperörgü ve kuantum kablolar gibi yeni yöntemler

kullanarak, fononların ve yük taşıyıcılarının materyal içindeki özelliklerini kontrol etmeyi denemişlerdir (Hicks ve Dresselhaus (a), 1993; Hicks ve Dresselhaus (b), 1993). 1 ve 2 boyutlu yapılarda bağ saçılmalarından meydana gelen termal iletkenliği (κ) azaltmışlardır (Slack ve Tsoukala, 1994). Venkatasubramanian tarafından bu avantaj 1 ve 2 boyutlu yapılarda deneysel olarak da gözlemlenmiştir (Venkatasubramanian vd., 2001). 2001 de p-tipi Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 yapıları süperörgü ile oda sıcaklığındaki ZT katsayısı 2.4 elde edilmiştir (Nolas vd., 1998).

Genel olarak termoelektrik materyalleri metal, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırdığımızda, taşıyıcı yoğunluklarına bağlı olarak Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik katsayıları şekil 2.5 de gösterildiği gibidir.



Şekil 2. 5. Taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak termoelektrik performans değişimi (Northwestern, 2016).

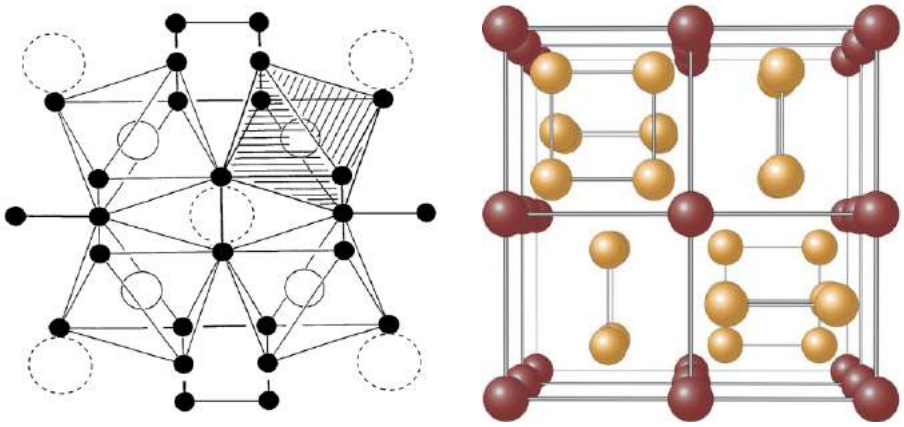
Şekil 2.5' de görülen grafikte metaller, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalarına karşın yüksek termal iletkenlik ve düşük Seebeck katsayısına sahiptir. Yalıtkanlar ise yüksek Seebeck katsayısı ve düşük termal iletkenlik katsayısına sahip olmalarına rağmen düşük elektriksel iletkenlik katsayısına sahiptirler. Yarıiletkenler ise elektriksel iletkenlik olarak metallere göre daha düşük, termal iletkenlik ve Seebeck katsayıları bakımından da yalıtkanlara göre daha iyidir. Fakat yarıiletkenlerin, metal ve yalıtkanlara göre daha yüksek termoelektrik güç faktörüne ($S^2\sigma$) sahip olmalarından dolayı iyi bir termoelektrik materyal üretmek için çoğunlukla yarıiletkenler seçilmektedir.

2.8 Fonon-Cam Elektron-Kristal (PGEC) Teorisi

Özellikle son yıllarda en önemli araştırma konularından biri haline gelen termoelektrik materyaller üzerine yapılan çalışmalardan en dikkat çekici olanı “fonon-cam, elektron-kristal” çalışmasıdır.

Fonon-cam elektron-kristal (PGEC) fikri Slack tarafından ortaya atılmıştır (Slack ve Tsoukala, 1994). Temel fikir, cam yapılardaki gibi termal iletkenliğin en aza indirilmesi yani termal katkıda bulunan fonon saçılmalarını azaltılmak, düzgün kristal yapılardaki gibi elektriksel iletkenliği de arttırmaktır.

Bu özellikleri sağlamak için genel olarak basit kristal yapılar, kafes ya da karmaşık tabakalı yapılara sahip olan termoelektrik materyaller tercih edilmektedir, Şekil 2.8.



Şekil 2. 6 Kafes tipi kristal yapı (Thomson, 1852).

Kafes ve karmaşık tabakalı yapıların en avantajlı yanlarından biri termal iletkenliğin önemli ölçüde azaltılmasıdır. Çünkü bu tip yapılardaki fonon saçılmaları, diğer yapılara göre daha düşük seviyededir. Böylelikle elektron-fonon etkileşimleri azaltılmış olup elektriksel iletkenliğe de katkı sağlanacaktır.

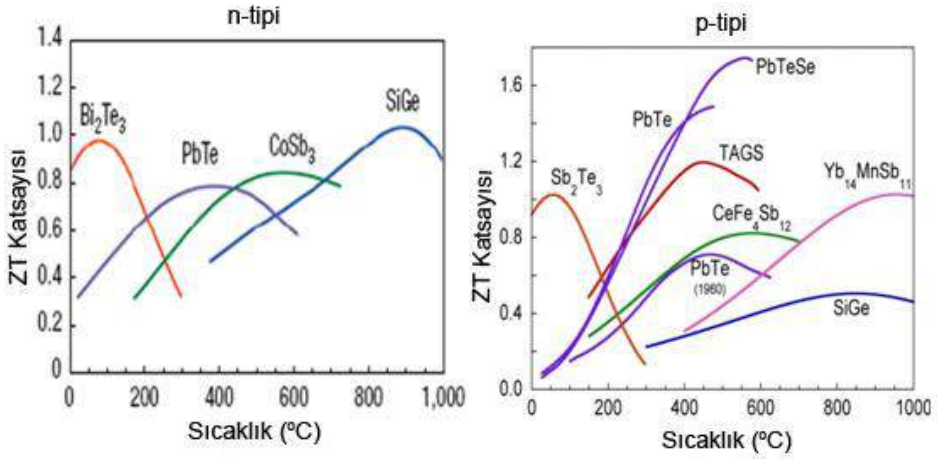
2.9 Termoelektrik Materyaller

Termoelektrik cihazlar yapılırken materyal seçiminde dikkat edilmesi gereken termoelektrik materyalinin yüksek ZT katsayısına sahip olması, materyalinin termoelektrik uygulamasında sıcaklık aralığının maksimum genişlikte olması, termoelektrik materyalin çevreye ve insan sağlığına zarar vermemesi, termoelektrik materyalin kolayca elde edilebilmesi ve düşük maliyetli olmasıdır (Wikipedia, 2016).

Bir materyalinin iyi bir termoelektrik özelliğe sahip olduğunu söylemek için ZT katsayısının deneysel olarak minimum 1 civarında olması gerekmektedir. Bugüne kadar

yapılan araştırmalar sonucunda teorik olarak ZT katsayısı maksimum 14 olarak elde edilmesine rağmen deneysel olarak yapılan çalışmalarda ulaşılan maksimum ZT katsayısı değeri yaklaşık olarak (4-5) aralığında değişmektedir.

Şekil 2.9 da termoelektrik uygulamalarda kullanılabilecek bazı bileşikler verilmiştir. Termoelektrik materyal olan silikon-germanyum (Si-Ge) alaşımları p ve n-tipi çiftlerinin yüksek termal iletkenlik katsayısına sahip olmasından dolayı göreceli olarak düşük ZT katsayısına (~0,6) sahiptirler (Snow, 1981). Yarı metal olan Bi_2Te_3, bulk materyal olarak oda sıcaklığında yüksek ZT katsayısına (~1) sahip olmasına karşın bu materyalinin üretim aşamasındaki zorluklar ve oksitlenmesi durumunda termoelektrik performansındaki düşüş nedeni ile pratik uygulamaları zordur. $CoSb_3$ termoelektrik materyalinin pratik uygulamalarında sıcaklık aralığının geniş olmasına rağmen yaklaşık (~0,8) ZT katsayısına sahip olması, üretim maliyeti ve oksitlenme sorunları nedeniyle teknolojik uygulama olarak yine tercih edilmemektedir (Lenow ve Chunarev, 1980; Caillat vd., 1995).



Şekil 2. 7. p ve n-tipi bazı termoelektrik materyallerin ZT katsayıları (Miyazaki vd., 2004).

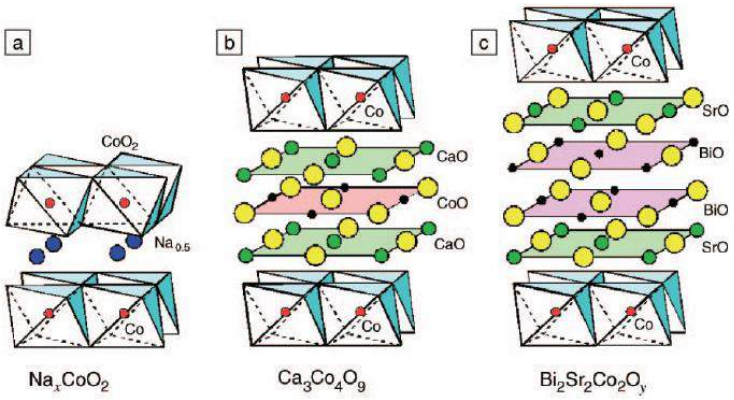
Bu materyallerin üretimindeki zorluklar, maliyetleri, zehirli bileşikler içermesi, yüksek verimlilik sergiledikleri sıcaklık bölgelerinin darlığı, daha yüksek sıcaklıklarda uygulandıkları zaman erime durumu, hava ortamında kararlı bir şekilde uygulamamalarından dolayı kullanımları sınırlıdır.

Maliyet, üretim, hava ortamında kararlı bir şekilde uygulanabilirlik ve çevreye zarar verme düzeyinden bakıldığı zaman bu tip termoelektrik materyallere göre oksitli termoelektrik materyaller daha avantajlı görünmektedir. Fakat oksitli termoelektrik materyallerin termoelektrik verimlilikleri çok düşük olmasından dolayı tercih edilmemektedir.

1997 yılında $NaCo_2O_4$ termoelektrik materyalsinin ~1 civarında ZT katsayına sahip olduğunun keşfedilmesi ile oksitli termoelektrik materyaller üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır (Terasaki vd., 1997).

2.9.1 Kobalt Oksit Bazlı Termoelektrik Materyaller

Terasaki liderliğindeki Japonyalı araştırma grubu, kobalt oksit bazlı materyaller üzerine yaptığı araştırmalar sonucunda, bu materyallerin güçlü termoelektrik davranış sergilediğini keşfetmiştir, Şekil 2.10 (Terasaki vd., 1997). Oksitli materyallerin termoelektrik performansının kötü olduğu düşünülürken bu gelişme ile oksitli materyallerin termoelektrik cihazlarda kullanımını için ilgi çekici bir hale getirmiştir. 2000 yılı içerisinde A.C. Masset ve ekibi, $Ca_3Co_4O_9$ materyali ile oda sıcaklığında yaklaşık PF= 50 $\mu W/K^2.cm$ elde etmesi, yine $[Bi_{0.87}SrO_2]_2[CoO_2]_{1.82}$ materyalinin yüksek termoelektrik verimliliğe sahip olduğunun keşfedilmesi, kobalt oksit bazlı termoelektrik materyal üretimi üzerine çalışmaları hızlandırmıştır (Leigny vd., 2000; Masset vd., 2000).



Şekil 2.8. CoO_2-bazlı termoelektrik oksitler; a)Na_xCoO_2 b)$Ca_3Co_4O_9$ c)$Bi_2Sr_2Co_2O_y$ (Ramanujachary ve Greenblatt, 1993).

CoO_2 bazlı termoelektrik materyallerin karmaşık yapılı tabakalardan oluşması yüksek termoelektrik güç açısından büyük katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Bu malzemelerin özelliklerini ise ilerleyen bölümde incelenecektir.

2.9.2 $NaCo_2O_4$ Termoelektrik Materyali

1997 yılında Terasaki $NaCo_2O_4$ çalışması ile oda sıcaklığında 50 $\mu W/K^2.cm$ termoelektrik güç faktörü elde etmesi tüm dikkatleri oksitli materyaller üzerine çekmiştir. Ayrıca, $NaCo_2O_4$ materyali üzerine yapılan benzer çalışmalar ile yüksek sıcaklıkta (~723K) ZT katsayısını yaklaşık (~1) olduğu keşfedilmiştir. Bu değer, bu zamana kadar yapılmış oksitli termoelektrik materyallerde elde edilen en yüksek değer olmuştur (Terasaki vd., 1997).

$NaCo_2O_4$ termoelektrik materyalinin şekil 2.10-a' da görüldüğü gibi tabakalı bir yapıya sahip olması termoelektrik verimliliğin artmasını sağlamaktadır. Tabakalı yapılarda genel

olarak fonon etkileşimleri ve fonon saçılmalarının azalması sonucunda termal iletkenlikte düşüş gerçekleşmektedir. Termoelektrik verimlilik olarak da tanımlanabilen (ZT) katsayısında termal iletkenlik katsayısı ile verimlilik ters orantılıdır.

2.9.3 $Ca_3Co_4O_9$ Termoelektrik Materyali

2000 yılında A.C. Masset ve ekibi $Ca_3Co_4O_9$ ince film çalışması ile oda sıcaklığında termolektrik güç faktörünün 43.4 $\mu W/K^2.cm$ olduğunu keşfetmiştir (Masset vd., 2000).

p-tipi bir yarıiletken olan $Ca_3Co_4O_9$ termoelektrik materyalside şekil 2.10-b' de görüldüğü gibi $NaCo_2O_4$ yapısı gibi tabakalı bir yapıya sahiptir. Oluşan bu tabakalı yapılı termoelektrik malzemelerin Slack'ın PGEC (Phonon-Glass, Electron-Crystal) teorisine de uygunluk gösterdiği düşünülmektedir.

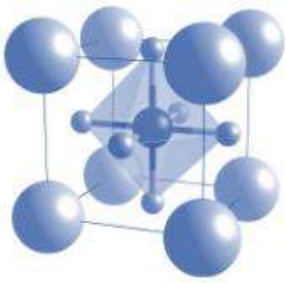
$Ca_3Co_4O_9$ yapısının, üst ve alt tabakası CoO_2 ara tabakası ise Ca_2CoO_3 tabakasından meydana gelmektedir, şekil 2.10. $Ca_3Co_4O_9$ yapısının alt ve üst tabakalarını oluşturan CoO_2 tabakaları düşük termal iletkenlik ve iyi derecede elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptirler. Bu tabakalar elektriksel iletkenlik bakımından daha üstün bir rol oynamaktadırlar. Orta tabakada ki Ca_2CoO_3 tabakası ise yalıtkan özellik göstererek yüksek termoelektrik güç ($S^2\sigma$) faktörüne sahiptir.

2.9.4 $SrCoO_3$ Materyali

Literatürde Perovskite sistem olarak da bilinen $SrCoO_{3-x}$ sistemi, yapısında içerdiği oksijen miktarı ile kendine özgü özellikler sergilemektedir. Perovksite olarak adlandırılan bu sistemlerin oksijen miktarı genel olarak -0.3 ile 7.24 arasında değişmektedir (Grenier vd., 1979). Sistem içinde meydana gelen oksijen miktarı değişimleri etkisi hem kristal yapı üzerinde hem de bu sistemin elektriksel, manyetik ve termal özellikleri üzerinde etkisini göstermektedir. Örneğin bir $SrCoO_3$ sistemi kübik kristal yapısında iken $SrCoO_{2.5}$ hekzagonal kristal yapısındadır. Öte yandan bu Perovskite sistemler genel olarak termodinamiksel sitabiliteleri ile dikkat çekmektedir. Bu tür malzemeler yaklaşık 1 ton basınç ve 750 ^oC sıcaklık altında kendilerine özgü özelliklerini koruyabilmektir (Grenier vd., 1979).

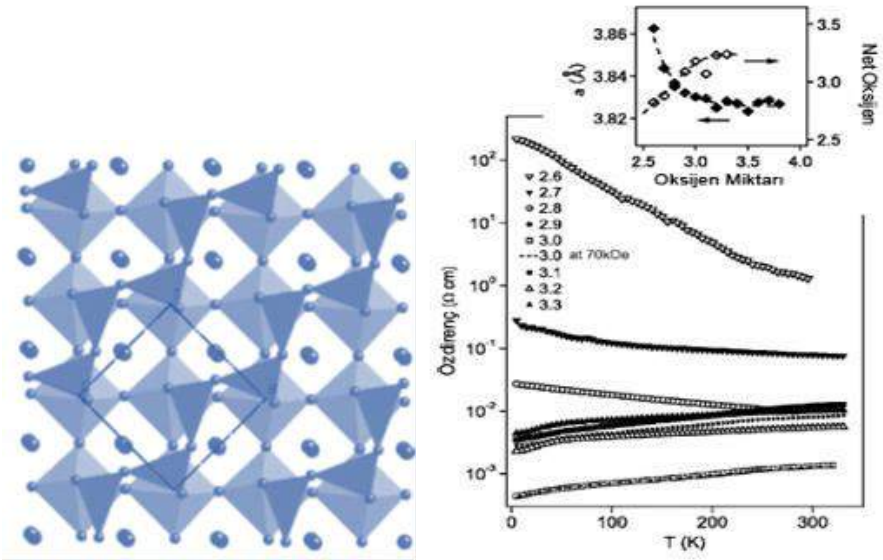
$SrCoO_3$ sistemi, literatürde elektriksel ve termal özelliklerinden daha çok manyetik özellikleri ile dikkat çekmektedir (Balamurugan ve Takayama-Muromachi, 2006; Sullivan vd., 2011; Baszczuk vd., 2012) $SrCoO_3$ sistemi yaklaşık 280-300K ve 540-570K (burada spin geçiş sıcaklık aralığının geniş verilmesinin sebebi, materyal üretim yöntemlerinin farklılaşmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin bulk, polikristal bir malzeme için spin geçiş sıcaklığı ~295K iken tek kristal bir malzeme için bu geçiş ~305K civardır) sıcaklıklarında spin geçişlerine sahiptirler. Bu spin geçişleri literatürde yapılan çalışmalar kapsamında direnç, manyetik ve termal ölçümlerle gözlenmiştir (Hicks ve Dresselhaus, 1993). Bu materyaller

ayrıca kristal yapılarında sahip oldukları oksidasyon boşlukları nedeniyle "oksijen algılayıcı sensör" niteliği de taşımaktadır (Şekil 2.11) . Bununla birlikte literatür çalışmalarına göre $SrCoO_{2.5}$ malzemesinin 570 K sıcaklık değerinin altında G-tipi antiferromanyetik (yakın komşu Co atomlarının ters spinli olması durumu) özellik gösterdiği belirtilmiştir (Takeda vd., 1972; Munoz vd., 2008).



Şekil 2.9. $SrCoO_3$ materyalinin kristal yapısı (Hoffmann vd. 2016).

Literatürde $SrCoO_3$ üretimi amaçlı yapılan çalışmalarda en kolay üretim yöntemlerinden biri olan katıhal reaksiyon metodu, ana faz oluşum sıcaklığında yapıda meydana gelen Co +3 ve +4 iyon degensizliği nedeniyle $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_x$ fazları oluşmaktadır (Nemudry vd., 1996).Bu yapılar genel olarak hekzagonal kristal yapısında olup $SrCoO_3$ kübik kristal yapısı ile tamamen farklıdır.



Şekil 2.10. $SrCoO_{2.5}$ kristal yapısı ve oksijen miktarına bağlı direnç değişimi (Istomin vd., 2003).

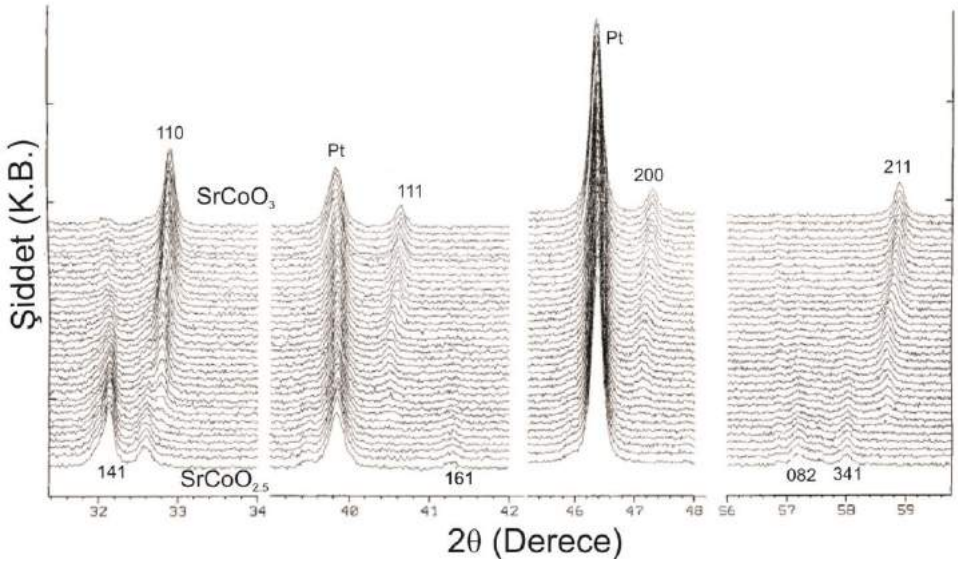
Şekil 2.11 ve 2.12 de görülen $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ fazlarına ait sistemlerin kristal yapılarındaki farklılıklar görülmektedir. $SrCoO_3$ fazında Co tamamıyla +4 değerlik alırken,

$SrCoO_x$ yapısında ana fazın 2.5<x<3 aralığında heterojen olarak değişmesi, kısmi olarak Co+3 ve Co+4 iyonlarından kaynaklandığı görülmektedir. $SrCoO_{2.5}$ fazında ise Co iyonları tamamıyla +3 değerlikten oluşmaktadır.

$SrCoO_3$ fazının elde edilebilmesi amacı ile yapılan deneysel çalışmalardan biri olan elektrokimyasal oksidasyon, bir elektrokimyasal hücre içerisinde katot olarak yerleştirilen daha önde katıhal reaksiyon veya sol-jel yöntemleri ile üretilmiş $SrCoO_{2.5}$ sistemine O_2 bombardımanı yapılarak oksijen miktarının arttırılmasını sağlamaktadır (Nemudry vd., 1996). Diğer üretim yöntemi olan sıcak pres metodunda ise $SrCoO_3$ başlangıç kompozisyonuna sahip $SrCO_3$ ve Co_3O_4 gibi kimyasal tozları homojen olarak karıştırıldıktan sonra bir pres vasıtasıyla ortalama 6 MPa basınç altında sıkıştırıldıktan sonra uygulanan basınç esnasında yaklaşık 900 ila 1100 ^oC' lik ortalama 2 saat süren ısıl işlem uygulanması sonucu elde edilmektedir (De la Calle,2008; Balamurugan ve Takayama-Muromachi, 2006). Proje kapsamında ise günümüze kadar denenmiş fakat üretimi başarılamamış olan katıhal reaksiyon yöntemi ile $SrCoO_3$ fazının üretimi gerçekleştirilecektir. Bu kapsamda bu fazın katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilmesi için tanecik boyutunun düşürülerek üretilmesi amaçlanmıştır. Tanecik boyutunun düşürülmesi ile taneciklerin yüzey alanlarının arttırılması amaçlanmış ve yapı içerisine O_2 difüzyonunun daha rahat gerçekleşmesi istenmiştir. Katıhal reaksiyon metodu ile üretimde tanecik boyutu kontrollü çalışmanın yanında oda sıcaklığında yüksek basınç altında presleme ile yapısal deformasyon yaratıp, DTA sonuçlarına bağlı olarak faz oluşum sıcaklığında materyal üretimi denenecektir.

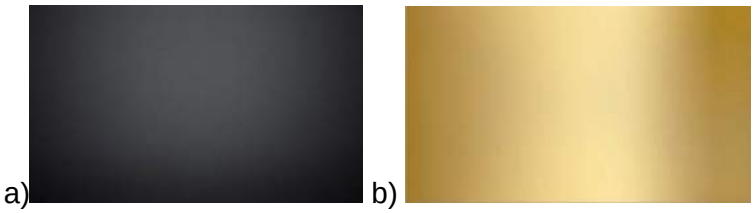
Günümüze kadar yapılan literatür çalışmaları incelendiği zaman dikkat çekici çalışmalar özetle aşağıda belirtilmiştir.

1996 yılında Nemudry ve arkadaşları yaptıkları çelışmada katıhal reaksiyon metodu ile üretmiş oldukları $SrCoO_{2.5}$ fazına elektrokimyasal oksidasyon yöntemi uygulayarak $SrCoO_3$ fazını üretmişlerdir, Şekil 2.13.



Şekil 2.11. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile in-situ XRD desenleri ile $SrCoO_3$ eldesi (Nemudry vd., 1996).

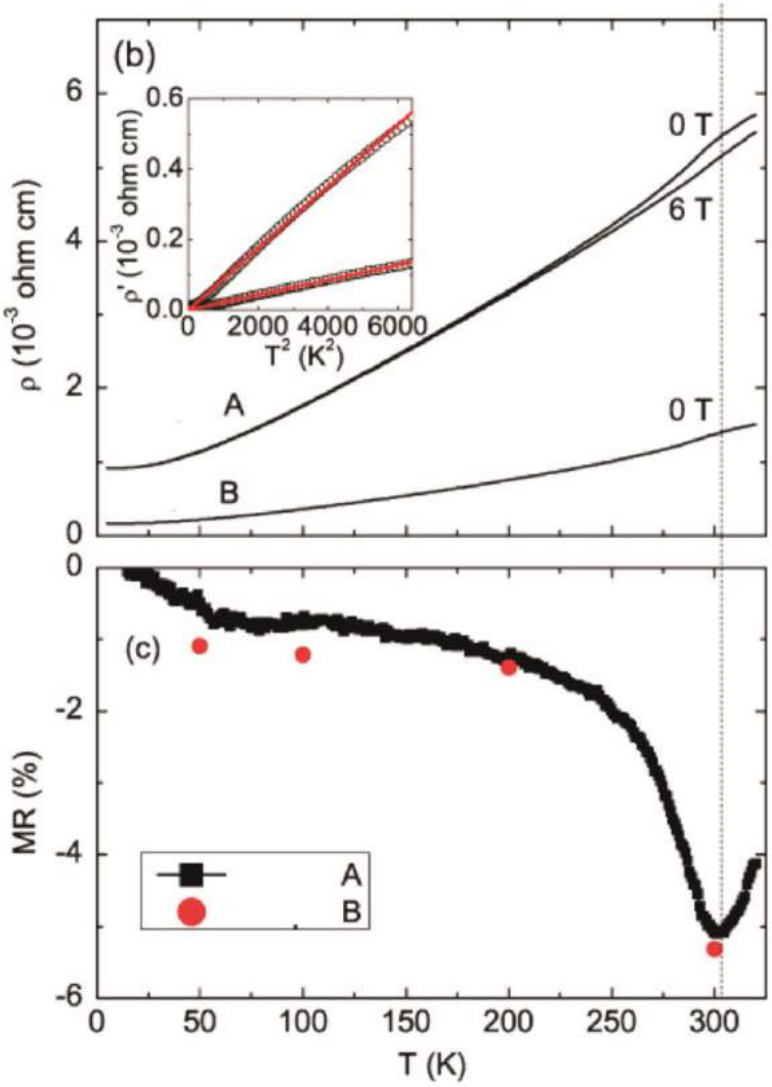
Şekil 2.13'de görüldüğü gibi, yapılan çalışma sonucunda yapı içerisinde Pt safsızlık fazlarının oluştuğu gözlenmektedir. Bunun en büyük sebebi ise $SrCoO_{2.5}$ fazlı materyalin elektrokimyasal oksidasyon yapılması için Pt elektrot üzerine film olarak kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde film kaplamasının yapılmasının en önemli amacı yapı içerisine oksijen girişini kolaylaştırmaktır. Nemudry ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada ayrıca optik olarak $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_3$ fazları arasındaki büyük farkı ortaya koymuştur, Şekil 2.14.



Şekil 2.12. $SrCoO_x$ fazlı örnekler için optik renk örnekleri a) x=2.5 fazı için Siyah grisi renk, b) x=3 fazı için metalik altın renk.

Şekil 2.14' de görülen iki farklı renk, $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_3$ örneklerinin sahip olması gerek faz renkleridir. $SrCoO_{2.5}$ fazında üretilen örnekler siyah grisi renkte oluşurken, $SrCoO_3$ fazlı örnekler metalik altın renkli oluşmaktadır.

2011 yılında Y. Long ve arkadaşları $SrCoO_3$ tek kristal materyali üzerine yaptıkları manyetik ve elektriksel özelliklerin incelendiği çalışmada, ölçümler 2-350K sıcaklık aralığında yapılmış ve spin geçişi 305 K sıcaklığında gerçekleşmiştir.



Şekil 2.13. Tek kristal $SrCoO_3$' e ait sıcaklığa bağlı direnç değişimi [Long vd., 2011].

Şekil 2.11' de görüldüğü gibi meydana gelen spin geçişi, elektriksel taşınım üzerinde de etkisini göstermiş olup özellikle özdirençte bir azalma meydana getirmiştir.

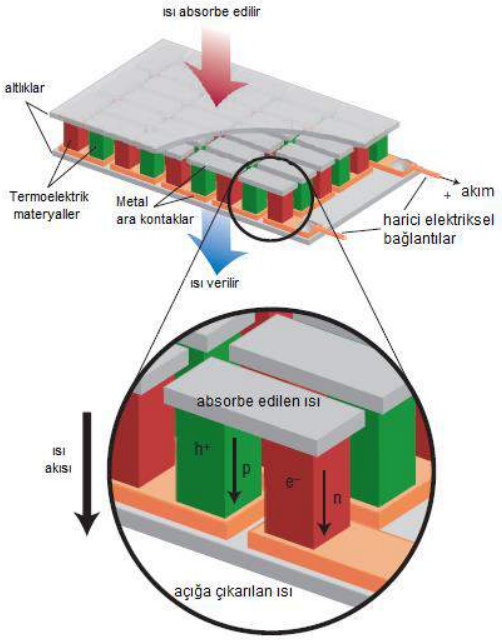
$SrCoO_3$ sistemi sahip olduğu spin durumu geçişleri ve araştırmalar çerçevesinde bu spin geçişlerinin termal ve elektriksel özelliklere yansıması bu sistemlerin termogüç özelliğine de sahip olduğunu işaret etmektedir. Kafes tipi kübik kristal yapısına sahip olan bu sistem, Slack' ın "Phonon-Glass Electron-Crystal" (Fonon-Cam Elektron-Kristal) teorisine uyduğunu göstermektedir.

Proje kapsamında özellikle $SrCoO_3$ sistemi üzerinde yapılacak çalışmalarda Kobalt (Co) elementi yerine yapılacak katkılamaların, hem spin, hem termal, hem de elektriksel özellik olarak etkilerinin incelenmesi büyük bir önem taşımaktadır. Özellikle +2 ila +8 arasında değişen değerlik alabilme kapasitesine sahip Ru, Ni ve Mn elementlerinin, önerdiğimiz sistemi oluşturan +3 ve +4 değerlikteki Co elementi yerine katkılanarak, sistem içerisindeki Co^{+4} miktarını ve Ru, Ni ve Mn elementlerinin sistem içerisinde +4 ve daha yüksek değerliklerini almasının sağlanması ile spin geçişlerinin uygun koşullara çekilmesi ve buna bağlı olarak performanslarının arttırılması amaçlanmaktadır.

2.10 Termoelektrik Cihazlar ve Uygulamaları

Termoelektrik materyallerin oluşan sıcaklık farkından elektrik enerjisi üretmesi ya da termoelektrik materyalden akım geçirerek ısıtma veya soğutma özellikleri kullanılarak çeşitli termoelektrik cihazlar üretilmektedir.

Bu özelliklerin teknolojide en önemli uygulamalarından biri termoelektrik modüllerdir. Termoelektrik modüller şekil 1.12 de boyutlarına göre yüzlerce termoelektrik özelliğe sahip materyallerin birbirine kontak ettirilmesi ile elde edilmektedir.



Şekil 2.14. Termoelektrik modülün yapısı (Jeffrey ve Toberer, 2008).

Modül üretimi, kullanılan termoelektrik materyallerin yük taşıyıcıları türüne göre 2 farklı yöntemle yapılmaktadır. Tek tip termoelektrik materyal kullanılması durumunda, yani kullanılacak bütün termoelektrik materyaller yük taşıyıcıları bakımından yalnızca p-tipi yada yalnızca n-tipi olması durumunda termoelektrik materyaller birbirlerine paralel bağlanarak

modül elde edilir (Jeffrey ve Toberer, 2008). Modül yapımında p ve n-tipi materyaller kullanıldığında ise materyaller birbirlerine seri bağlanarak termoelektrik modül elde edilir (şekil (2.13)).

Üretilen termoelektrik modüller, Seebeck ve Peltier etkisi olmak üzere her iki termoelektrik etki prensibine uygun şekilde çalışabilmektedir. Seebeck etkisine göre modülün üst tabakası ile alt tabakası arasında bir sıcaklık farkı oluşturulması sonucunda yük taşıyıcıları, sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket ederler ve bunun sonucunda da akım oluştururlar.

Seebeck etkisi prensibi ile çalışan termoelektrik modüllerin teknolojik uygulamalarına bakacak olursak (Ferrotech, 2016; Magaland Tech., 2016);

- Otomobillerin egzoz ve motor sistemlerinde,
- Günlük hayatta kullanılabilecek şekilde saat ve botlarda,
- Yangın söndürme sistemlerinde,
- Optik lensler yardımı ile güneş enerjisinden faydalanacak şekilde basit taşınabilir cihazlar gibi benzeri sistemlerde kullanılmaktadır.

Peltier etkisinde ise modülden bir elektrik akımı geçirilir ve taşıyıcıların hareketi sırasında taşıyıcılar, modülün bir tabakasından ısı soğururlar. Soğurulan bu ısı taşıyıcıların yardımı ile modülün diğer tabakasına ulaşmaktadır. Taşınan ısı modülün diğer tabakasında dışarı yayınlanır. Sonuç olarak, ısı soğurulan tabaka bölgesinde soğuma işlemi gerçekleşirken ısı açığa çıkan tabaka bölgesinde ise sıcaklık artışı meydana gelmektedir.

Peltier etkisi prensibi ile çalışan termoelektrik modüllerin teknolojik uygulamaları aşağıda verilmektedir (Magaland Tech., 2016).

- Elektronik cihazların soğutulmasında,
- Lazer diyotlarda,
- Laboratuar cihazarında,
- Sıcaklık banyolarında,
- Soğutucu dolaplar,
- Telekomünikasyon cihazlarında,
- Sıcaklık kontrollü füze sistemlerinde

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Yapılan proje çalışmasında Stronsiyum Kobalt Oksit ($SrCoO_{3-x}$) malzemesinde Kobalt (Co) elementi yerine 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 oranlarında Mangan (Mn), Nikel (Ni) ve Rutenyum (Ru) elementlerini katkılayarak üretimleri gerçekleştirilmiş ve bu elementlerin, $SrCoO_{3-x}$ malzemesinin yapısal, termoelektrik ve manyetik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Üretilen malzemelerin XRD, SEM-EDX, M-H, M-T, R-T, S-T, κ-T ve ZT analizleri yapılarak katkılamaların bu parametrelere etkisi araştırılmıştır.

3.1. Örneklerin Hazırlanması

$SrCo_{1-x}Y_xO_3$ (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1, Y=Ru, Ni ve Mn) kompozisyonundaki örnekleri hazırlanmak için %99,99 saflıktaki $SrCO_3$, Co_3O_4, Ru_2O_3 ve NiO kimyasal bileşikleri uygun stokiyometrik oranlarda tartıldıktan sonra Agad havanda, 1,5-2 saat süre ile oda sıcaklığında homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen toz karışıma hava ortamında 900 ^{0}C sıcaklıkta 24 saatlik ısıl işlem uygulanmıştır. Uygulanan ilk ısıl işlem ile karbon bileşikleri yapı içerisinden uzaklaştırılmıştır. İlk ısıl işlem sonrası elde edilen materyaller yaklaşık olarak 1 saatlik öğütme işleminden sonra 0,5 ve 1 cm çapında peletler üretilmiştir. Malzemelerin ısıl işlem sıcaklıkları DTA analizlerine göre belirlenmiştir. Ayrıca literatürde $SrCoO_{3-x}$ fazının üretim sıcaklığı 900 ^{0}C civarında olduğu bilinmektedir (Aguadero vd., 2012; Zeng vd., 2008). Bu amaçla, üretilen peletlere daha sonra O_2 ortamında 900 ^{0}C lik sıcaklıkta 36 saatlik ısıl işlem uygulanarak materyallerin ilk üretimleri gerçekleştirilmiştir.

İkinci bir üretim tekniği olarak örnekler 900 ^{0}C sıcaklıkta 24 saatlik ısıl işlem uygulandıktan sonra $SrCoO_{3-x}$ üzerindeki oksijen duyarlığını kontrol etmek için oksitleme özelliğine sahip H_2O ve H_2O_2 ortamında bilyalı değirmen içerisinde 1-60 saat sürelerde öğütme işlemine tabi tutularak nano-boyutlu tozların üretimleri sağlanmıştır. Bu işlemler sırasında XRD analizlerine göre tane boyutlarının projede öngörüldüğü gibi azaldığı ve nano-boyutlu olduğu tespit edilmiştir.

Daha sonra üretilen nano-boyutlu tozlar farklı yüksek basınçlarda (60 Ton'a kadar) sıkıştırılarak tablet haline getirilmiştir.

3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Üretilen malzemelerdeki kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Hazırlanan

numunelerin X-ışını analizleri, x-ışını difraktometresi ile CuK_α (λ=1.5405 Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 2θ=3-80^0 aralığında 3^0/dk sabit tarama hızında alınmıştır. Örneklerin kristal parametreleri MDI Jade 6.0 Crystal Refinement programı ve referans verilerle karşılaştırılarak yapılmıştır.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ve Enerji Dağılımı X-Işınları (EDX) Analizi

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

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

3.4 Termoelektrik (S-T, κ-T, ρ-T ve ZT Katsayısı) Ölçümler

Malzemenin termoelektrik özelliklerinin ölçümü labaratuvarımızda bulunan kendi geliştirdiğimiz sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibi, iki kontak yöntemi ile kontaklar arası sıcaklık farkı oluşturulması sonucu ölçümlerin alınmasına dayanır. Örneğin iki ucu arasında oluşturulan sıcaklık farkı ile sıcak bölgedeki yük taşıyıcılarının ısı enerjisi alarak soğuk bölgeye doğru hareketlenmeleri sonucu iki kontak arası oluşan potansiyel fark, ısı iletimi ve direncin değişen sıcaklığa bağlı olarak ölçülerek bilgisayar yazılımı yardımı ile malzemenin Seebeck katsayısı (S), termal iletkenlik katsayısı (κ) ve özdirencin (ρ) hesaplanır.

Örnekler, örnek tutucuya alttan ve üstten iki kontak metodu ile hazneye yerleştirilir. Ölçüm yapılacak olan örneğe kontaklar, düşük dirence sahip Epoxy (silver paste) yardımı ile yapılır. Yapılacak ölçümlerde örneğin üst kontağı, bir ısıtıcı ve bir termometre yardımı ile belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu süreçte numunenin alt kontağına bağlı olan diğer termometre ile iki kontak arasındaki sıcaklık farkı ölçülür.

Malzemenin termoelektrik verimliliğini belirleyen ZT katsayısının ($ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T$) hesaplanmasında gerekli olan Seebeck katsayısı (S), özdirenç (ρ) ve termal iletkenlik katsayısı (κ) bu aparat ile aynı anda ölçülebilmektedir. Seebeck katsayısı, iki kontak arasında oluşturulan sıcaklık farkının sonucunda oluşan potansiyel farkın ölçülmesi sonucu $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ formülü ile hesaplanır. Örneğin özdirencinin ölçümü, kontaklara AC akım uygulanarak numunenin boyutlarına göre $\rho = \frac{R.L}{A}$ formülü ile elde edilir. Hesaplamada R, direnç, L; numunenin uzunluğu ve A numunenin kesit alanıdır. Termal iletkenlik katsayısının ölçümünde iki kontak arasındaki örneğin üst kontağı ısıtılması ile bu ısı enerjisinin alt kontağa iletilmesini temeline dayanmaktadır. Termal iletkenlik katsayısının ölçümü, $\kappa = K\frac{L}{A}$ formülü ile sağlanmıştır. Hesaplamada K, termal iletkenlik, L; numunenin uzunluğu ve A numunenin kesit alanıdır.

Seebeck katsayısı, termal iletkenlik katsayısı ve özdirencin ölçümü sonrası bilgisayar yazılımı ile malzemenin ZT katsayısı hesaplanarak malzemenin termoelektrik özellikleri hakkında bilgi elde edilir.

3.5. Manyetik Ölçümler (M-T ve M-H)

Üretilen malzemelerin manyetizasyon-manyetik alan (M-H) ve manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ölçümleri VSM cihazının manyetik ölçüm aparatı ile alınmıştır. Her iki ölçüm için numunelerin ağırlıkları belirlenmiş ve grafikler emu/gr cinsinden çizilmiştir. M-H ölçümleri farklı alanlar kullanılarak farklı sabit sıcaklık değerlerinde alınmıştır.

Proje kapsamında örneklerin yüksek sıcaklık manyetik özelliklerinin araştırılması hedeflenmiş olmasına rağmen yüksek sıcaklık manyetik özelliklerin incelenmesinde kullanılacak olan İBTAM da var olan PPMS sisteminin VSM oven ataçmanının uzun süredir arızalı olmasından dolayı proje süresi boyunca yüksek sıcaklık ölçümleri alınamamıştır.

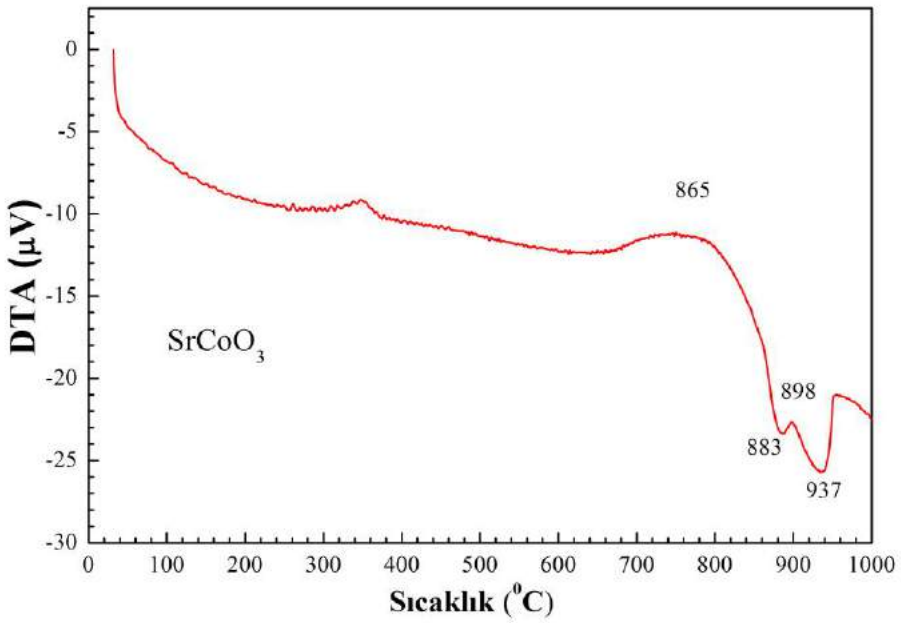
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Yapısal Karakterizasyon İşlemleri

Proje kapsamında $SrCo_{1-x}Re_xO_3$ (Re: Mn, Ru, Ni; x=0, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) kompozisyonlu örneklerin üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar, ilk olarak istenilen oranlarda oksijen içeren $SrCoO_{3-x}$ sistemli örnekler üreterek optimize etmek üzerine gerçekleşmiştir. Daha sonra saf örneklerin üretim koşulları belirlenip katkılama işlemlerine geçilmiştir.

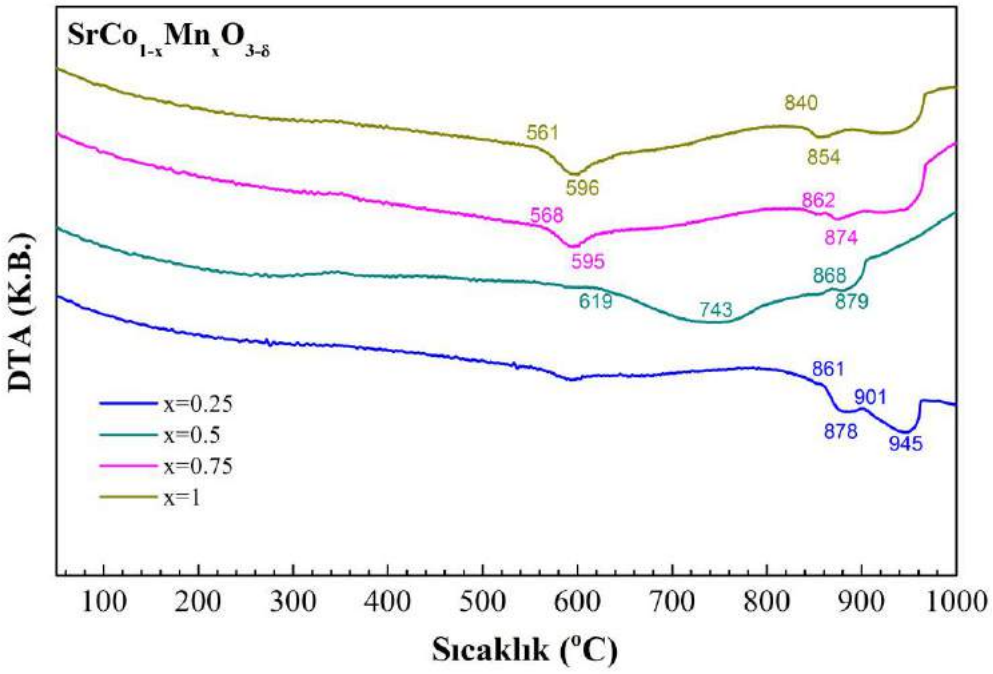
4.1.1. Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Proje kapsamında üretilmesi amaçlanan tüm örneklerin faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümleri yapılmıştır. Bu kapsamda $SrCo_{1-x}Re_xO_3$ (Re: Mn, Ru, Ni; x=0, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örnekleri için $SrCO_3$, Co_3O_4, NiO, Ru_2O_3 ve MnO_2 tozları belirlenen kimyasal kompozisyonlara göre sitokiyometrik oranlarda karıştırılarak ölçümleri hava ortamında yapılmıştır. Diferansiyel termal analiz ölçümleri ilk olarak $SrCoO_{3-x}$ kompozisyonlu örnek toz üzerinden yapılmıştır. Stokiyometrik oranlarda tartılıp agat havan içerisinde 20-40 dakika öğütüldükten sonra DTA ölçümleri alınmıştır, Şekil 4.1.



Şekil 4.1. $SrCoO_3$ başlangıç kompozisyonlu $SrCO_3$ ve Co_3O_4 kimyasal toz karışımlarına ait DTA analiz sonucu.

Şekil 4.1' de görülen ölçüm sonucunda 350, 865, 883, 898 ve 937 ^{o}C sıcaklıklarında yapısal faz geçişlerinin meydana geldiği görülmüştür. DTA grafiğinde 350 ^{o}C civarındaki faz geçişi yapı içerisindeki suyun uzaklaşması ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan literatür çalışmaları kapsamında 700-865 civarında yapı içerisinde karbonatların ayrılmaya başlaması ve $SrCoO_{2.5}$ farzının oluşumu ile ilgili çekirdeklenmelerin başladığı daha sonra 940 ^{0}C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise oksijen durumuna bağlı olarak $SrCoO_{3-x}$ fazlarının oluşumunun meydana geldiği görülmüştür. Bu durumu netleştirmek için ileriki bölümlerde örnekler farklı sıcaklıklarda ani soğutulmuş (quenching) ve oluşan fazlar net olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar ışığında katıhal reaksiyon metodu ile $SrCoO_{3-x}$ kompozisyonlu örneklerin üretimi için ideal üretim sıcaklığı 940 ^{o}C'nin üstünde bir sıcaklık olarak belirlenmiştir.

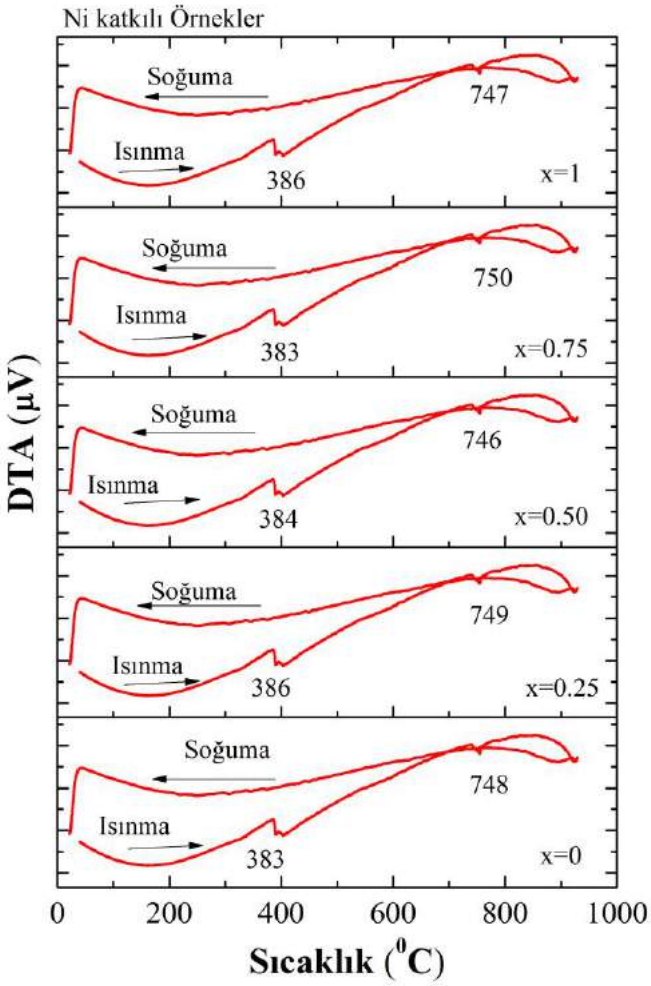


Şekil 4.2. $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ başlangıç kompozisyonlu $SrCO_3$, Co_3O_4 ve MnO_2 kimyasal tozları karışımlarına ait diferansiyel termal analiz sonucu.

Mn katkılı örneklere ait DTA analiz sonucu şekil 4.2. de verilmiştir. Görüldüğü gibi 560 civarında gözlenen piklerin karbonatların uzaklaşması ile ilişkilendirildiği ve Mn katkılaması ile birlikte $SrCoO_{3-x}$ fazının oluşum sıcaklıklarının 878 ^{o}C den aşağı doğru 874 ^{o}C değerlerine düştüğü ve bu değişimin cihaz hata sınırlarında görülerek aslında faz oluşum sıcaklıklarını etkilemediği ortaya ortaya çıkmaktadır. Benzer şekilde x=1 katkılı örnek olan $SrMnO_{3-x}$ örnrkelrininde $SrCoO_3$ yapısına beenzer bir DTA eğrisi verdiği ve faz oluşum sıcaklığının 854

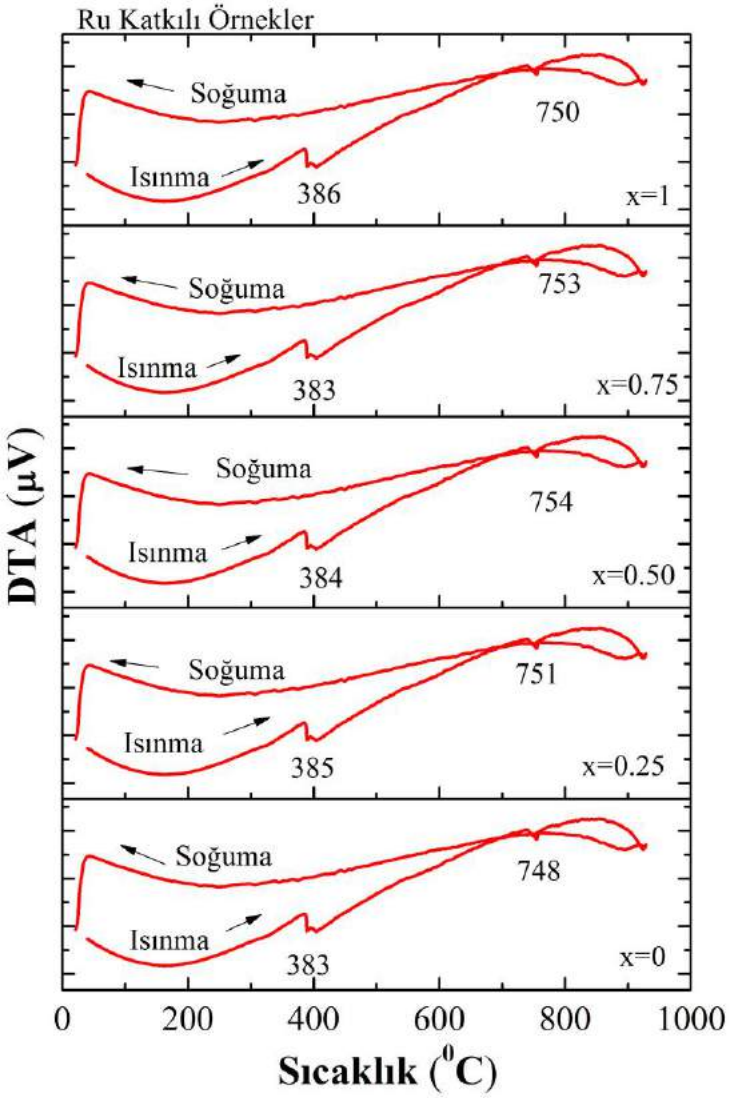
^{o}C değerine azaldığı görülmüştür. Bu durum bütün örnekler için 900 ^{o}C civarında üretim sıcaklıklarının seçilmesinde tercih sebebi olmuştur.

Ni katkılı örneklere ait DTA analiz sonucu Şekil 4.3. de verilmektedir. Ni katkılanması ile birlikte 550 ^{o}C üzerinde var olan karbonatların ayrılması ile ilgili DTA piklerinin 748-750 C civarında Dta piklerinin ortaya çıktığı görülmektedir. İleride de bahsedileceği gibi Ni katkılı örneklerin karbonatları yapı içerisinden ayrılma sıcaklığının faz oluşum sıcaklığına yaklaşması bir kısım karbonatın uzaklaşmasının Ni katkılaması ile engellendiği görüşü ortaya çıkmaktadır. Bu örnekler yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem yapıldıktan sonra özellikle yüksek Ni katkılanmasında aşırı kırılgan ve boşluklu bir yüzey formasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Dolayısı ile hem karbonatların uzaklaştırılması hem de istenilen fazların oluşumu için ısıl işlem şartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla örnekler ilk önce 900 ^{o}C civarında ısıl işlem yapılmış ve faz oluşumları belirlendikten sonra karbonatların buharlaşması sebebi ile ortaya çıkan yapısal bozukluklardan kurutulmak için daha sonra örnekler öğütülerek 5 ton basınç altında 10 mm çapında tablet formunda getirilerek 600 ^{o}C'de oksijen atmosferinde tanelerin birbirleri ile bağlantıları ve tekrar kristalleşme işlemine tabi tutulmuştur. Bu örnekler özellikle elektriksel ve termal özelliklerin araştırılmasında kullanılmıştır.



Şekil 4.3. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ başlangıç kompozisyonlu $SrCO_3$, Co_3O_4 ve NiO kimyasal tozları karışımlarına ait diferansiyel termal analiz sonucu.

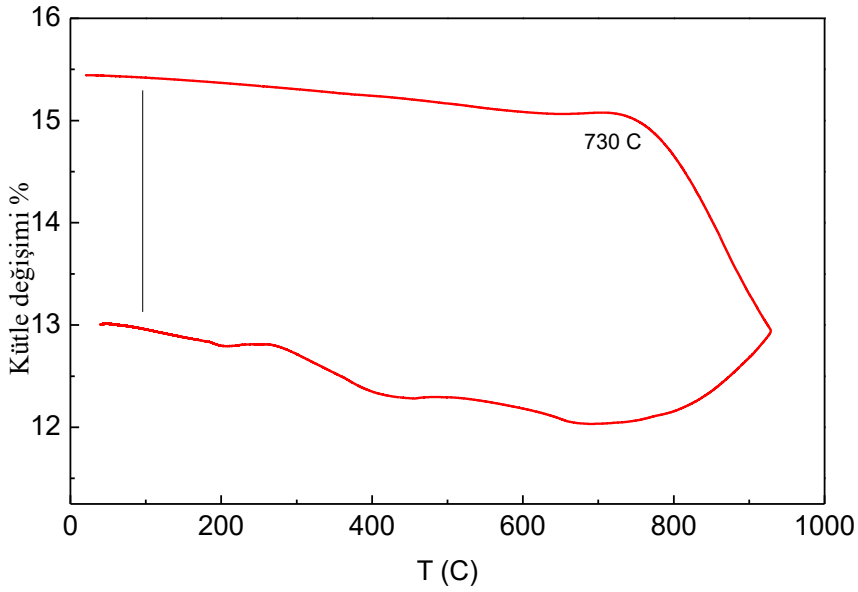
Ru katkılı örnekler de Ni katkılı örnekler gibi benzer sonuçlar göstermiştir. Karbonatların yapı içerisinden uzaklaşma sıcaklıkları 750 C civarında Ru katkılanmasına bağlı olarak çok fazla bir değişim göstermemiştir.



Şekil 4.4. $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ başlangıç kompozisyonu $SrCO_3$, Co_3O_4 ve Ru_2O_3 kimyasal tozları karışımlarına ait diferansiyel termal analiz sonucu.

4.1.2. TG Analiz Sonuçları

Katkısız olarak karışıtırıldıktan sonra TG analizleri ölçülen örneklerde Şekil 4.5. de görüldüğü gibi 730 C ile başlayan bir kütle kaybı olduğu görülmektedir ve soğuma işlemi boyunca bu kütle kaybından sonra kütle değişimi olmadığı bulunmuştur. 750 C de başlayan kütle kaybı iki farklı durumdan kaynaklanabilir bunlardan ilki yapı içerisindeki karbonatların ısıl işlem ile birlikte uzaklaşması diğeri ise oksijenin ısıl işlem ile birlikte yapıdan uzaklaşması olarak görülebilir.

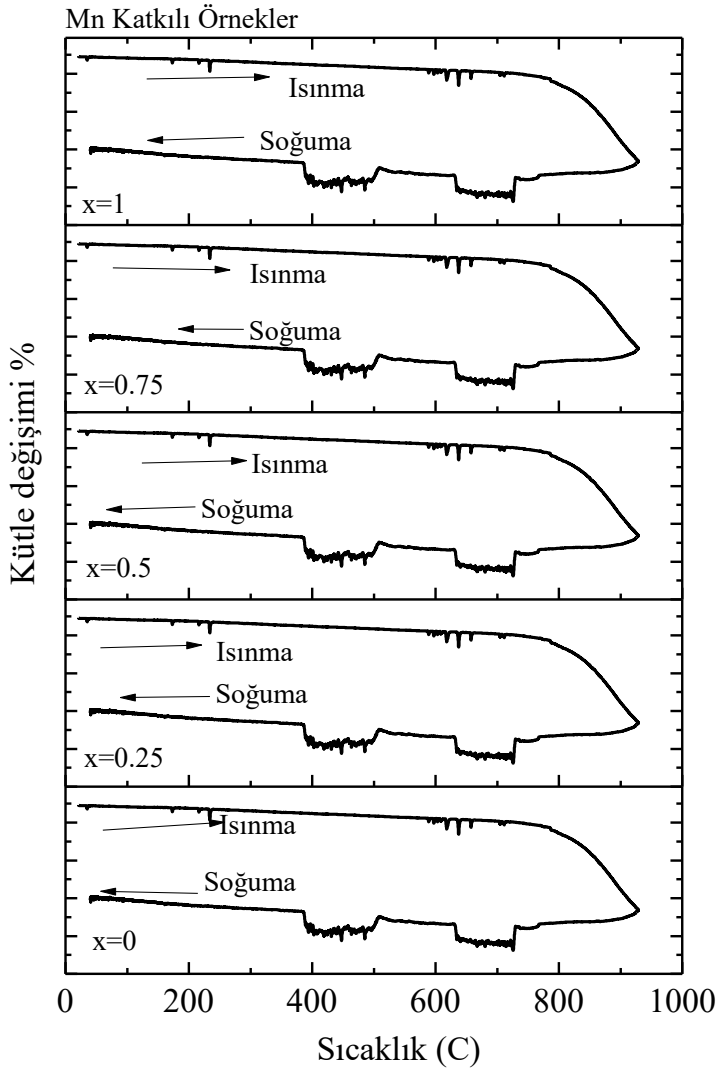


Şekil 4.5. Saf örneğe ait TG analiz sonucu

Mn katkılı örneklerin TG analiz sonuçları Şekil 4.6.'da ve TG grafiğinden elde edilen veriler tablo 4.1. de verilmektedir. Mn katkılanması ile birlikte TG grafiklerinde bir değişim görülmemiştir. Bu durum başlangıç malzemesi olan SrCO3 içerisindeki var olan karbonların uzaklaşmaya başlaması ile kütle kaybının olması ve diğer malzemelerin karbon içermemesinden dolayı sadece karbon bazlı içeriğin yapıdan uzaklaşması ile ilişkilendirilmiştir. Tablo 4.1. de hesaplanan yüzde kütle değişimleride katkılanmanın artışı ile stabil bir değer vererek katkılanmadan bağımsız bir durum ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta kütle değişiminin başladığı sıcaklık bölgesindeki % değişimlerde hesaplanmış ve bu değerlerde benzer sonuçlar vermiştir.

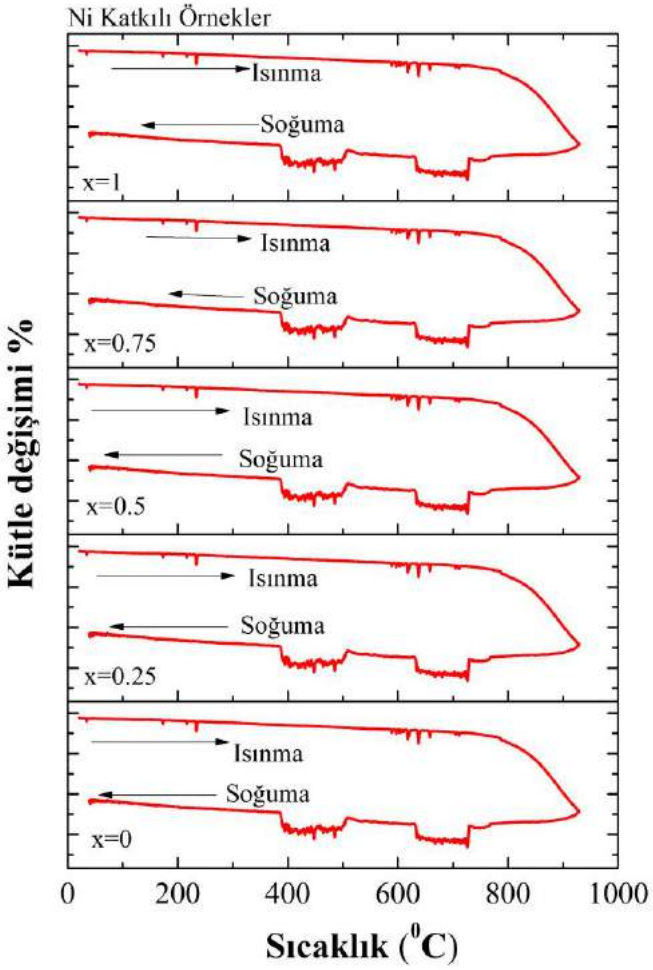
Tablo 4.1. Mn katkılı örneklerde TG analizlerine göre kütle değişimleri

Örnek	$m_{ilk,\ oda}$ (mg)	$m_{son,\ oda}$ (mg)	Δm %	$M_{yüksek\ sıc.,\ ilk}$ (mg)	$M_{yüksek\ sıc.,\ son}$ (mg)	Δm %
x=0	15.44	12.94	16,2	14.99	12.22	18,5
x=0.25	15.41	12.95	15,9	14.94	12.61	15,5
x=0.50	15.39	12.91	16,1	14.97	12.39	17,2
x=0.75	15.47	12.93	16,4	14.93	12.37	17,1
x=1	15.49	13.12	15,3	14.91	12.33	17,3



Şekil 4.6. Mn katkılı örneklere ait TG analiz sonucu

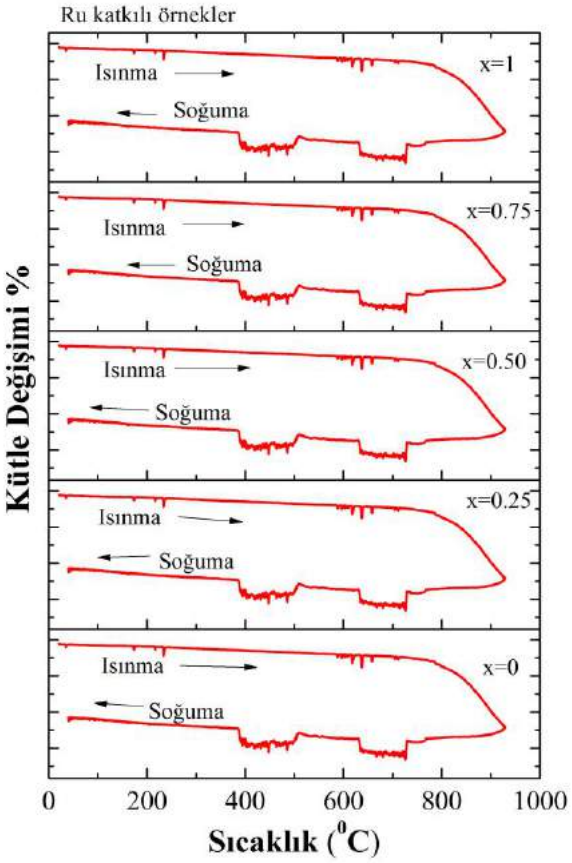
Ni katkılanması ile üretilen örneklerin TG analiz sonuçları şekil 4.7 de verilmektedir. Mn katkılı örnektek duruma benzer şekilde kütle değişimleri Sr bazlı başlangıç malzmesindeki karbon bileşiklerinin bu 730 C sıcaklık bölgesinde yapıdanuzaklaşmaya başlaması ile açıklanmaktadır. Ni katkılı örneklerin TG eğrilerinden elde edilen kütle değişim dataları Tablo 4.2. de verilmiştir. Buradaki değişim de Mn katkılı örneklerdeki sonuçlar ile benzerlik göstererek katkılamadan bağımsız bir sonuç vermiştir.



Şekil 4.7. Ni katkılı örneklere ait TG analiz sonucu

Tablo 4.2. Ni katkılı örneklerin TG analizlerine göre kütle değişimleri

Örnek	$m_{ilk,\ oda}$ (mg)	$m_{son,\ oda}$ (mg)	Δm %	$M_{yüksek\ sıc.,\ ilk}$ (mg)	$M_{yüksek\ sıc.,\ son}$ (mg)	Δm %
x=0	15.44	13.00	15.8	14.96	12.355	17.4
x=0.25	15.49	13.06	15.6	14.90	12.29	17.5
x=0.50	15.42	13.09	15.08	14.92	12.38	17.1
x=0.75	15.47	12.98	16.1	14.98	12.27	18.09
x=1	15.57	12.97	16.7	14.96	12.26	18.01



Şekil 4.8. Ru katkılı örneklere ait TG analiz sonucu.

Tablo 4.3. Ru Katkılı TG analizlerine göre kütle değişimleri

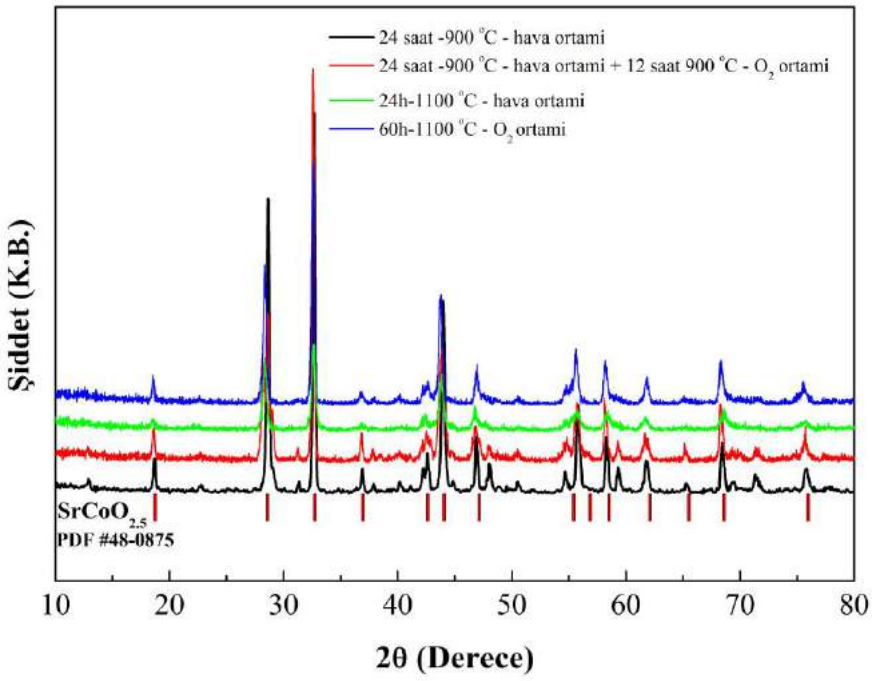
Örnek	$m_{ilk,\ oda}$ (mg)	$m_{son,\ oda}$ (mg)	Δm %	$M_{yüksek\ sıc.,\ ilk}$ (mg)	$M_{yüksek\ sıc.,\ son}$ (mg)	Δm %
x=0	15.44	12.94	16,19	14.96	12.355	17,4
x=0.25	15.44	12.94	16,19	14.95	12.51	16,3
x=0.50	15.42	12.98	15,82	14.99	12.38	17,4
x=0.75	15.42	12.98	15,42	14.87	12.38	16,7
x=1	15.46	13.02	15,78	14.97	12.36	17,4

Ru katkılı örneklere ait TG grafikleri Şekil 4.8 de sunulmuştur. Katkılamanın artışı ile birlikte TG grafiklerinde saf malzeme ile benzer sonuçlar elde edilmiş ve Ru katkılanmasının özellikle kütle değişimi üzerine bir etkisi olmadığı bulunmuştur. Bu durum genel olarak $SrCoO_{3-n}$ fazının oluşum sıcaklıklarının 1000 ^{o}C nin üstünde olmasından kaynaklanmaktadır. TG datalarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.3. de verilmiştir.

Sonuç olarak TG analizlerinde katkılanan elemente bağlı olarak bir değişim görülmemiş ve bu durum yapıdaki karbon bazlı malzemelerin ısınma ile birlikte yapının içerisinden uzaklaşması ile yorumlanmıştır. Dolayısı ile DTA ve TG analizlerinde $SRCoO_3$ fazının oluşum sıcaklıkları hakkında istenilen bilgiye ulaşılamamıştır. Literatür incelemesinde de proje kapsamında kullanılan DTA ve TG sisteminin üst sıcaklığı olan 950 C nin üstündeki sıcaklıklarda faz oluşumunun gerçekleştiği aşikardır. Bu durum oluşum sıcaklıklarının belirlenmesi için daha yüksek sıcaklıklarda örnekler ani soğutularak faz oluşmlarının belirlenmesini gerektirmektedir.

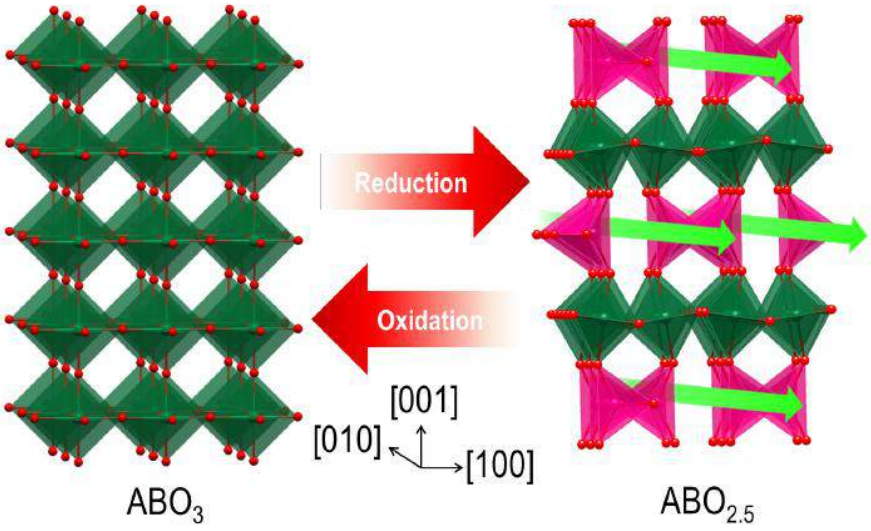
4.1.3. $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_3$ Fazlarının Oluşum Şartlarının Belirlenmesi

Proje kapsamında $SrCoO_{3-x}$ malzemesinin üretilmesi için hem DTA sonuçları göz önüne alınmış hemde literatür taraması sonucu faz oluşum sıcaklıkları araştırılmıştır. Özellikle örneklerin oksijene karşı çok duyarlı olması üretim koşullarının optimizasyonu için önemli bir yer tutumaktadır. Bu amaçla ilk üretimlerde 900-1100 ^{0}C sıcaklık aralıklarında farklı süre ve ortamlar denenmiştir. Bu çalışmalara örnek olarak Şekil 4.9 verilebilir. Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak 900-1100 ^{0}C sıcaklık aralıklarında ve hem oksijen atmosferinde hemde hava ortamında gerçekleştirilen üretimlerde ortaya çıkan faz $SrCoO_{2.5}$ fazı olarak görülmektedir. $SrCoO_{2.5}$ fazı aslında $Sr_2Co_2O_5$ fazının diğer bir isimlendirmesidir. Burada yapılan incelemelerde $SrCoO_3$ sistemi kübik kristal yapısında iken $SrCoO_{2.5}$ hekzagonal kristal yapısında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9. Katı hal reaksiyon metodu ile farklı sıcaklık ve gaz ortamlarında üretilen $SrCoO_3$ başlangıç kompozisyonu örneklere ait XRD grafiği.

Dolayısı ile $SrCoO_{2.5}$ fazı deforma olmuş peroksit kristal formunda ortaya çıkmaktadır, Şekil 4.10. burada deformasyonda en etkili sebeplerden biriside Co iyonlarının iyonik çapları ve dolayısı ile değerlikleridir. Kimyasal formül açısından Co iyonlarının değerliklerini incelediğimizde $SrCoO_{2.5}$ fazında Sr iyonları +2, O itonları -2 değerlikte olmasından dolayı Co iyonlarının çoğu +3 değerlik alırken $SrCoO_3$ fazında Co iyonları +4 değerlik almaktadır.

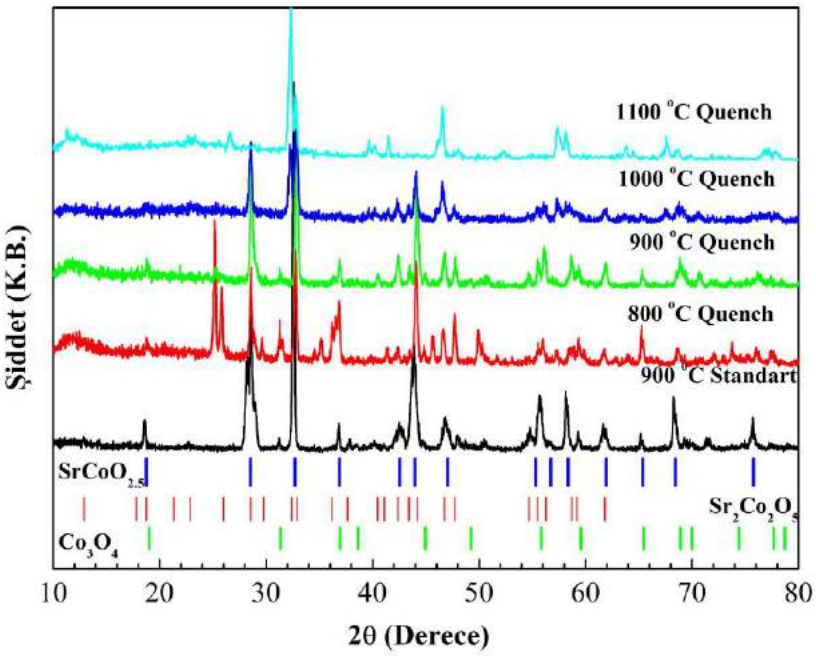


Şekil 4.10. $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_3$ fazlarının kristal yapıları

Bilindiği gibi Co iyonları değerlik açısından incelendiğinde doğada en fazla +2 daha sonra +3 ve en az +4 iyonik durumda bulunurlar. Dolayısı ile +4 değerlikte Co iyonlarının oluşması için ekstra şartların oluşması gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında öncelikli olarak Co+3 iyonlarının içeren $SrCoO_{2.5}$ fazının oluşması beklenen bir durumu olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca iyonik çap açısından olaya yaklaşıldığında oksijen iyonlarının yapı içerisine difüz edip bozuk peroksit yapıdan düzenli $SrCoO_3$ peroksit yapısına dönüşmeside ekstra enerji gerektiren bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 4.9'de görüldüğü gibi, 900 ve 1100 ^oC sıcaklık değerleri ile hava ve oksijen gazı ortamlarında hazırlanan örneklerin X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir. 24, 24+12 ve 60 saat süreli ısıl işlemler sonucu üretilen tüm örneklerin $SrCoO_{2.5}$ fazı olduğu görülmüştür.

Katıhal reaksiyon yöntemi ile yüksek oksijen içeren $SrCoO_3$ fazının üretilmesi başarılamamış ve proje kapsamında bu fazın üretimesi için farklı denemeler yapılmıştır. $SrCoO_3$ fazının üretimi için ikinci bir yol olarak ani soğutma (quenching) yöntemi kullanılmıştır. Quench metodunda örneklere 800, 900, 1000 ve 1100 ^oC sıcaklıklarında 24 saat süreli ısıl işlem uygulanmış ve 24 saat sonunda sıvı Azot ile ani soğutma gerçekleştirilmiştir.



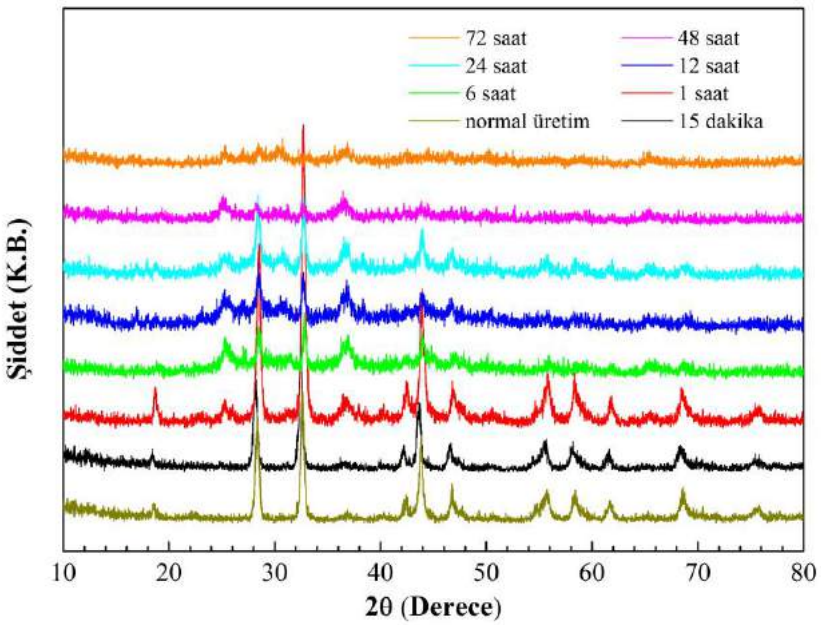
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda ani soğutma ile üretilen örneklerin x-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 4.11' de standart katıhal reaksiyon metodu ile üretilen, yani 900 ^oC 24 saat hava ortamında üretilen örneğe ait x-ışınları kırınım deseni ve 24 saat sonunda 800, 900, 1000 ve 1100 ^oC sıcaklıklarında ani soğutma yapılan örneklere ait x-ışınları kırınım desenleri

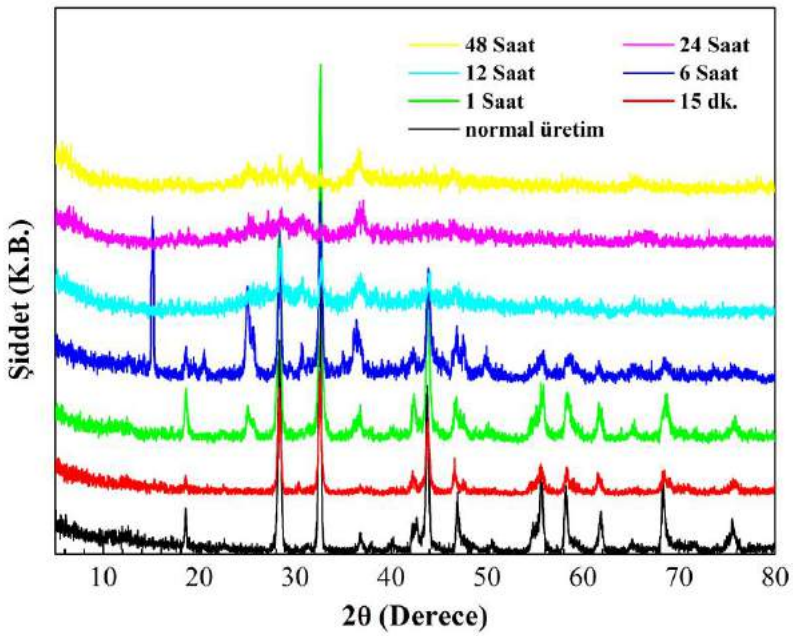
verilmiştir. XRD desenleri dikkatle incelendiği zaman standart üretimde olduğu gibi ani soğutma yönteminde de 800 ^{o}C ve üstünde ana faz olarak $SrCoO_{2.5}$ fazının oluştuğu gözlenmiştir. Quench sıcaklığı 800 ^{o}C' ye düştüğünde ise yapıda ana faz olarak $SrCoO_{2.5}$, safsızlık fazları olarak da $Sr_2Co_2O_5$ ve Co_3O_4 fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Burada temel olarak yüksek sıcaklıkta var olan enerjinin ve oluşan kristal yapıda iyonların serbestlik derecesinin yüksek olmasından dolayı oksijen iyonlarının $SrCoO_{2.5}$ fazındaki ara yerlere difüz ederek soğuma sırasında ayrılmalara sebep olacağından ani soğutularak bu durumun önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Fakat yapılan çalışmada bir önceki yöntemde de gözlendiği gibi başarı elde edilememiş $SrCoO_{2.5}$ fazı ile izoyapıya sahip $Sr_2Co_2O_5$ yapısı ile birlikte safsızlık fazı olarak Co_3O_4 fazının ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durumun ani soğutmadan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Yüksek oksijen içeren $SrCoO_3$ fazının üretilmesi için üçüncü bir yöntem olarak nano boyutlu malzeme üretilmesi ve tanelerin iç enerjilerinin artırılarak oksijen tutuma kapasitelerinin artırılması hedeflenmiştir. Burada nano boyutlu malzeme üretiminde oksitlenmeyi artırmak için H_2O ve H_2O_2 ortamında değirmen yardımı ile öğütme işlemi yapılmıştır.

Bu kapsamda 24 saat hava ortamında ve 1100 ^{o}C' normal ısıl işlem ile üretilen toz halindeki örneklerden, ağırlıkları 3 gram olacak şekilde 50 ml'lik Ball-Mill haznesi içinde, 5 ml saf su (saf H_2O) ve %50 derişik oksijenli su (H_2O_2) ile öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan öğütme işlemleri 15 dakika ile 72 saat arasında değişmekte olup sabit 400 rpm dönme hızı ile öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



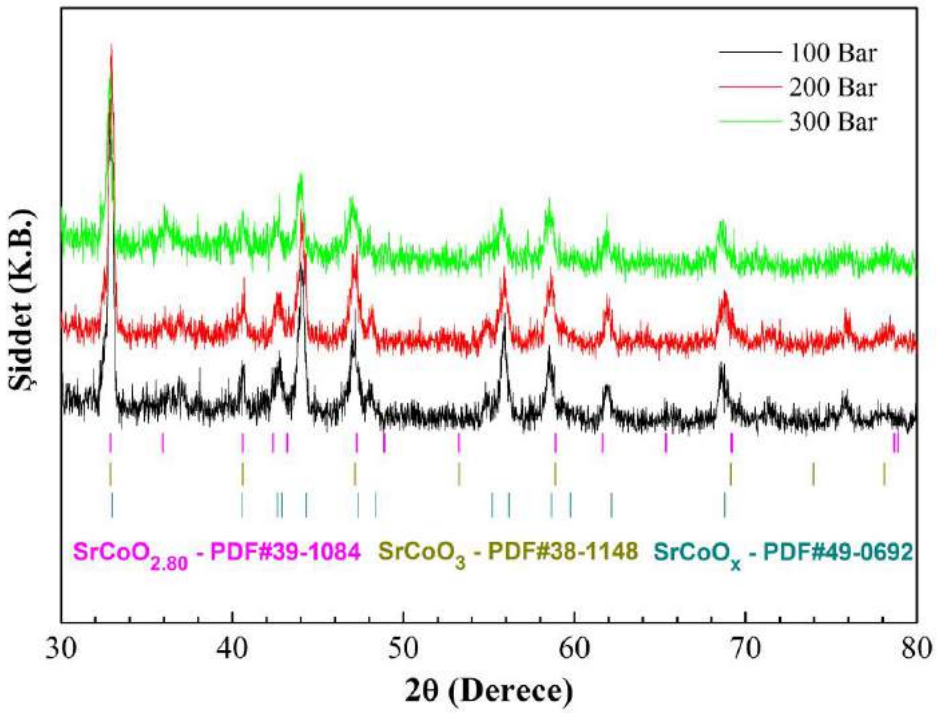
Şekil 4.12. Saf H_2O ile öğütülen örneklere ait x-ışınları kırın desenleri



Şekil 4.13. %70 N H_2O_2 ile öğütülen örneklere ait x-ışınları kırın desenleri

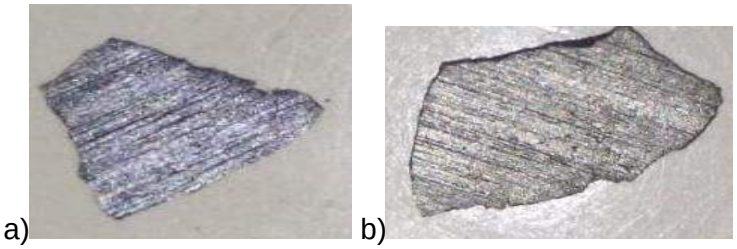
İlk olarak farklı sürelerde oksitleyici olarak H_2O kullanılan sistem incelendiğinde Şekil 4.12 de farklı sürelerde elde edilen tozların XRD desenleri incelendiğinde 24 saat süreden sonra tane boyutlarının küçülmesi ile birlikte x ışınları piklerinin şeddetlerinin ciddi oranda düştüğü görülmüştür. Benzer şekilde H_2O_2 içerisinde öğütülen örneklerde ise bu sürenin Şekil 4.13 de görüldüğü gibi H_2O'nun tam yarısı olan 12 saat olarak öngörülmüştür. Dolayısı ile tane boyutlarının düşürülmesinde oksijen miktarının önemli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Faz dönüşümleri incelendiğinde $SrCoO_{2.5}$ fazının hem tane boyutlarının azaldığı gözlenmiş hemde $SrCoO_3$ fazına doğru bir oluşumun ortaya çıkma durumunun olabileceği öngörülmüştür. Fakat şu ana kadar yapılan çalışmalarda $SrCoO_3$ fazının istenilen seviyede oluşması sağlanamamıştır. Bu aşamada literatür incelemesi yapıldığında basıncın $SrCoO_3$ fazının oluşmasında önemli bir etken olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu amaçla nano boyutlu olarak üretilen tozlara oksijen difüzyonunu ve kontrollü büyük tanelerin istenilen kristal formasyonunda oluşumlarını sağlamak için bu tozlar yüksek basınç altında sıkıştırılarak ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Sistem içerisinde oksijen miktarını etkilen en önemli etken yapı içerisinde oluşan Co^{+4} iyon sayısıdır. Bu kapsamda, bu kısma kadar üretilen tüm örneklerde Co +2 ve +3 değerlikler almıştır. Yapı içerisinde oksijen miktarını arttırmak amacı ile oda sıcaklığında örnekler üzerine 100 ila 300 bar arasında değişen basınçlar uygulanmıştır. Uygulanan basınçlar sonrasında tüm örneklere 24 saat süreli, 900 ^oC sıcaklığında oksijen ortamında ısıl işlem uygulanmıştır.



Şekil 4.14. Yüksek basınç altında sıkıştırılarak hazırlanan örneklere ait X-ışınları kırınım desenleri.

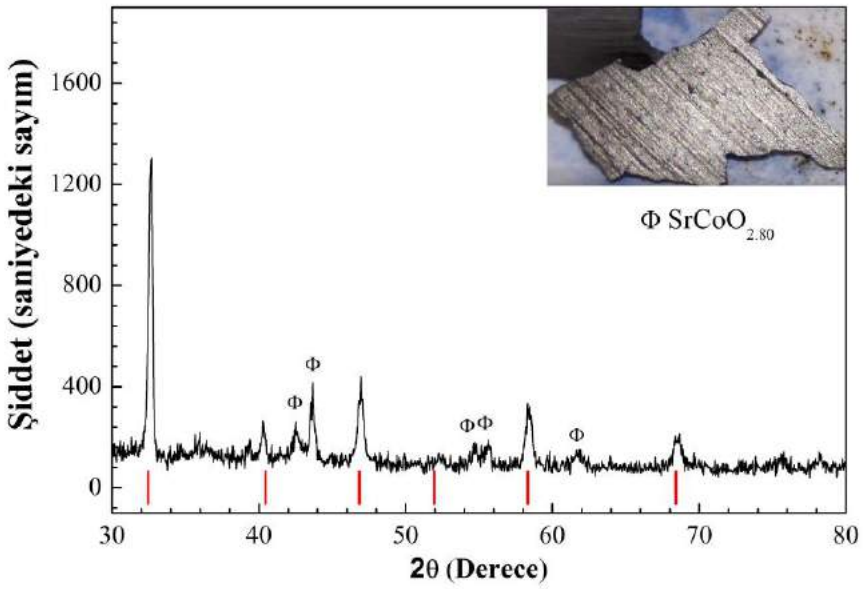
Şekil 4.14' de görüldüğü gibi uygulanan basınçlar sonrası yapılan ısıl işlem ile yapı içerisindeki oksijen miktarı 2.5 seviyesinden ana faz olarak 2.8 e çıkarılmıştır. Yapı içerisinde aynı zamanda proje kapsamında üretilmesi istenilen $SrCoO_3$ fazı da oluşmuştur. Pelet halindeki örneklere uygulanan ısıl işlemler sonrası örnekler toz haline getirilerek alınan XRD ölçümlerinde $SrCoO_{2.8}$, $SrCoO_3$ ve $SrCoO_x$ fazları belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Yüksek basınç altında preslenen numunelerin ısıl işlem sonrası durumları a)pres uygulanmadan üretilen $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örnek, b) pres uygulanarak üretilen $SrCoO_3$ fazına ait örnek.

Isıl işlem sonrası elde edilen peletlerin oksijene maruz kalmaları sonucu renklerinin altın sarısına döndüğü görülmüştür, Şekil 4.15. Bu durum üretilen örneklerin $SrCoO_3$ fazında olduğunu göstermektedir (literatürde de bu şekilde tanımlanmıştır). Yapılan deneysel üretim

katıhal reaksiyon yöntemi ve bulk halde bir üretim olduğundan yapı içerisine oksijenin tamamen nüfus etmesi için ısıl işlem süresinin uzatılması gerekmektedir.



Şekil 4.16. 300 bar basınç ile pelet haline getirilen ve çift ısıl işlem uygulanan peletlere ait XRD kırınım deseni (kırmızı bar: $SrCoO_3$ fazına ait karakteristik pikler).

Bu amaçla Şekil 4.16' da görülen 24 saat H_2O altında öğütülen nano boyutlu tozlar seçilmiş ve 300 bar basınç ile sıkıştırılarak pelet haline getirilmiştir. Tablet formunda elde eidlen bu malzeme, 24 saat oksijen ortamında 1100 ^oC' lik iki ısıl işlemin uygulanması sonucu x-ışını kırınım deseni incelendiğinde renginin altın sarısı olduğı ve kristal yapısının $SrCoO_3$ fazına uyduğu görülmektedir. Isıl işlemler sonucu peletlerin sadece alümina altlık kısmında kalan ve oksijenin temas etmediği bölge haricinde tamamen $SrCoO_3$ fazına dönüştüğü görülmüştür.



Şekil 4.17. Isıl işlem sırasında üst üste gelen örneklerin altında kalan kısımların (kırmızı daire bölgeleri) oksitlenmediği ve $SrCoO_{2.5}$ fazında kaldıkları tespit edilmiştir.

Toplamda 48 saat süren bu ısıl işlem ile birlikte yapı içerisinde ana faz $SrCoO_3$ ve şekil 4.17' de görüldüğü gibi oksijenin temas etmediği yüzeyde $SrCoO_{2.8}$ fazının oluştuğu görülmüştür.

Yapısal karakterizasyon işlemleri sonucunda dünya literatüründe katıhal reaksiyon metodu modifiye edilerek hacimsel formda ile ilk defa $SrCoO_3$ fazının üretimi gerçekleştirilmiştir. Özellikle keşfedilen bu yöntem ile ABO_3 kompozisyonlu pervoksit malzemelerin üretimleri rahatlıkla gerçekleştirilebilecektir. Günümüzde bu malzemelerin üretimleri sadece iki yöntem ile gerçekleştirilmekte olup elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile bulk bir malzemenin $SrCoO_3$ fazında elde edilmesi 15 günden fazla bir zaman alan kesintisiz oksitlenme ile gerçekleştirilmektedir. Hot pres metodunda bu malzemenin üretimi için 6.5 GPa yani yaklaşık 65 ton gibi bir basınç seviyesine çıkılması, bu basınç seviyesinde 1000 ila 1400 ^oC ısıl işlem uygulanması gerektiğinden böyle bir sistemin çok yüksek bir maliyeti beraberinde getirmektedir. Ayrıca hot pres sisteminin kullanımı çok yüksek basınç durumlarında kullanıcı için büyük sorunlarda teşkil etmektedir.

Katıhal reaksiyon metodunun modifiye edilmesi ile üretimde keşfetmiş olduğumuz bu üretim yönteminde, elektrokimyasal oksidasyon metoduna göre çok daha kısa sürede üretim, sıcak-pres (hot-pres) sistemi ile üretim yöntemine göre çok daha ucuz ve güvenilir üretim gerçekleştirilmiştir.

$SrCoO_3$ fazlı örneklerin mofiye edilmiş katıhal reaksiyon metodu ile üretilmesinin ardından proje kapsamında öngörülen katkılı örneklerin üretilmesi aşamasına geçilmiştir.

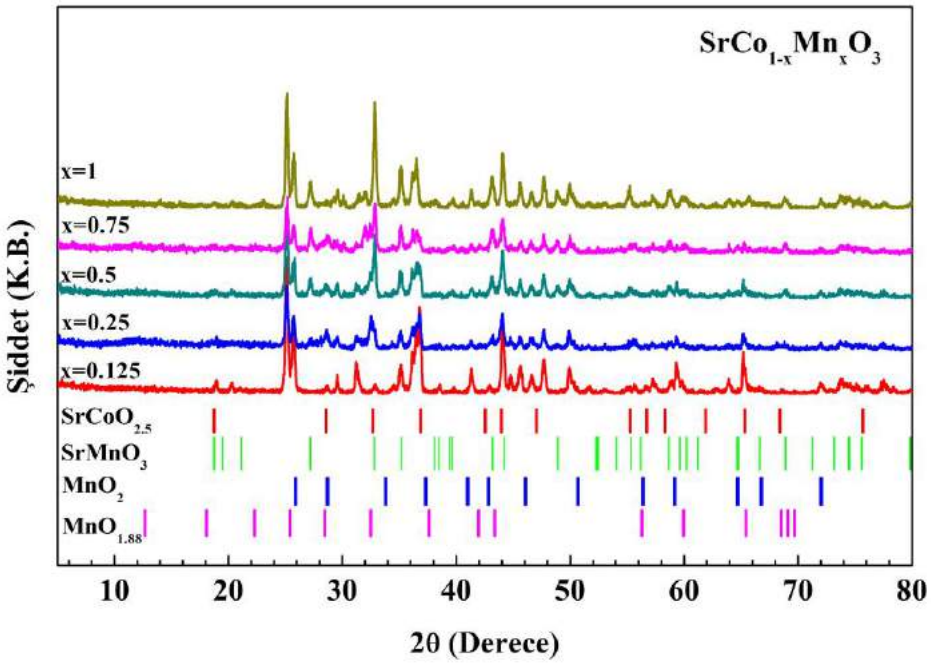
Bu amaçla aynı şartlarda katkılanarak (Mn, Ni ve Ru katkılı) üretilen örneklerin karakterizasyonları yapılmıştır.

4.1.4. Katkılı Örneklerin XRD Sonuçları

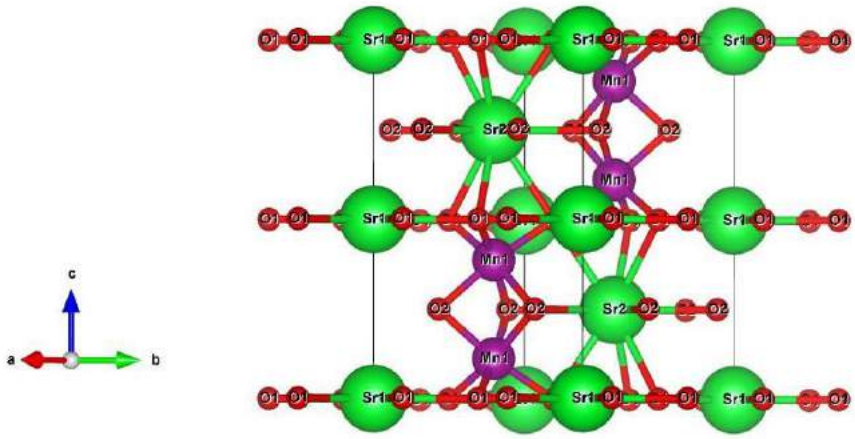
4.1.4.1 Mn katkılı $SrCoO_3$ örneklerinin XRD analizleri

Şekil 4.18' de Mn katkılı $SrCoO_3$ örneklerine ait X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. Proje kapsamında katkılama seviyesi x=0, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 iken yapılan en düşük katkılama olan x=0.25 Mn katkılaması sonucunda ana faz $SrCoO_{3-x}$ fazının kaybolduğu ve yapı içerisinde ana faz olarak $SrCoO_{2.5}$ ve $SrMnO_3$ fazlarının oluştuğu görülmüştür. Yapı içerisine x=0.25 Mangan katkılaması ile ana fazın kaybolduğunun görülmesi sonucu, sisteme daha düşük (x=0.125) Mangan katkılaması yapılmıştır. Bu durumda bile yapının deforme olduğu ve ana fazın değiştiği görülmektedir. Kakılama sonucunda Mn iyonlarının $SrCoO_{2.5}$ fazının oluşumlarını engellediği ve reaksiyona girmeden kaldığı görülmektedir. Bununla birlikte kristal yapısı Şekil 4. 19'da verilen $SrMnO_3$ fazının da Mn katkılaması ile birlikte

oluşmaya başladığı görülmektedir. Katkılama miktarı artışı ile birlikte mangan oksit fazı ile birlikte $SrMnO_3$ fazı birlikte oluşurken özellikle x=1 katkılaması için saf faz elde edilememiştir. Bu durum projenin sonucunda ileriki araştırma konusu olarak öngörülmüştür. Sonuç olarak yapı içerisine Mn katkılaması kristal yapının deforme olması ile birlikte $SrCoO_3$ fazının oluşmasını engellemiştir.



Şekil 4.18. $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklere ait X-ışınları kınım desenleri ve faz analizi.



Şekil 4.19. $SrMnO_3$ bileşiğinin kristal yapısı.

Yapısal olarak mangan katkılanması ile birlikte $SrCoO_3$ fazının neden oluşmadığını anlamak için Co ve Mn elementlerinin iyonik durumlarını göz önüne almak gerekmektedir. Tüm mangan katkılamaları sonucu elde edilen x-ışınları kırınım desenleri, yapı içerisinde

kobalt elementinin $SrCoO_{2.5}$ fazı için +3 $SrCoO_3$ fazı için ise +4 değerlikli bileşikler oluşturduğu kimyasal formül açısından bilinmektedir. Özellike düşük katkılamalarda $SrCoO_{2.5}$ fazının oluştuğu ve Co iyonlarının +3 değerliklerini tercih ettiği görülmektedir. Mn katkılamaları ile ana faz olarak $SrCoO_{2.5}$ elde edilmesinin en büyük nedeninin +2 ila +4 arası iyonik değerlik alan Co yerine +2 ila +7 arası iyonik değerlik alan Mn elementinin yapı içerisinde kararsızlık oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle oluşan kristal yapı, kararlı bir yapıya geçmek amacıyla hekzagonal $SrCoO_{2.5}$ fazı olarak gerçekleşmektedir. Benzer şekilde $SrMnO_3$ fazı için Mn iyonlarının büyük bir kısmının +4 değerlikli oluşması beklenmektedir. Dolayısı ile yapı içerisindeki oksijenlerin büyük bir kısmı $SrMnO_3$ fazının yapısına katıldığı için $SrCoO_3$ fazı ve hatta $SrCoO_{2.5}$ fazının oluşması engellenmiş olmaktadır. Bu durumda yapısal olarak daha kararlı olduğu XRD analizlerinden de anlaşıldığı gibi $SrMnO_3$ fazı oluşmuştur.

Tablo 4.4.de Mn katkılı $SrCoO_{3-x}$ örneklerinin XRD analizlerinden Ritvelt Refinement yöntemine göre Jade programı kullanılarak hesaplanan kristal parametreleri verilmiştir. $SrCoO_3$ fazında üretilen bileşik en düşük seviyede Mn katkılamasından itibaren $SrCoO_{2.5}$ fazına dönüşmüştür. Kristal yapıdaki hacim değişmeleri yapıya katkılanmış Mn atomunun ve bu atomun katkılanacağı bölgede bulunan Co atomunun iyonik yarıçaplarının farkından kaynaklanmaktadır. Buna göre; Mn atomunun +3 değerlik aldığı durumda yapı tam olarak faz analizinde de belirtildiği üzere $SrCoO_{2.5}$ fazına uygun olarak düzenlenir. Mn atomu +3 değerlik aldığında iyonik yarıçapı 0.72 Å değerini alırken Co +3 değerlik aldığında ise 0.68 Å değerini almaktadır. Mn atomunun iyonik yarıçapı daha büyük olduğu için yapı içerisine katkılandığında bileşiğin hacminin artmasına neden olmuştur. Yüksek katkılamalarda (x=0.75) hacim azalması yaşandığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak Mn atomunun +4 değerlik almaya başlaması gösterilebilir. Mn'nin +4 değerlik alması sonucunda yapıda daha fazla oksijen tutulacağı aşikardır. Böylece yapıdaki oksijen miktarı da artacaktır. Faz analizinde görülen $SrMnO_3$ fazının pikleri de bu kanıyı doğrulamaktadır. Mn atomunun +4 değerlik alması durumunda iyonik yarıçapı 0.67 Å olur ve Co atomunun +3 değerlikteki iyonik yarıçapı olan 0.68 Å değerinden küçük olur. Bunun sonucu olarak kristal yapının hacminde Tablo 4.4'de görüldüğü gibi küçülme beklenir.

Tablo 4.4. Mn katkılı $SrCoO_3$ örneklerinin kristal parametreleri ve hacimleri.

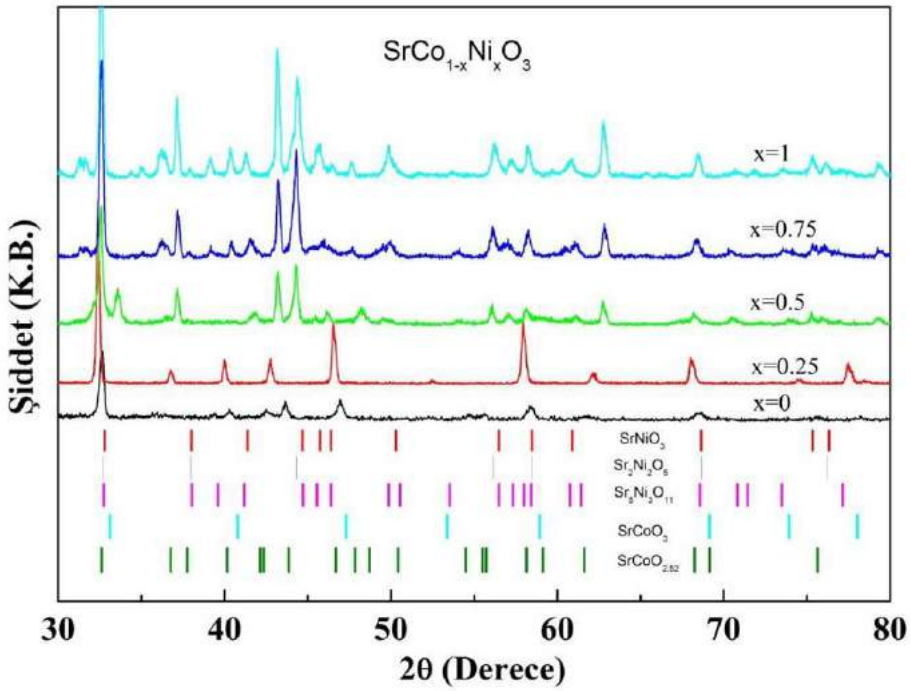
Bileşik	Kristal yapısı	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)
$SrCoO_{2.5}$	Hexagonal ($SrCoO_{2.52}$)	5.48002 ±0.001422	5.48002 ±0.001422	4.12104 ±0.002213	107.18
$SrCo_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-x}$	Hexagonal	5.47383	5.47383	4.14559	107.57

	($SrCoO_{2.52}$)	±0.020917	±0.020917	±0.012656	
$SrCo_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-x}$	Hexagonal ($SrCoO_{2.52}$)	5.4844 ±0.011429	5.4844 ±0.011429	4.13871 ±0.006685	107.81
$SrCo_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-x}$	Hexagonal ($SrCoO_{2.52}$)	5.45131 ±0.006819	5.45131 ±0.006819	4.15056 ±0.008392	106.82
$SrMnO_{3-x}$	Orthorombic ($SrMnO_{3-x}$)	9.41806 ±0.006649	5.47305 ±0.008475	9.10927 ±0.012584	469.54

4.1.4.2 Ni katkılı $SrCoO_3$ örneklerinin XRD analizleri

Ni katkılı örneklere ait XRD kırınım desenleri ve faz analizleri Şekil 4.20'de verilmektedir. x=0.25 katkılı örnek için XRD kırınım deseni incelendiğinde ana fazın $SrCoO_{2.52}$ fazı olduğu görülmektedir. Ni katkılanması ile birlikte $SrCoO_3$ fazı $SrCoO_{2.52}$ fazına dönüşmüştür. x=0.25 katkılı örneklerde ana faz olan $SrCoO_{2.52}$ bileşiğinden farklı bir safsızlık fazı görülmemektedir. Bu durum Ni iyonlarının bu katkılamaya kadar yapı içerisinde Co iyonları ile yer değiştirdiği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte x=0.5 Ni katkılaması ile birlikte yapıda $Sr_2Ni_2O_5$ ve $Sr_5Ni_3O_{11}$ safsızlık fazlarının oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç bize yapılan çalışmada Nikel'in $SrCoO_{2.52}$ yapısında çözünme sınırının x=0.5 değerinden düşük olduğu ve x=0.25 için herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığını göstermektedir.

Kristal yapı içerisinde Ni katkılaması yapılan x=0.25 fazı içerisinde Ni atomlarının çoğunun +3 değerlik alması beklenir. Burada diğer katkılamadan farklı olarak oksijen miktarının 2.52 çıkması yapı içerisinde bir miktar Co veya Ni atomlarının +4 değerlikde bulunduğunu göstermektedir. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerliklidir, bununla birlikte 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Dolayısı ile yapı içerisinde Ni iyonlarının +2 olma durumuda göz önüne alındığında +4 değerlikli Co iyonlarının varlığının da kristal yapıda var olması öngörülmektedir.



Şekil 4.20. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ örneklere ait X-ışınları kınım desenleri ve faz analizi.

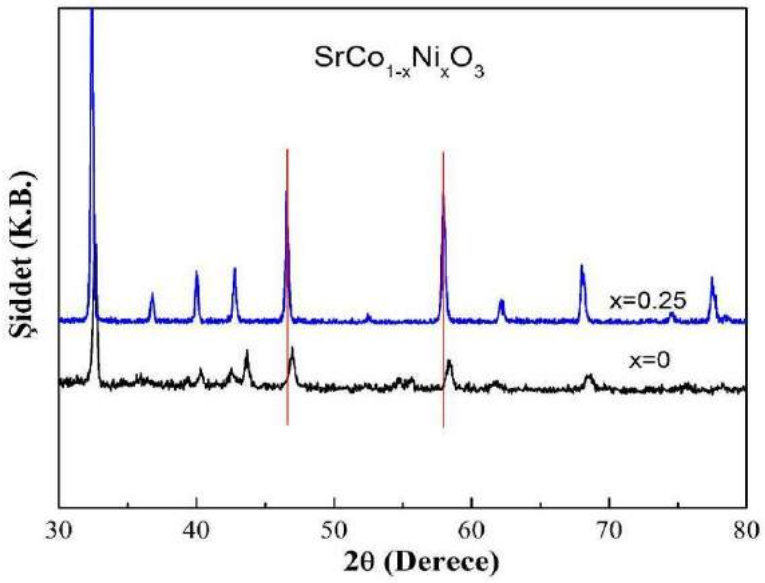
Ni katkılı örneklerin XRD kırınım deseninden elde edilen birim hücre parametreleri Tablo 4.5. de verilmektedir. x=0.25 Nikel katkılaması birim hücre parametresi $SrCoO_{2.5}$ fazına çok yakındır. Ayrıca x=0.25 katkılaması sonucunda elde edilen bileşiğin hacminin katkılama yapılamamış bileşiğin hacmine göre (107.18 $Å^3$) arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yapı içerisine katkılanan Nikel elementinin +3 değerlikli iyonik yarıçapının (0.74 Å) Kobalt elementinin +3 değerlikli iyonik yarıçapından (0.68 Å) daha büyük olmasıdır. Bunun sonucu olarak yapıya Kobalt bölgelerine Kobalt yerine katkılanan Ni elementi hacmin genişlemesine neden olurlar.

Tablo 4.5. Ni katkılı örneklerin birim hücre parametreleri

Bileşik	Kristal yapısı	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V($Å^3$)
$SrCo_{0.75}Ni_{0.25}O_{3-x}$	Hexagonal ($SrCoO_{2.52}$)	5.51021 ±0.002637	5.51021 ±0.002637	4.12741 ±0.001807	108.53
$SrCo_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-x}$	Hexagonal ($SrNiO_3$)	5.44901 ±0.004553	5.44901 ±0.004553	19.67285 ±0.015059	505.86
$SrCo_{0.25}Ni_{0.75}O_{3-x}$	Hexagonal ($SrNiO_3$)	5.47057 ±0.005638	5.47057 ±0.005638	19.69312 ±0.014488	510.4
$SrNiO_{3-x}$	Hexagonal ($SrNiO_3$)	5.47731 ±0.006173	5.47731 ±0.006173	19.64615 ±0.010783	510.44

Yüksek katkılama değerlerinde (x=0.5, 0.75 ve 1) ana faz SrNiO fazına daha yakın olduğundan bu yapıların birim hücre parametreleri ve hacim değerleri SrCoO fazının değerlerinden çok farklıdır. Bunun sebebi ise Ni katkılanması ile birlikte ana fazın $SrNiO_3$ şeklinde olmasıdır. Oluşan yeni fazın kristal parametreleri ve birim hücre hacmi Tablo 4.5 de belirtilmiştir.

Üretilen düşük katkılı (x=0.25) örneği pik değerleri incelendiğinde (Şekil 4.21) katkılanma yapılmamış ana fazdan farklı olarak pik değerlerinin sola kaydığı görülmektedir. Bu durum literatürde daha önce yapılan birçok çalışmada karşılaşılmış bir durumdur. Buna göre; katkılama yapılan elementin iyonik yarıçapı katkılamanın yapıldığı elementin iyonik yarıçapından büyükse pik açıları sola doğru kayar. Yukarda belirtildiği üzere Nikel iyonik yarıçapı Kobalt iyonik yarıçapından büyüktür ve bu nedenle pik değerleri x=0.25 katkılama değerinde sola doğru kaymıştır. Ayrıca bu durum katkılamanın başarı ile gerçekleştiğinin de bir başka kanıtıdır.

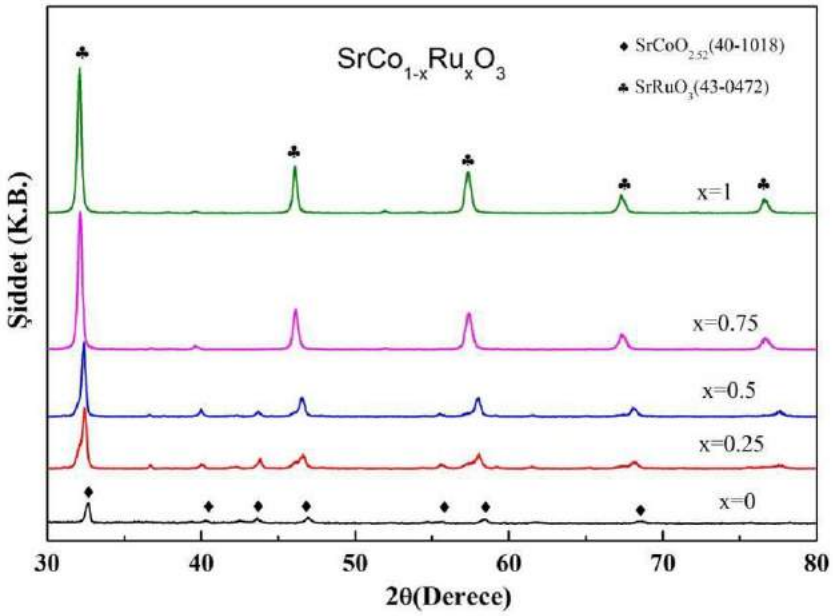


Şekil 4.21. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ örneklerinden x=0 ve x=0.25 örneklerinin XRD kırınımlarının karşılaştırılması. Kırmızı çizgi ile de belirtildiği gibi katkılama ile birlikte x=0.25 örneğine ait pikler sola doğru kaymıştır.

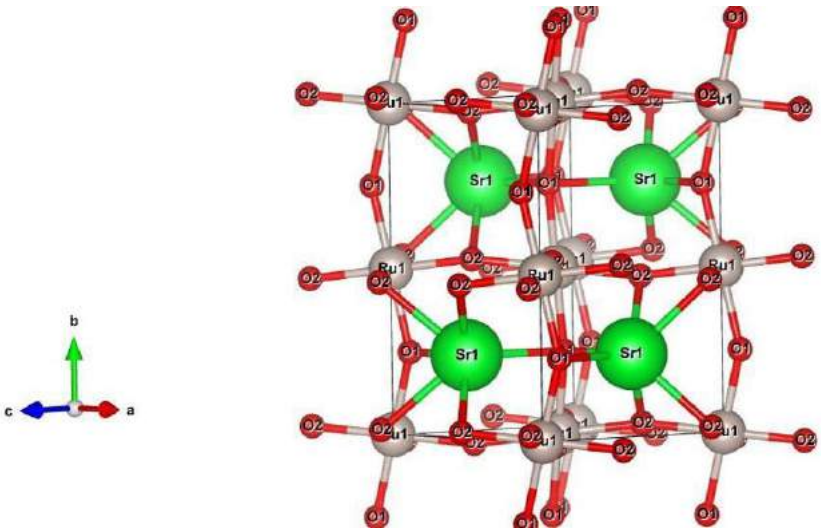
4.1.4.3 Ru katkılı $SrCoO_3$ örneklerinin XRD analizleri

Rutenyum katkılı örneklerinin XRD kırınım desenleri ve faz analizleri Şekil 4.22'de verilmektedir. Elde edilen kırınım desenlerine göre x=0.25 ve x=0.5 Rutenyum katkılamalarında XRD kırınım deseninde herhangi bir safsızlık fazı görünmemektedir. x=0.75

katkılaması ile birlikte yapıda baskın olarak görülen ana faz $SrRuO_3$ olarak belirlenmiştir. $SrRuO_3$ fazı ortorombik yapıda ve örgü parametreleri a=0.5567 nm, b=0.55304 nm ve c=0.78446 nm şeklindedir, Şekil 4.23. (Matsuno vd., 2016). Dolayısı ile $SrCoO_{2.5}$ fazı ile karşılaştırıldığında sadece c parametresinde farklılıklar gözlenmektedir.



Şekil 4.22. $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ örneklere ait X-ışınları kınım desenleri ve faz analizi.



Şekil 4.23 $SrRuO_3$ bileşiğinin kristal yapısı.

XRD kırınım deseninden elde edilen birim hücre parametreleri Tablo 4.3. 'de verilmektedir. Tablo 4.3'de belirtilen x=0.25 ve x=0.5 Ru katkılamaları ile elde edilen

bileşiklerin karistal parametreleri ana faz olarak verilen $SrCoO_{2.52}$ fazı ile uyuştuğu bulunmuştur. Daha yüksek katkılamalarda ise (x=0.75 ve 1) ana faz tam olarak $SrRuO_3$ fazına uymaktadır (Şekil 4.23.)

Tablo 4.6. de görülen sonuçlara göre düşük Rutenyum katkılamalarında (x=0.25 ve 0.5) birim hücre parametrelerinde azalma gözlenmiştir. Normal durumda Ru atomunun +3 değerlik alması durumunda iyonik yarıçapı 0.82 Å, +4 değerlik alması durumunda 0.76 Å olarak belirlenmiştir. Her iki durumda da bu değerler Co atomunun iyonik yarıçapı olan 0.68 Å değerinden daha büyüktür. Sonuç olarak yapıya girecek olan Ru atomlarının birim hücre parametrelerini ve birim hücre hacmini arttırmaları beklenmektedir. Ancak yapılan hesaplamalarda bunun tersi bir durum sözkonusudur. Bu durum ancak yapı içerisinde Ru atomunun +4 değerlik alması gerekmektedir ki bu durum kimyasal formül açısından değerlendirildiğinde beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü $SrRuO_3$ içerisinde Ru atomları +4 değerliktedir.

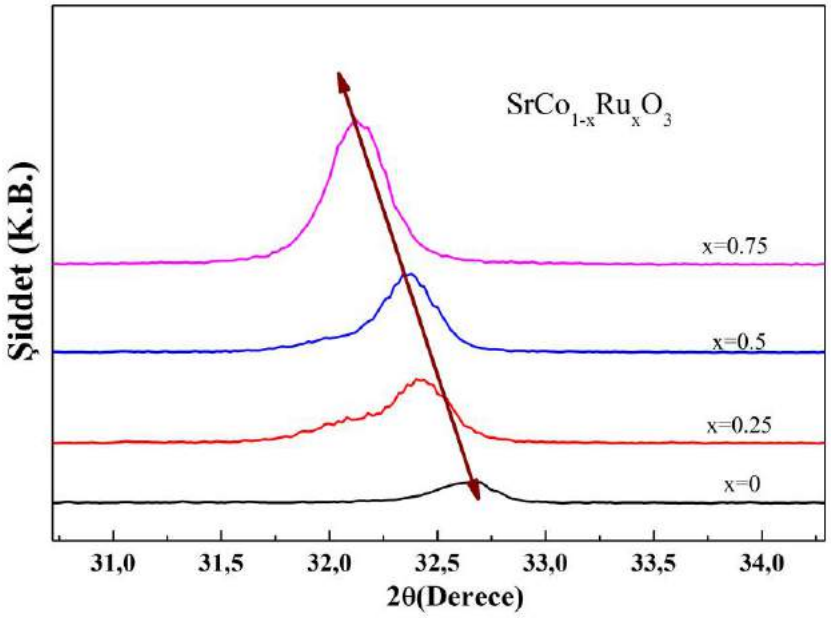
Örneklerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde ana faz olan x=0 örneğinden ana fazın korunduğu x=0.5 örneğine kadar olan kırınım desenlerinde pik değerlerinin sola doğru kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.24). Bu durum yukarıda belirtilen Rutenyum iyonik yarıçapının Kobalt iyonik yarıçapından büyük olması nedeni ile açıklanabilir. Benzer bir sonuçLiteratürde daha önce yapılan morfoloji çalışmalarında da belirtilmiştir; katkılama yapılan elementin iyonik yarıçapı katkılamanın yapıldığı bölgedeki elementin iyonik yarıçapından büyükse XRD kırınım desenindeki pikler sola doğru kayar. Bu sonuç ayrıca katkılama işleminin başarı ile yapıldığı anlamına gelir.

Tablo 4.3.de verilen x=0.75 ve x=1 Ru katkılamalarında ana faz $SrRuO_3$ fazı olarak belirlenmiştir. Tablodaki sonuçlarda kristal parametrelerinin Ru katkılaması ile artması, yüksek katkılamalarda da birim hücre parametrelerinin ve birim hücre hacminin azaldığını göstermektedir. Yukarıda düşük katkılamalar için belirtilen Ru +4 değerlik alması ile gerçekleşen sonuç yüksek katkılamalarda da görülmektedir.

Tablo 4.6. Ru katkılaması yapılmış $SrCoO_3$ bileşiklerinin birim hücre parametreleri ve hacimleri.

$SrCo_{1-x}Ru_xO_3$	**Kristal Yapı**	**a(Å)**	**b(Å)**	**c(Å)**	**V (Å^3)**
x=0.25	Hexagonal ($SrCoO_{2.52}$)	5.0168 ±0.01129	5.0168	3.9819 ±0.0113	86.81 ±0.66
x=0.5	Hexagonal ($SrCoO_{2.52}$)	4.964 ±0.0034	4.964	4.0148 ±0.0045	85.69 ±0.71

x=0.75	Orthorombic ($SrRuO_3$)	5.014 ±0.0157	6.975(0.0082)	5.008 ±0.0083	175.21 ±0.33
x=1	Orthorombic ($SrRuO_3$)	4.9858 ±0.016	6.9601(0.021)	5.027 ±0.014	174.46 ±0.84

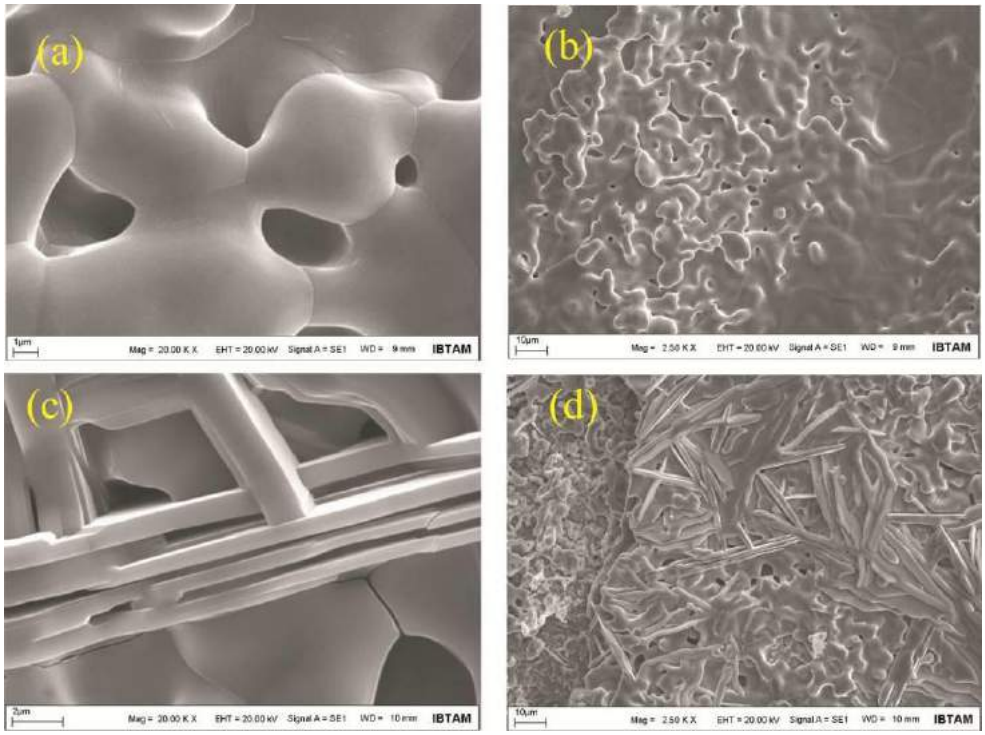


Şekil 4.24. $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ örneklerinin XRD piklerinin karşılaştırılması. Katkılama seviyesinin artması ile birlikte kırmızı çizgi ile de belirtildiği gibi pik değerleri sola kaymıştır.

4.1.5. Morfolojik Yapı Analizleri

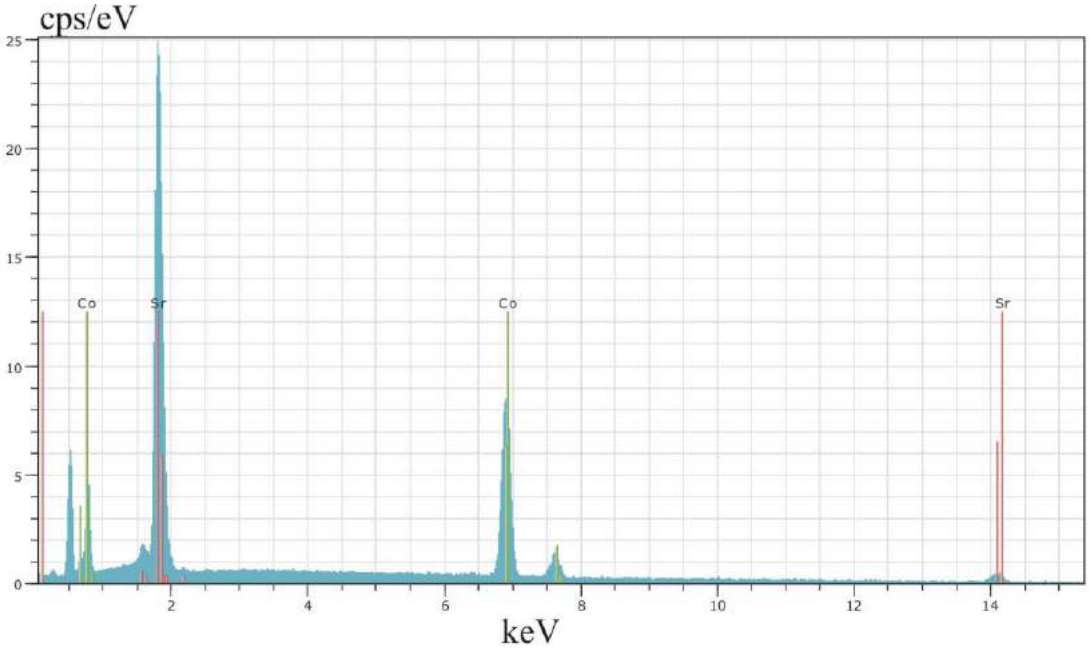
4.1.5.1 $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri

Oksitleme işlemi yapılmış olan sarı renkli örnek olan $SrCoO_3$ ve oksitleme işlemi yapılmamış siyah renkli örneklerin ($SrCoO_{2.5}$) SEM fotoğrafları Şekil 4.25'de görülmektedir.



Şekil 4.25. Isıl işlem sonucu oksijen miktarları değiştirilmiş SrCoO örneklerinin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları. Sarı renkli SrCoO örneğinin a) 20.000 büyütme ve b) 2.500 büyütmedeki, siyah renkli SrCoO örneklerinin c) 20.000 büyütme ve d) 2.500 büyütmedeki SEM fotoğrafları.

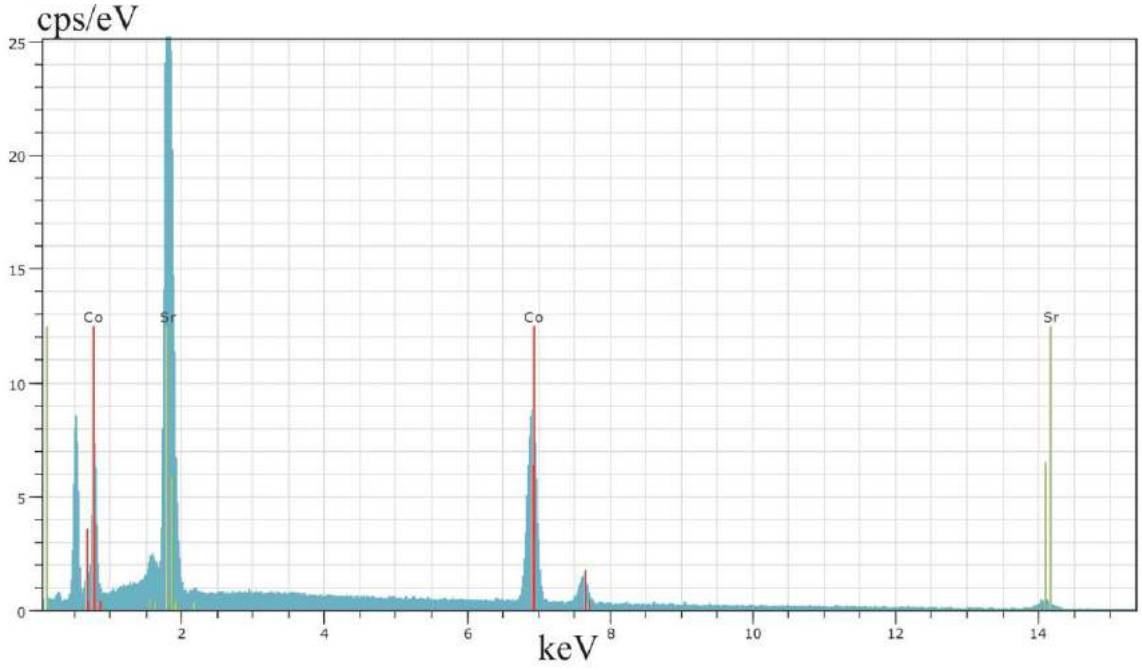
Sarı renkli oksitleme işlemi yapılmış örneklerin (Şekil 4.25-a ve b) tanecik büyüklükleri incelendiğinde siyah renkli oksitleme işlemi yaptırılmamış örneklere (Şekil 4.25 c-d) göre daha büyük taneciklere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum yapı içerisinde oksijen miktarının artması ile birlikte bozulmuş peroksit yapıdan düzgün peroksit yapıya geçen birim hücrede birbirini tekrar eden hücrelerin bozunmadan birleşerek büyük taneler oluşturmasını sağlamıştır. Birim hücerlerdeki oksijen eksikliği tanelerin birbirleri ile birleşmesini engelleyen bir rol oynamaktadır. Yapısal simetrinin bozulması ile birlikte taneler küçük kalmıştır. $SrCoO_3$ örneğine ait EDX analizleri incelendiğinde örneklerin yüzeyinde Sr, Co ve O iyonlarına ait pikler elde edilmiştir. EDX analizlerinde oksijen miktarının doğru olarak tahmin edilememesinden dolayı hespalamalara oksijen dahil edilmemiştir. Bu durumda şekil 4.26 de gözlendiği gibi Co/Sr oranı 0.95 olarak bulunmuştur. Bu oran teorik beklenti olan Co/Sr=1 değerine çok yakındır.



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Co	27	K-series	36.32	39.03	48.76	1.0
Sr	38	L-series	56.75	60.97	51.24	2.4
		Total:	93.08	100.00	100.00	

Şekil 4.26. $SrCoO_3$ fazına ait EDX verileri

Şekil 4.26'de sarı renkli örneklerin ($SrCoO_3$ fazı) EDX analiz sonuçları görünmektedir. Bu sonuçlara göre örnek içerisinde istenmeyen herhangi bir safsızlık elementi bulunmamaktadır. Bununla birlikte analiz sonucundan elde edilen sonuçlara göre örnekte istenilen atomik oranlara ulaşıldığı görülmektedir.



El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

Co 27 K-series 36.78 40.96 50.78 1.0

Sr 38 L-series 53.01 59.04 49.22 2.2

Total: 89.79 100.00 100.00

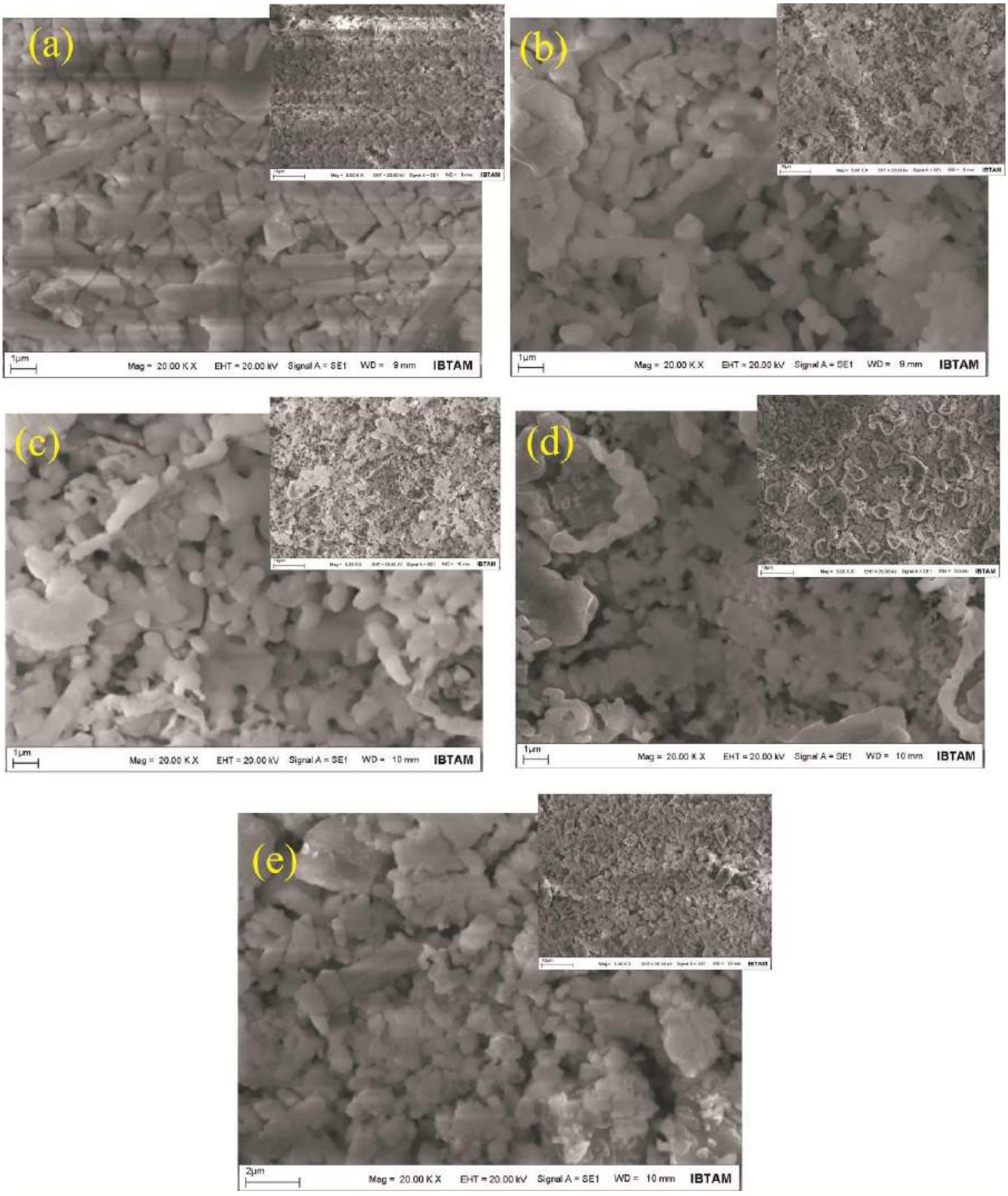
Şekil 4.27. $SrCoO_{2.5}$ fazına ait EDX sonuçları

Siyah renkli oksidasyon işlemi görmemiş $SrCoO_{2.5}$ örneğinin EDX analizi sonucu Şekil 4.27'de verilmiştir. Buna göre örnek içerisinde istenmeyen herhangi bir safsızlık elementi bulunmamaktadır. Ayrıca Tablo EDX analizi sayısal değerlerine göre örnek içerisinde istenilen atomik oranlarda Kobalt ve Stronsiyum iyonları bulunmaktadır.

4.1.5.2. Mn katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri

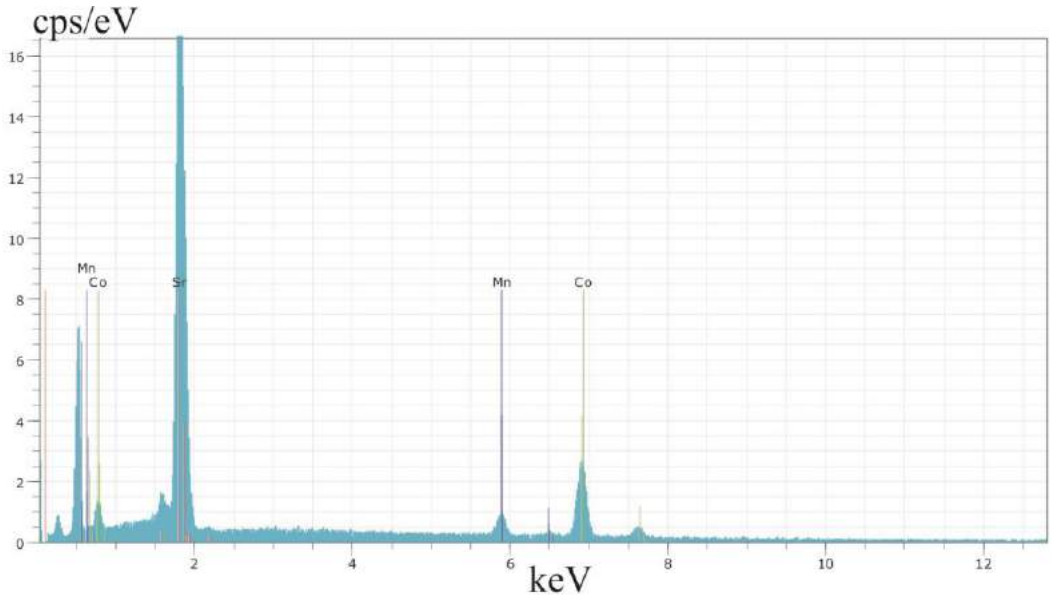
Mangan katkılaması yapılmış olan $SrCo_{1-x}Mn_xO_z$ örneklerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.28 'de görülmektedir. Katkılama yapılan örneklerin tanecik büyüklükleri en düşük katkılama miktarı olan x=0.125 katkılamasından en yüksek katkılama miktarı olan x=1 katkılamasına doğru gidildikçe örneklerde bulunan tanecik büyüklükleri artmaya başladığı gözlenmiştir. Ayrıca katkılamanın artışı ile birlikte yapı içerisinde boşluklu bir tane oluşumu gözlenmiştir.

Düşük katkılamalarda tanelerin birbirleri ile yapışık bir formasyon gözlemlenirken katkılamanın artışı ile birlikte bu oluşum kaybolmuştur.



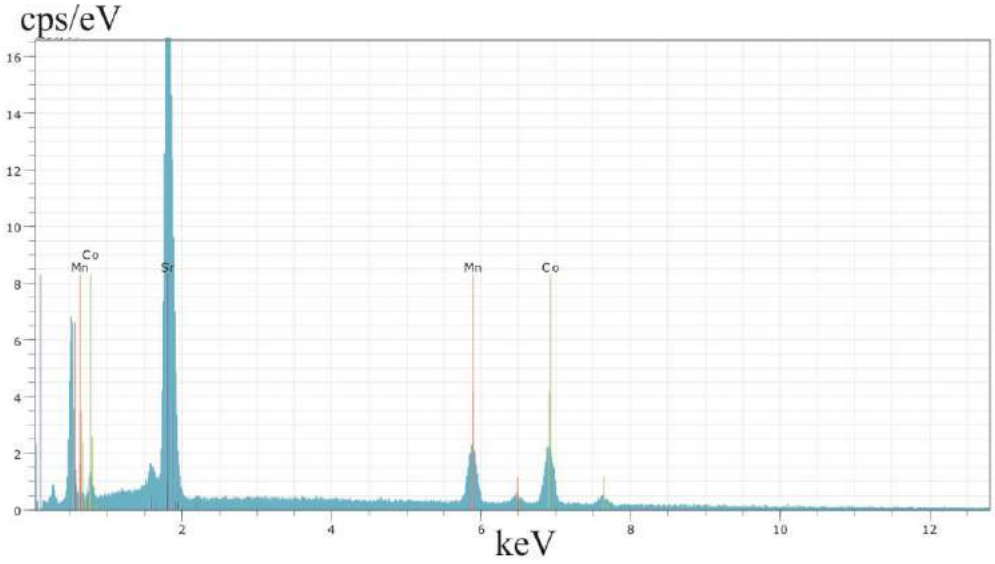
Şekil 4.28. $SrCo_{1-x}Mn_xO_z$ örneklerinden a) x=0.125, b) x=0.25, c) x=0.5, d) x=0.75 ve e) x=1 katkılamalı örneklerin SEM fotoğrafları. Fotoğraflar 20.000 büyütmede alınmış, fotoğraflar içerisindeki küçük resimler ise 5.000 büyütmede alınan genel SEM fotoğraflarıdır.

$SrCo_{1-x}Mn_xO_z$ örneklerinden alınan EDX analizlerinin sonuçları Şekil 4.29 'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre örneklerden alınan genel EDX analizleri sonuçlarına göre; örneklerde yapılan katkılama miktarları ile EDX sonuçlarından elde edilen atomik oranlar birbiriyle uyuşmaktadır. Örneklerden elde edilen EDX sonuçlarında Oksijen miktarı tam olarak dedekte edilemediği için Oksijen miktarları sonuç tablolarında verilmemiştir. Bununla örneklerin hiçbirinde herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır.



$SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	4.10	4.69	6.54	0.2
Co	27	K-series	20.59	23.53	30.62	0.6
Sr	38	L-series	62.83	71.79	62.84	2.6
		Total:	87.52	100.00	100.00	



$SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.25)

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error

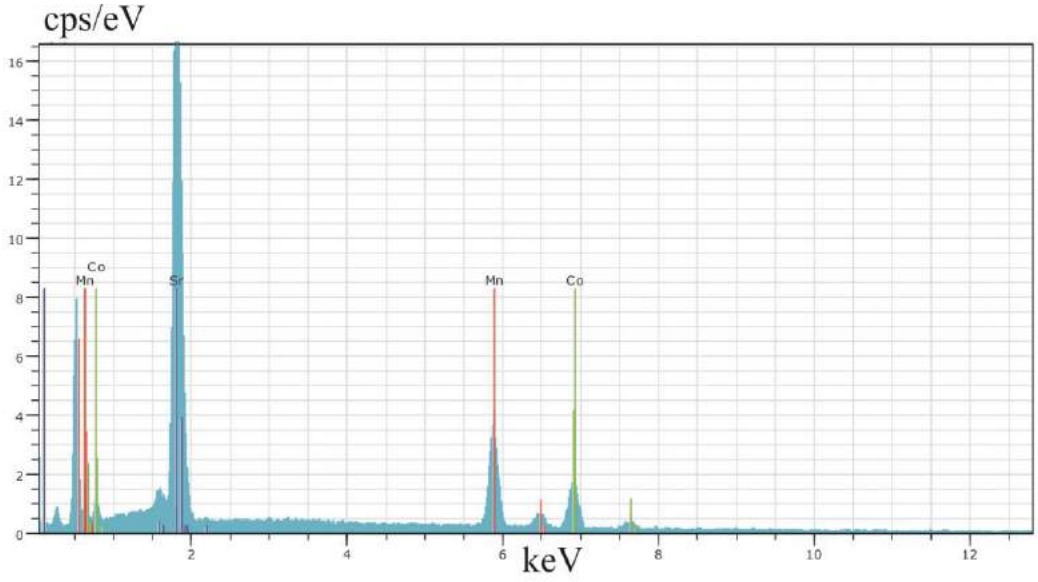
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

Mn 25 K-series 10.04 11.49 15.85 0.3

Co 27 K-series 15.77 18.06 23.22 0.5

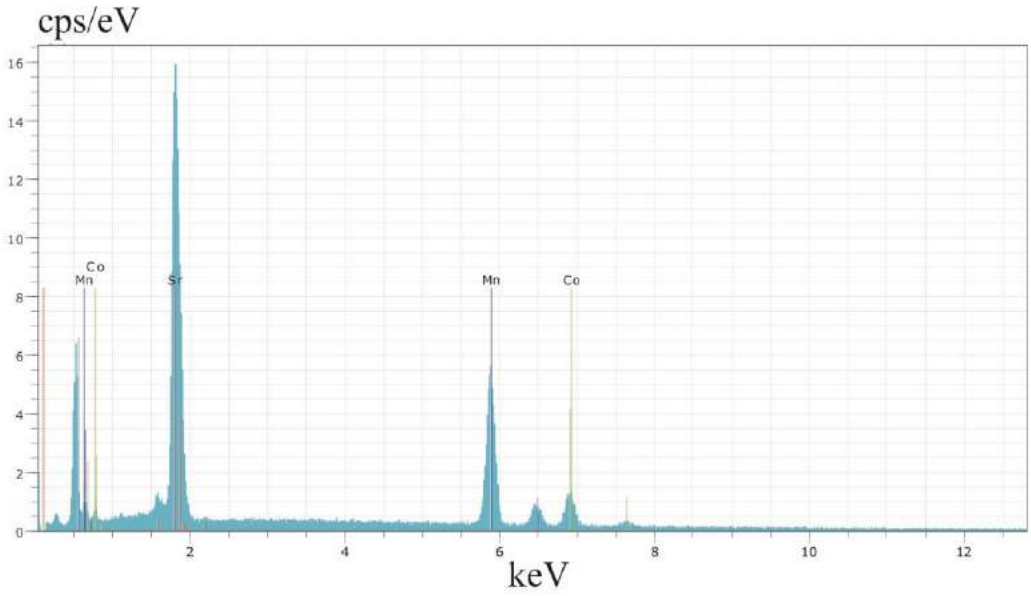
Sr 38 L-series 61.54 70.45 60.93 2.6

Total: 87.36 100.00 100.00



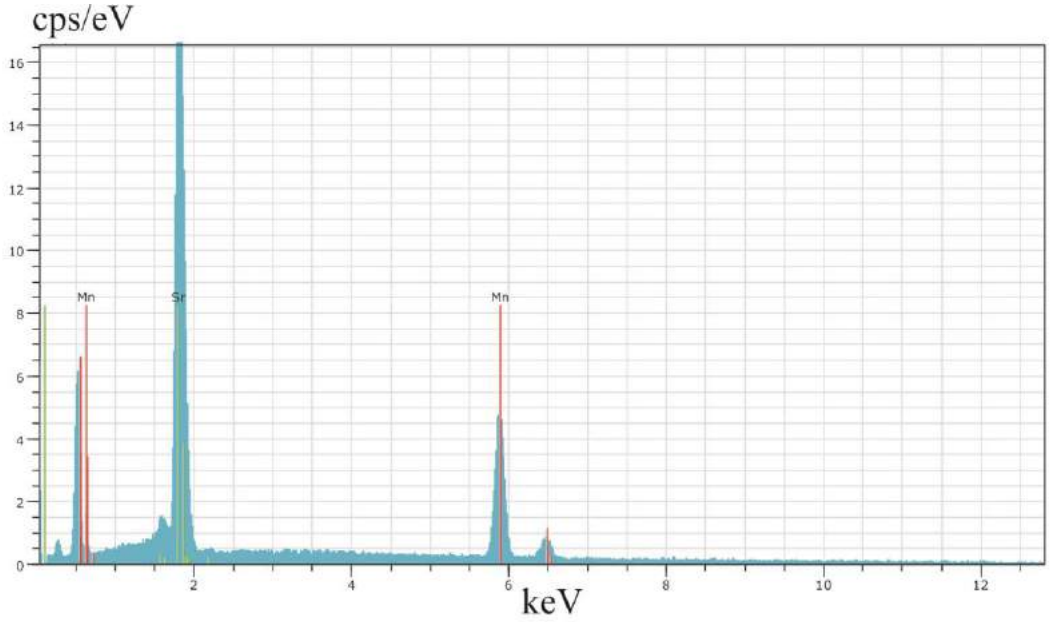
$SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.5)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	17.95	20.58	27.54	0.5
Co	27	K-series	12.40	14.21	17.73	0.4
Sr	38	L-series	56.90	65.21	54.73	2.4
		Total:	87.25	100.00	100.00	



$SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.75)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	27.48	30.76	39.74	0.8
Co	27	K-series	9.49	10.63	12.80	0.3
Sr	38	L-series	52.35	58.61	47.47	2.2
		Total:	89.32	100.00	100.00	



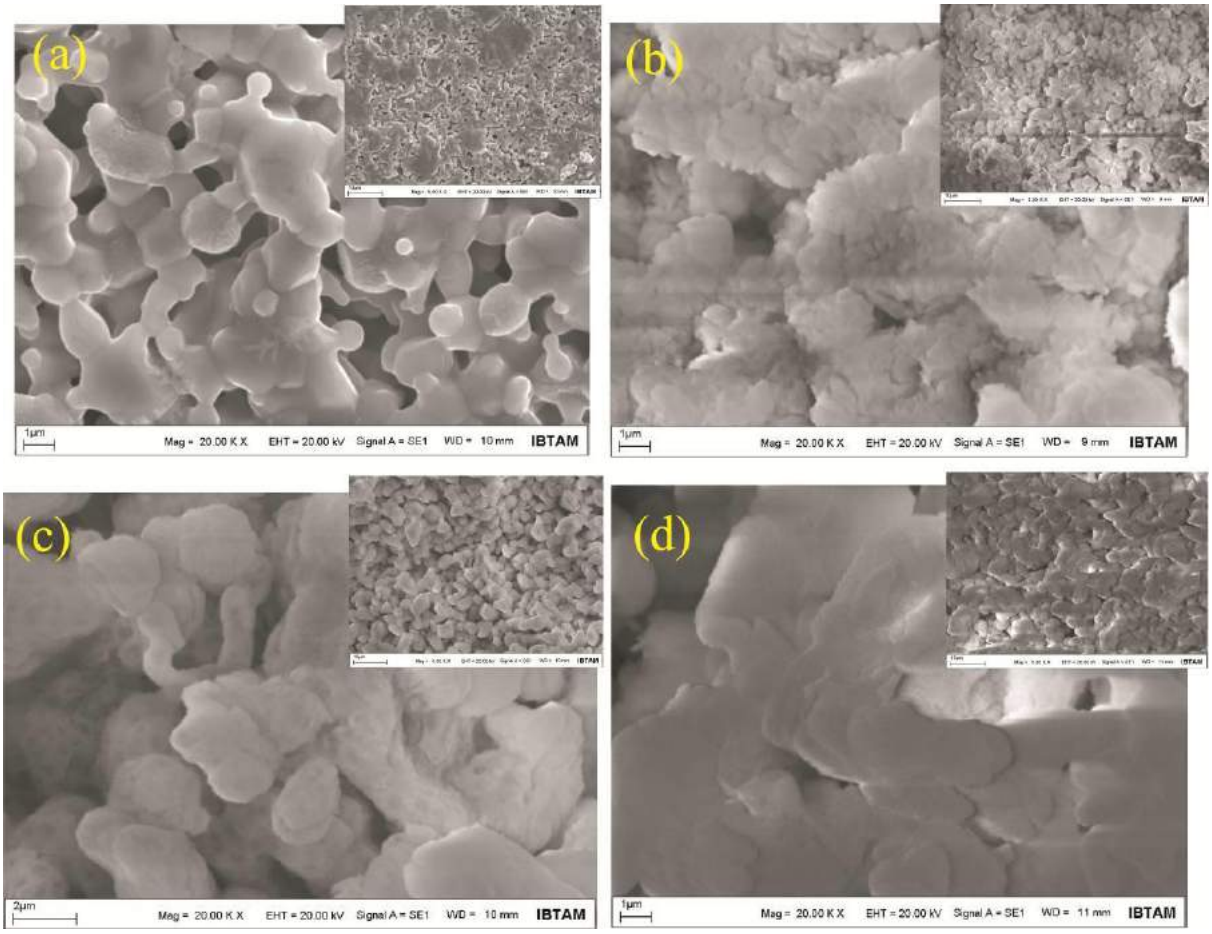
$SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Mn	25	K-series	25.90	30.34	40.99	0.7
Sr	38	L-series	59.48	69.66	59.01	2.5
		Total:	85.38	100.00	100.00	

Şekil 4.29 Mn katkılı örneklere ait EDX dataları.

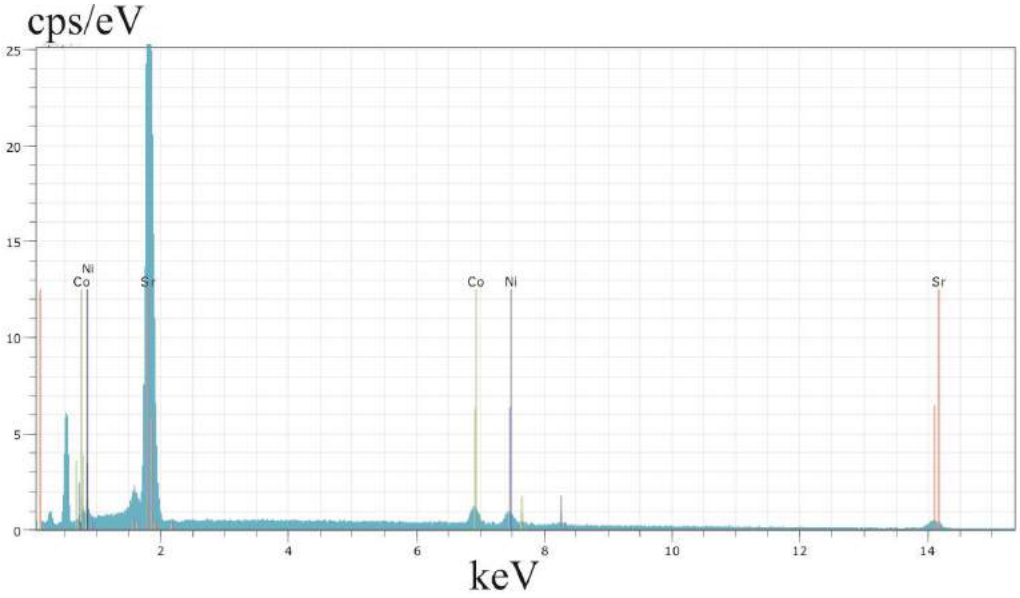
4.1.5.3. Ni katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM-EDX Analizleri

Şekil 4.30 'da Nikel katkılı SrCoO örneklerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Örneklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde a), b), c) ve d) şekillerinde bulunan sırası ile x=0.25, x=0.5, x=0.75 ve x=1 katkılılı örnekler görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde katkılama miktarının artması ile birlikte örneklerin tanecik boyutlarının da arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç büyük taneler oluşması ile birlikte elektriksel iletimde önemli role sahip olan tane geçişlerindeki saçılmaları azaltan bir rol oynamaktadır. Zira tanecik boyutunun bümesi ile tanecik sınırlarının çok yakın olması bu sınırlarda gerçekleşecek elektron saçılmalarını arttıracak ve bu da elektriksel dirancin artmasına neden olacaktır.



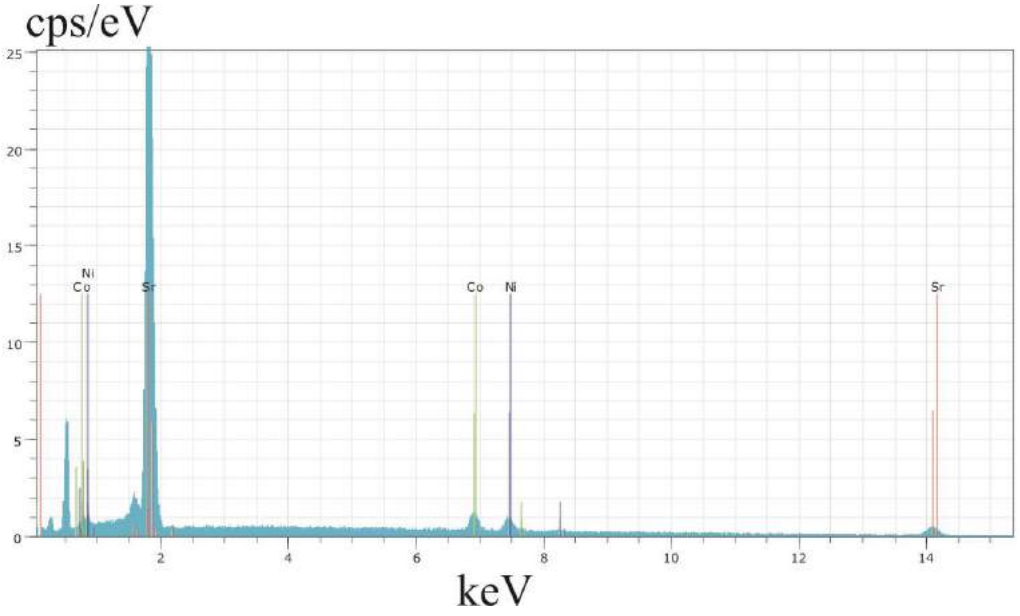
Şekil 4.30. $SrCo_{1-x}Ni_xO_z$ örneklerinden a) x=0.25, b) x=0.5, c) x=0.75 ve d) x=1 katkılamalı örneklerin SEM fotoğrafları. Fotoğraflar 20.000 büyütmede alınmış, fotoğraflar içerisindeki küçük resimler ise 5.000 büyütmede alınan genel SEM fotoğraflarıdır.

Örneklerden alınan genel EDX analizleri Şekil 4.31'de görülmektedir. Buna göre örneklerde yapılan katkılama miktarları elementel analiz sonuçlarında da görülmektedir. Buna göre; Katkılama miktarlarına göre stokiyometriye bağlı olarak örneklerde bulunan Ni miktarı katkılamanın artması ile birlikte EDX analizinde elde edilen Ni miktarlar da artmaktadır. Oksijenin bu analizde dedekte edilememesi nedeni ile atomik oranlar tam olarak istenilen sonuçta değildir, zira Oksijenden gelecek olan atomik katkı diğer elementelere dağılmış şekildedir.



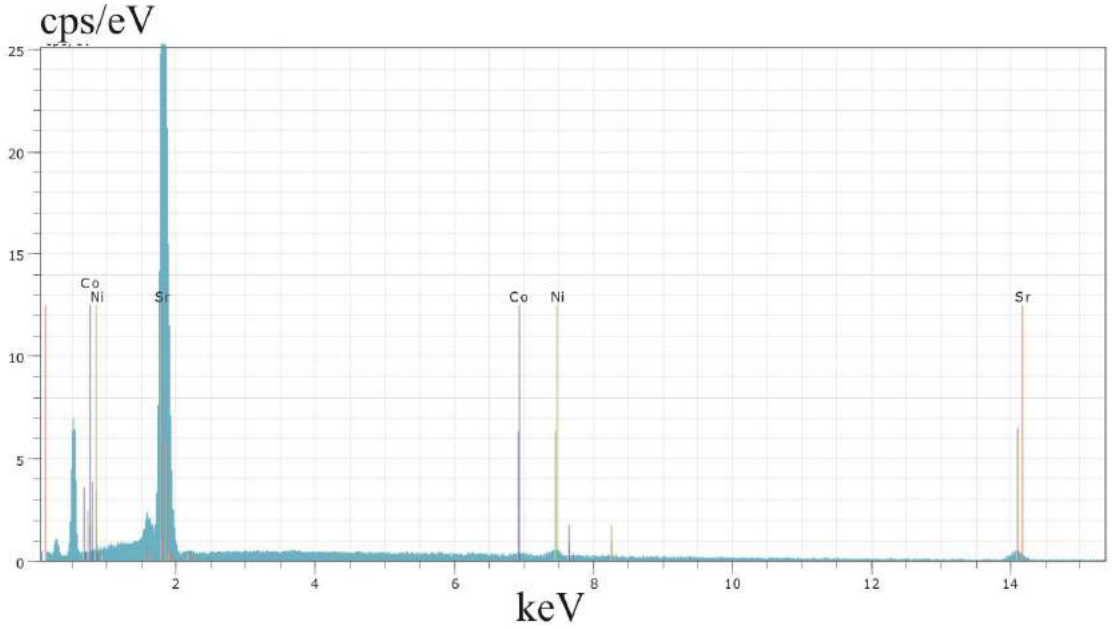
$SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Co	27	K-series	22.67	29.47	36.46	0.6
Ni	28	K-series	9.11	11.85	14.72	0.3
Sr	38	L-series	45.14	58.68	48.82	1.9
		Total:	76.92	100.00	100.00	



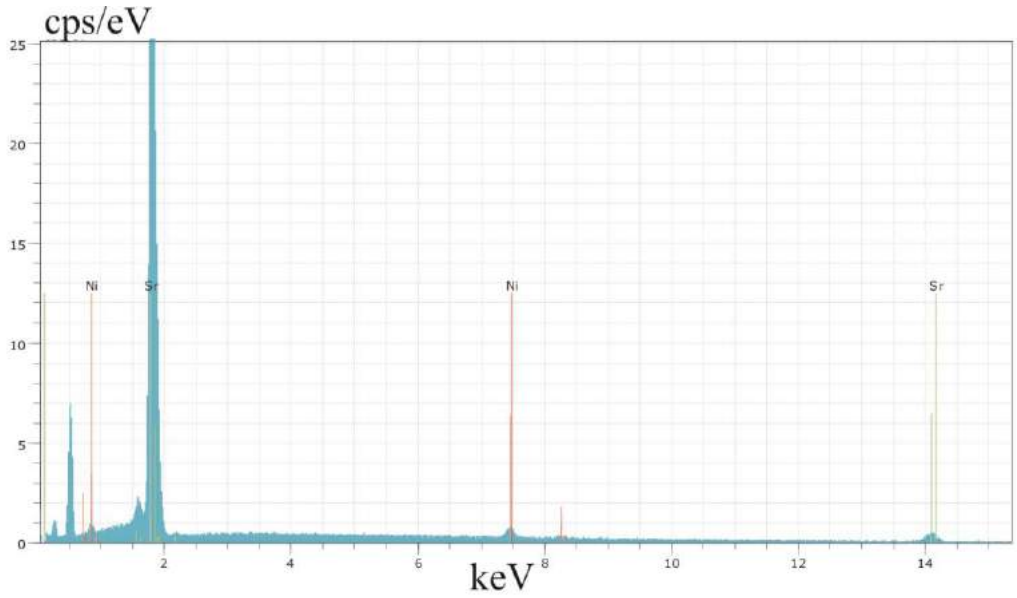
$SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.5)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Co	27	K-series	14.25	14.83	26.88	0.2
Ni	28	K-series	13.46	13.92	25.62	0.1
Sr	38	L-series	40.38	45.25	47.5	3.3
		Total:	88.09	100.00	100.00	



$SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.75)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Co	27	K-series	10.86	10.98	15.02	0.1
Ni	28	K-series	18.77	20.01	36.51	0.1
Sr	38	L-series	45.43	97.01	49.02	3.6
		Total:	88.06	100.00	100.00	



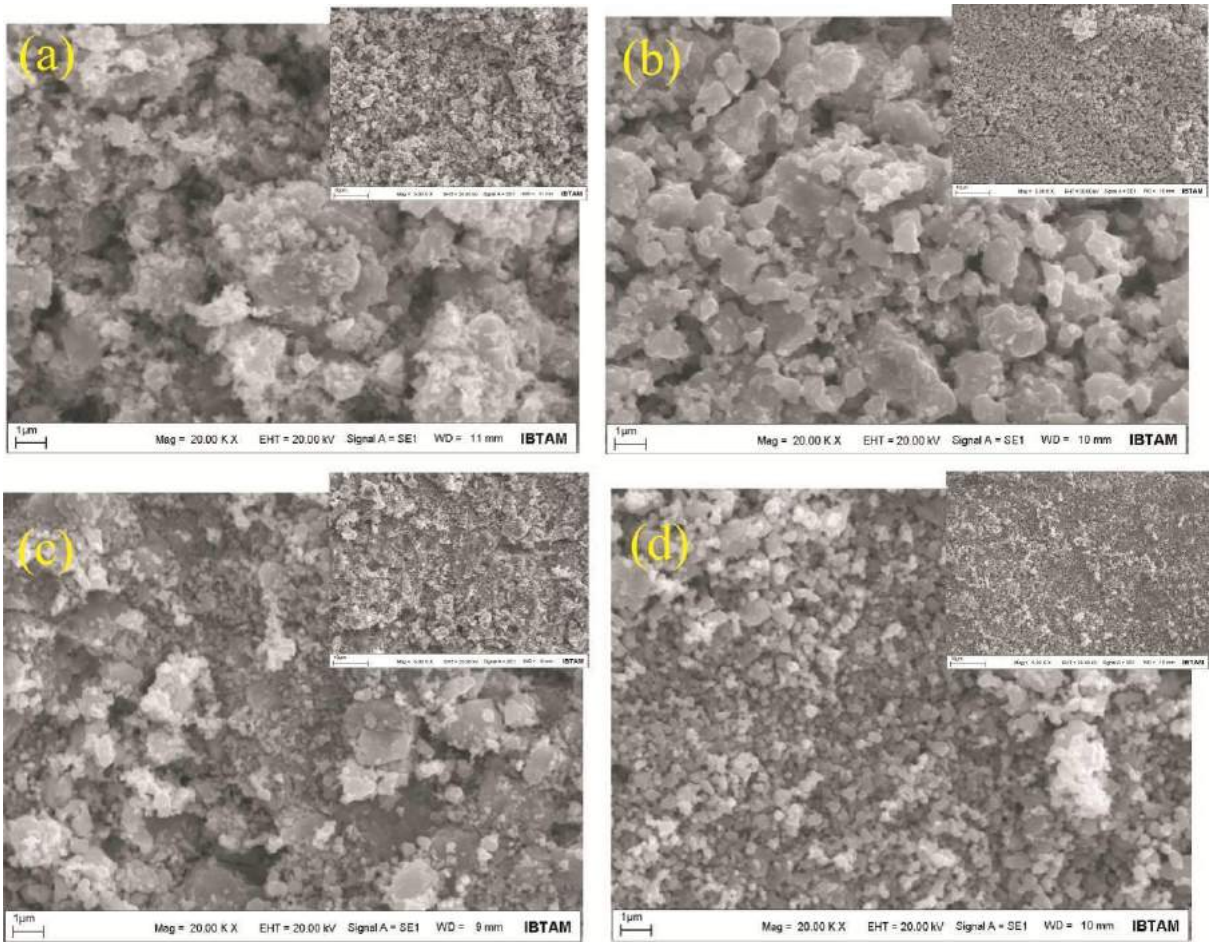
$SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Ni	28	K-series	23.21	63.73	49.47	0.1
Sr	38	L-series	42.83	46.27	54.53	3.4
Total:			66.04	100.00	100.00	

Şekil 4.31. Ni katkılı örneklere ait EDX sonuçları

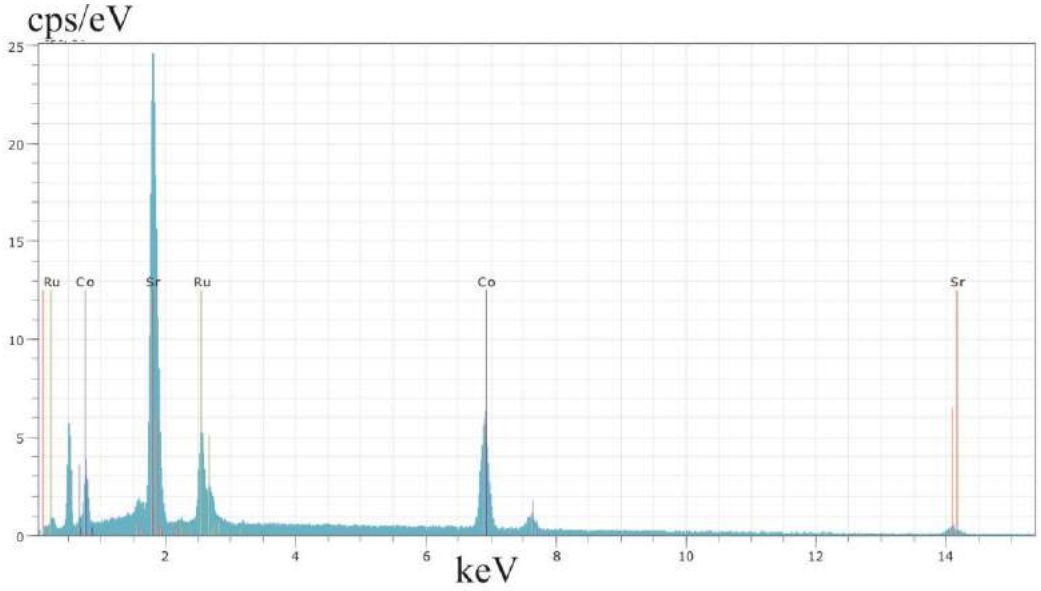
4.1.5.4 Ru katkılı $SrCoO_3$ Örneklerinin SEM Analizleri

Rutenyum katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_z$ örneklerin SEM analizleri Şekil 4.32'de verilmiştir. Yüzey resimlerimlerinden anlaşıldığı üzere katkılamanın artması ile brlikte en düşük Rutenyum katkılaması olan x=0.25'ten x=1'e kadar olan katkılamalarda tanecik büyüklüğünün azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte düşük katkılamalarda yapı içerisinde boşluklar mevcut iken katkılama miktarının artışı ile birlikte boşlukların azaldığı görülmüştür. Bu durum elektriksel direnç ölçümleri için önemli bir sonuçtur.



Şekil 4.32.$SrCo_{1-x}Ru_xO_z$ örneklerinden a) x=0.25, b) x=0.5, c) x=0.75 ve d) x=1 katkılamalı örneklerin SEM fotoğrafları. Fotoğraflar 20.000 büyütmede alınmış, fotoğraflar içerisindeki küçük resimler ise 5.000 büyütmede alınan genel SEM fotoğraflarıdır.

$SrCo_{1-x}Ru_xO_z$ örneklerinde elde edilen EDX analizleri sonuçları Şekil 4.33'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre; örneklerden elde edilen EDX analizlerinde katkılamadan farklı olarak herhangi bir safsızlık elementine raslanmamıştır. Elde edilen sonuçlar yapılmak istenilen katkılama oranları ile orantılıdır. Buna göre, en düşük katkılama olan x=0.25 içerisinde Ru atomik oranı %16.91 iken en yüksek katkılama olan x=0.75 örneğinde %38.84 değerine yükselmiştir.



$SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25)

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error

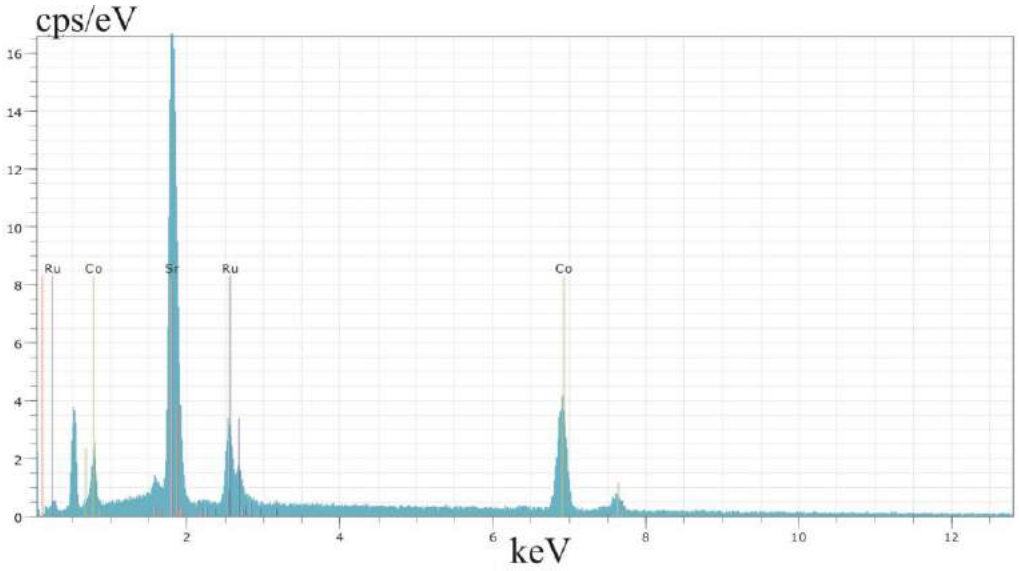
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

Co 27 K-series 23.93 26.72 35.87 0.7

Sr 38 L-series 50.47 56.37 50.89 2.1

Ru 44 L-series 15.14 16.91 13.24 0.5

Total: 89.53 100.00 100.00



$SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.5)

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error

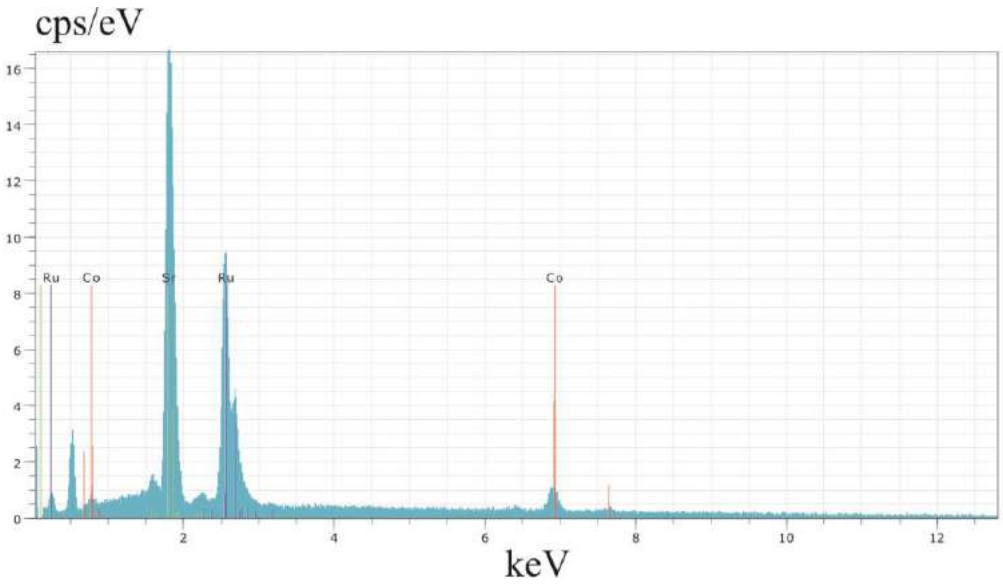
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

Co 27 K-series 25.69 30.48 40.10 0.7

Sr 38 L-series 47.05 55.81 49.39 2.0

Ru 44 L-series 11.56 13.71 10.52 0.4

Total: 84.30 100.00 100.00



$SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.75)

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error

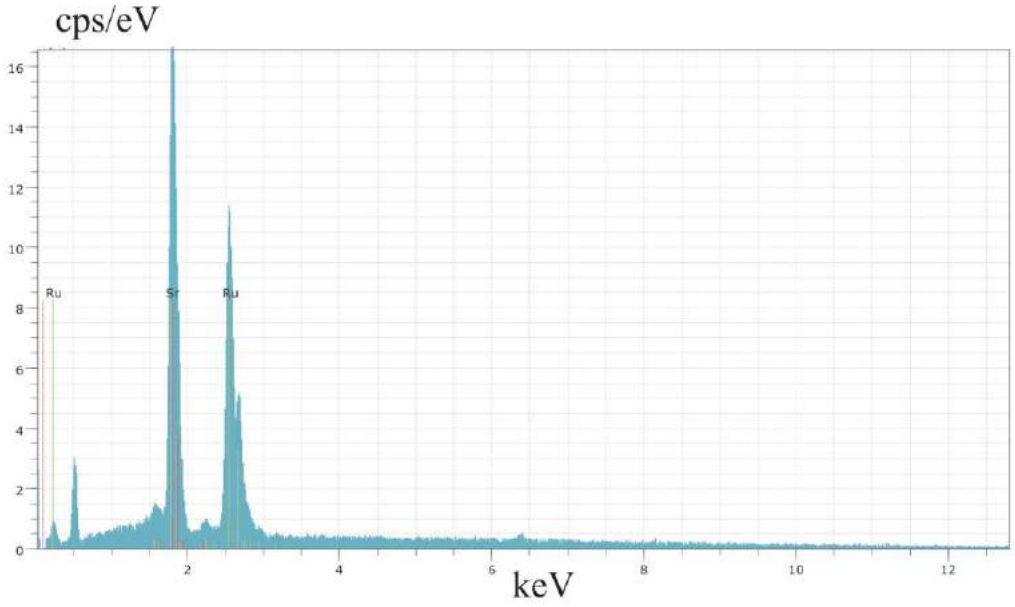
[wt.%] [wt.%] [at.%] [%]

Co 27 K-series 6.02 6.70 10.22 0.2

Sr 38 L-series 44.65 49.64 50.94 1.9

Ru 44 L-series 39.26 43.66 38.84 1.4

Total: 89.93 100.00 100.00



$SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=1)

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Sr	38	L-series	47.39	49.23	52.80	2.0
Ru	44	L-series	48.87	50.77	47.20	1.7
Total:			96.27	100.00	100.00	

Şekil 4.33. Ru katkılı örneklere ait EDX analizi sonuçları

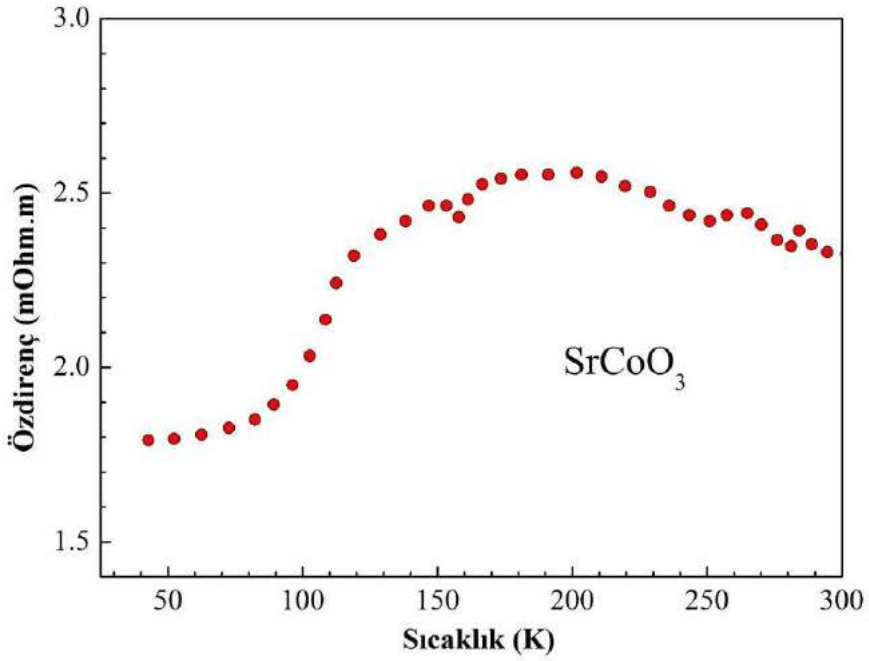
4.2. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

4.2.1. Düşük Sıcaklık Elektriksel Ölçüm Sonuçları

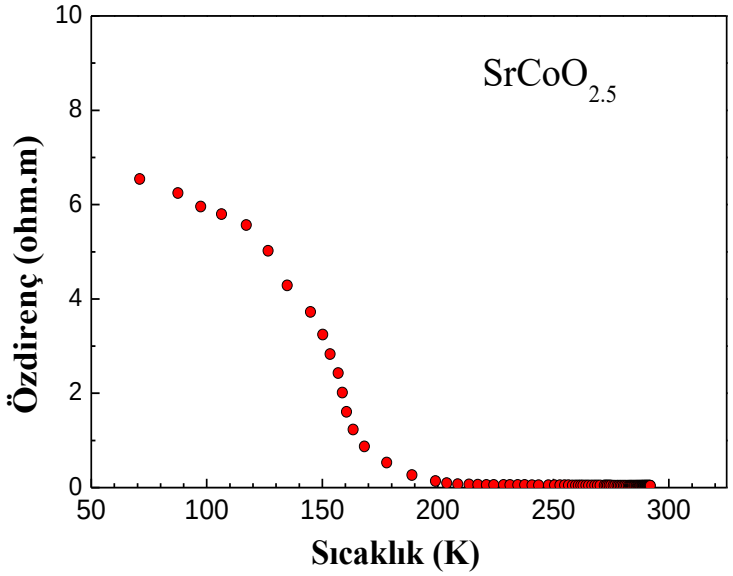
4.2.1.1. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

$SrCoO_3$ bileşiğinin metalik özellik gösterdiği literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Istomin vd., 2003). Proje kapsamında üretilen $SrCoO_3$ örneklerinin dört kontak yöntemi kullanılarak alınan elektriksel ölçüm sonuçları Şekil 4.34'de görülmektedir. Bu sonuca göre, Şekil 4.2.1'de görülen düşük sıcaklık ölçümünde örneğin direncinin 50-300 K sıcaklık aralığında sıcaklığın artması ile birlikte arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuç, üretilen $SrCoO_3$ örneğinin düşük sıcaklık bölgesinde literatürde belirtildiği gibi metalik özellik gösterdiğini ortaya çıkarmaktadır. Ölçülen dta da mOhm seviyesinde hassasiyette direnç

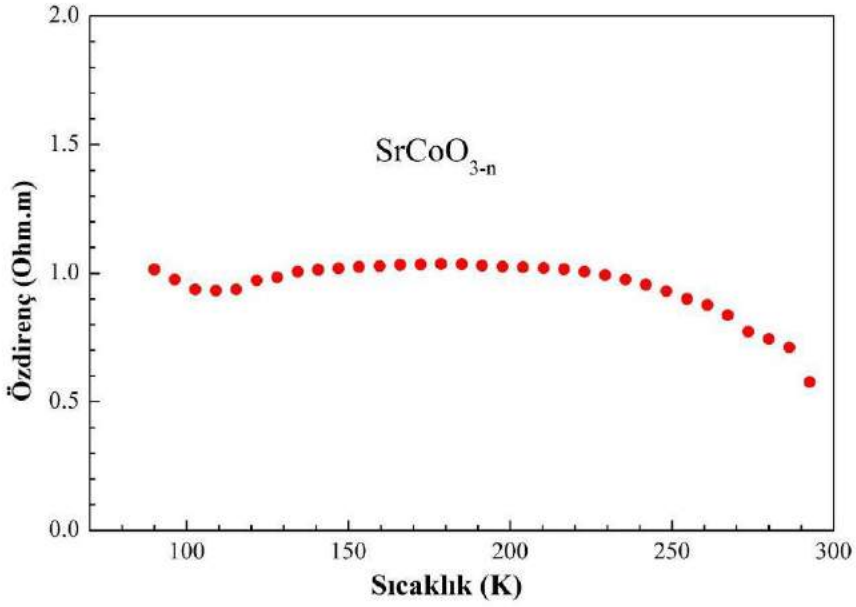
okunduğu için kullandığımız sistemden kaynaklı olarak tam metalik bir değişim yerine dalgalı bir artış görülmüştür. Direnç değeri oda sıcaklığında 2.35 mOhm.m, 50 K sıcaklığın altına inildiğinde bu değer 1.8 mOhm.m değerine düşmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak değişim incelendiğinde direncin ilk önce bir miktar arttığı sonra düşmeye başladığı tespit edilmiştir. Genelde $SrCoO_3$ fazı ince film ya da tek kristal formda literatürde elde edilmiş ve bu çalışma da ilk defa polikristal formda elde edilmiş olması yapı içerisinde çok az da olsa (%1-5 oranında, dirençdeki artışa göre hesaplanmıştır) $SrCoO_{2.5}$ fazının varlığından kaynaklanmıştır.



Şekil 4.34. $SrCoO_3$ örneğinin 50-300 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği.



Şekil 4.35. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin 50-300 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği.



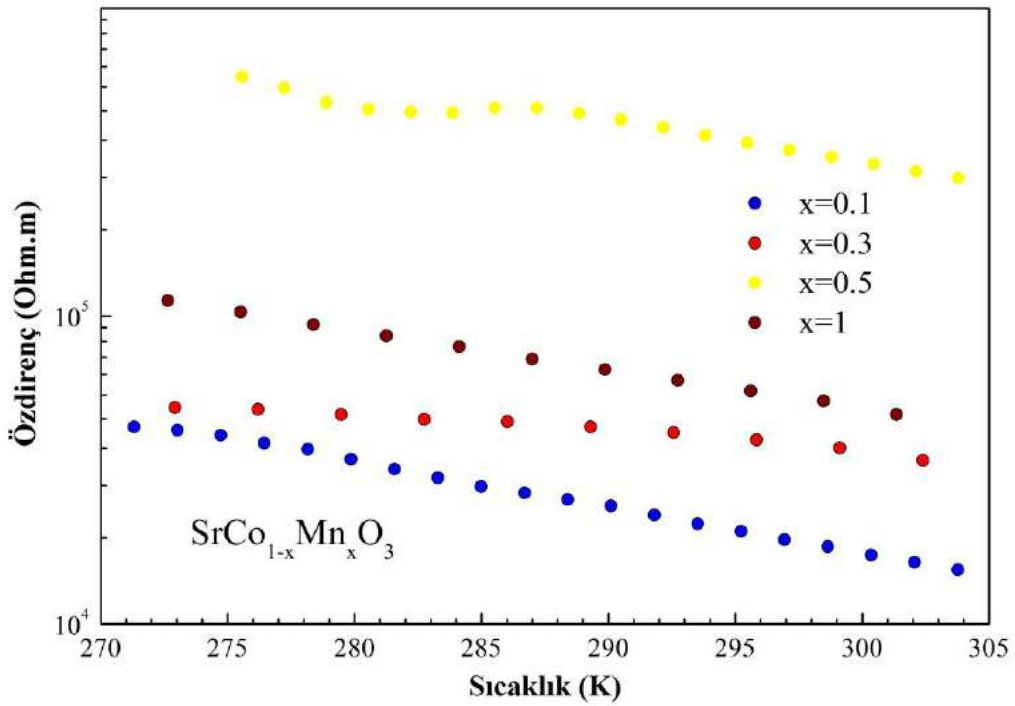
Şekil 4.36. $SrCoO_{3-n}$ örneğinin 50-300 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği.

Bilindiği gibi $SrCoO_3$ fazının bulk formda katıhal reaksiyon yöntemine göre üretimi şu ana kadar gerçekleştirilememiştir. Genel olarak ilk oluşan faz olan $SrCoO_{2.5}$ fazına ait direnç-sıcaklık değişim grafiği Şekil 4.35'de verilmektedir. Bilindiği gibi $SrCoO_{2.5}$ fazı yarıiletken tipi bir direnç değişim garfiği vermektedir. Bu çalışma kapsamında büyük oranda $SrCoO_3$ fazının modifiye edilmiş katıhal reaksiyon yöntemi ile üretimleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar

kapsamına üretilen diğer bir malzeme olan ve oksijen oranı yüksek olarak üretilen malzemeye ait özdirenç-sıcaklık grafiği Şekil 4.36'da verilmektedir. Burada özdirenç değeri incelendiğinde malzeme içerisinde $SrCoO_3$ fazının özelliklerinin baskın olduğu ve $SrCoO_{2.5}$ fazının da kısmen var olduğu anlaşılmaktadır.

4.2.1.2. Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Proje kapsamında yapılması planlanan Mn katkılaması sisteme yapılmış ve $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklerinin düşük sıcaklık aralığında alınmış özdirence karşılık sıcaklık grafikleri Şekil 4.37 'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, örneklerin tümünün özdirenç değerleri mega ohm (MΩ) seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Bu seviyedeki direnç değerlerine sahip maddeler genelde yalıtkan olarak adlandırılabilirler. Direncin sıcaklık azalması ile birlikte artması bir enerji aralığına sahip olduğu ve sıcaklık düşmesi ile birlikte taşıyıcıların iletkenlik bandından valans bandına dönüş yaparak direnci artırtığı yorumu yapılabilir. Analiz sonuçlarında örneklerin özdirenç değerlerinin 270 K değerinden daha düşük sıcaklıklarda belirlenemediği görülmektedir. Bunun sebebi ölçüm sisteminin örneklerin düşük sıcaklıkta sahip olduğu direnç değerini ölçecek ölçüm aralığına sahip olmamasından kaynaklanmaktadır.

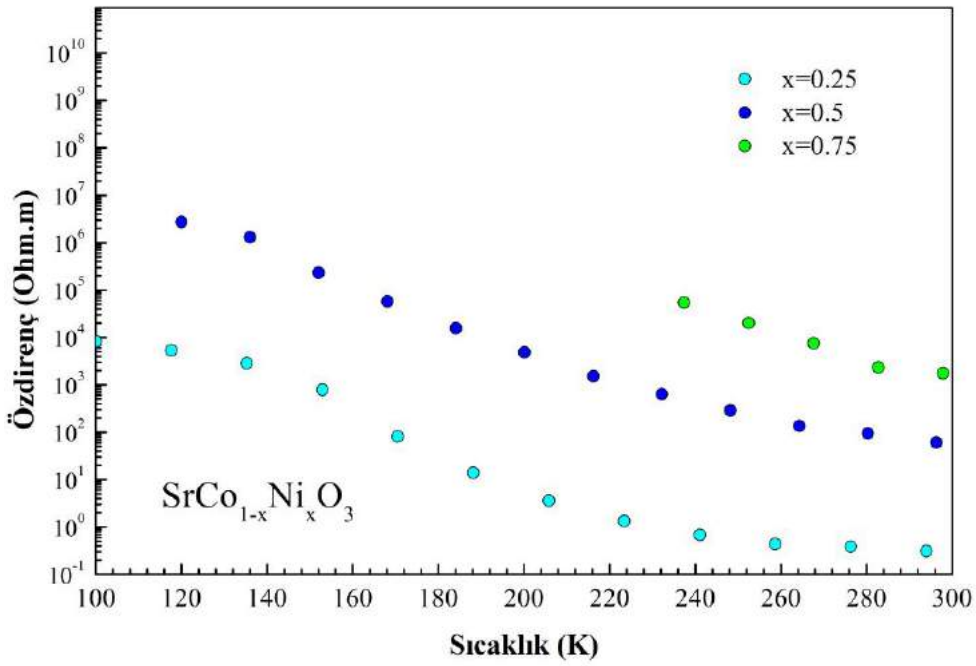


Şekil 4.37 Mn katkılı $SrCo_{1-x}$ Mn_xO_3(x=0.125, 0.25, 0.5 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık özdirenç ölçüm sonuçları. Ölçümler direnç olarak yapıldığından örneklerde 270 K altında

cihazın ölçüm limitleri geçmiş ve data alınamamıştır. Değerler arasındaki farklılık boyutlardan kaynaklanmaktadır. 0.75 kodlu örneğin ölçümleri alınamamıştır.

4.2.1.3. Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

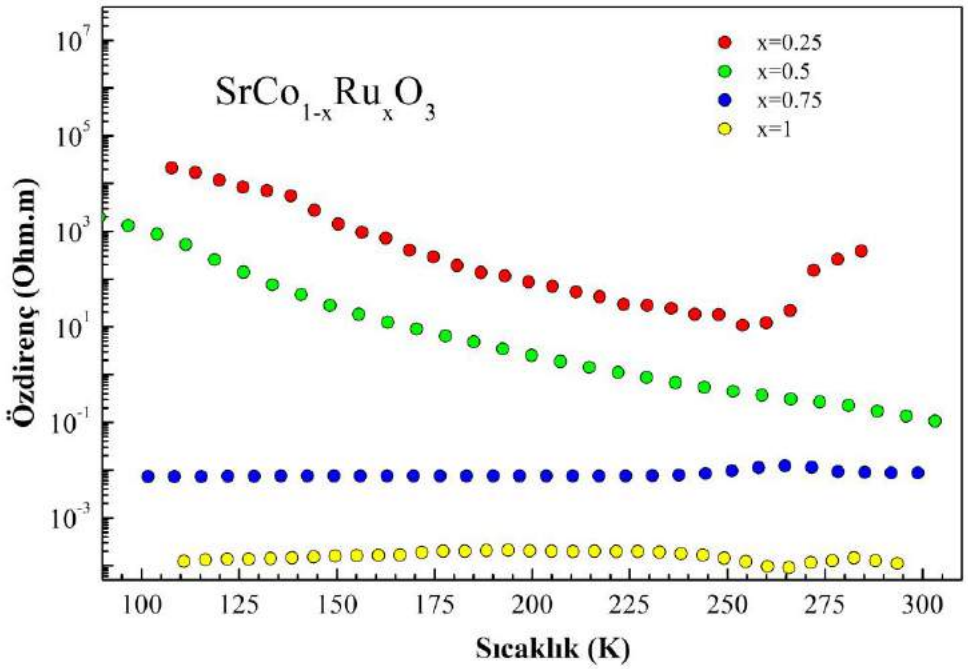
Şekil 4.38'de Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin dört kontak yöntemi ile oda sıcaklığından düşük sıcaklıklara doğru ölçülmüş sıcaklığa bağlı özdirenç ölçüm sonuçları görülmektedir. Örneklerin özdirençleri sıcaklık artışı ile üstel olarak azalmıştır. Bu sonuç örneklerin yarı iletken tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca düşük sıcaklıkta elde edilen özdirenç değerleri bir önceki katkılama olan Mn katkılı örneklerin özdirençlerinden daha düşük değerdedir. Şekil 4.2.5'den elde edilen bir diğer sonuç katkılama miktarının artması ile birlikte örneklerin özdirenç değerlerinin de arttığı görülmektedir. x=0.75 Ni katkılanmış örneğin özdirenç değeri 240 K sıcaklıktan düşük ve x=1katkılamasının 300 K sıcaklığından düşük sıcaklıklarda cihazların ölçüm aralığından çok yukarıda olduğu için ölçülememiştir.



Şekil 4.38. Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklığa bağlı özdirenç değişimleri. x=1 kodlu örneğin ölçümü cihaz duyarlık sınırlarını geçtiği için alınamamıştır.

4.2.1.4. Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ örneklerinin oda sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesine doğru dört kontak yöntemi ile ölçülmüş elektriksel özdirenç analizleri Şekil 4.39'da görülmektedir. Bu sonuçlara göre, Ru katkılama miktarının artması ile birlikte düşük sıcaklık bölgesinde özdirenç değerleri azalmıştır. x=0.25 ve x=0.5 katkılı örnekler yarıiletken özellik gösterirken katkılama miktarının artması ile birlikte örnekler metalik özellik göstermeye başlamış ve direnç değeri çok azalmıştır. Bu durum özellikle katkılama ile birlikte örneklerin elektriksel iletim mekanizmasının değiştiğinin bir göstergesidir. Direncin azalması Ru elementinin farklı değerlik almasından dolayı taşıyıcı konsantrasyonunu artırdığı açıkça görülmektedir.

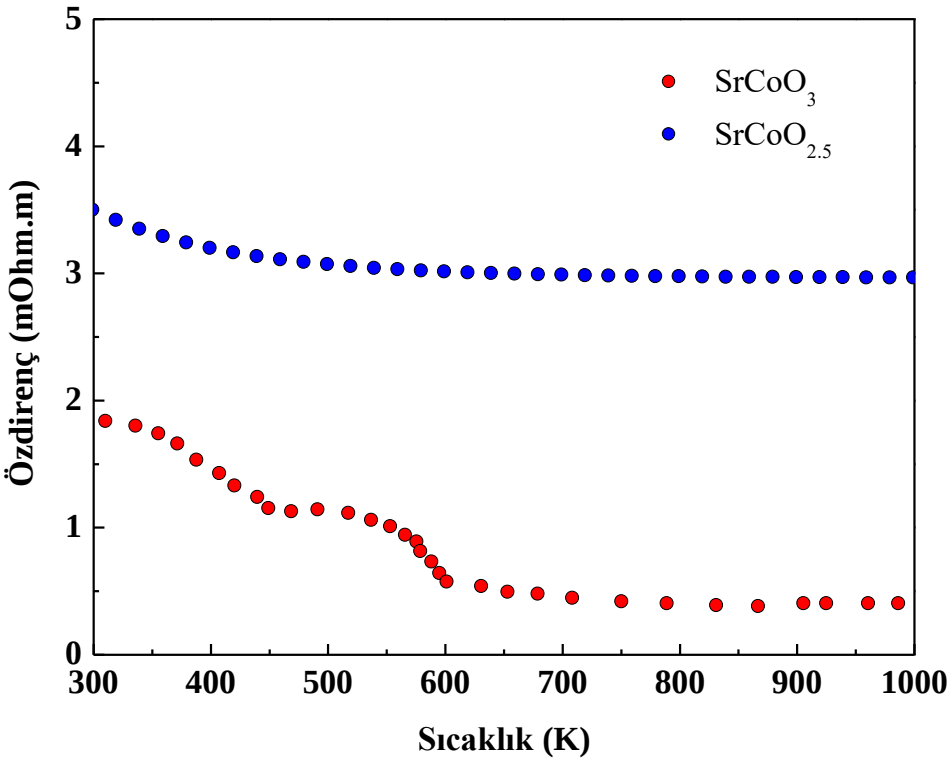


Şekil 4.39. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$(x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 100-300 K sıcaklık aralığındaki elektriksel özdirenç ölçüm sonuçları.

4.2.2. Yüksek Sıcaklık Elektriksel Ölçümler

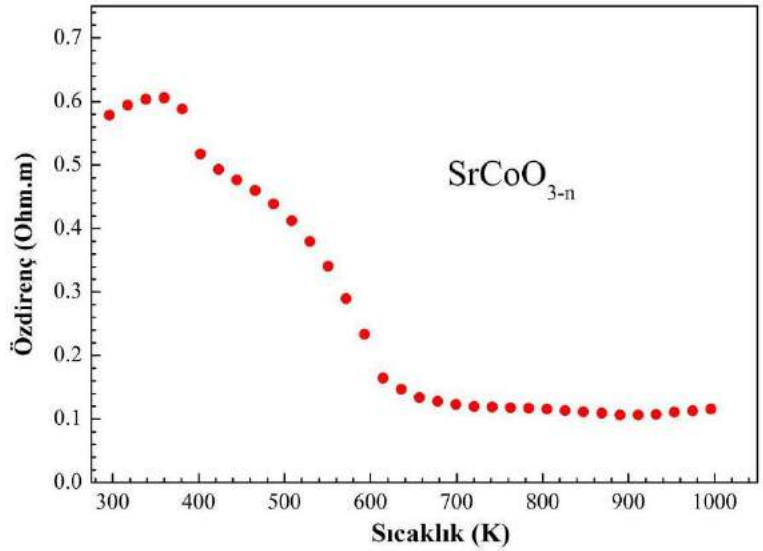
4.2.2.1. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

Özellikle termoelektrik özellik gösteren malzemelerin uygulama sıcaklıkları baz alındığında yüksek sıcaklık bölgesinde ki davranışlarının önemli olduğu bilinmektedir. Bu amaçla üretilen örneklerin yüksek sıcaklık ölçümleride yapılmıştır.



Şekil 4.40. $SrCoO_3$ örneğinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği.

$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin yüksek sıcaklık özdirenç ölçüm sonuçları Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre üretilen $SrCoO_3$ örneğinin özdirenç değeri sıcaklık artışı ile küçük bir azalma gösterip daha sonra sabit kalmıştır.



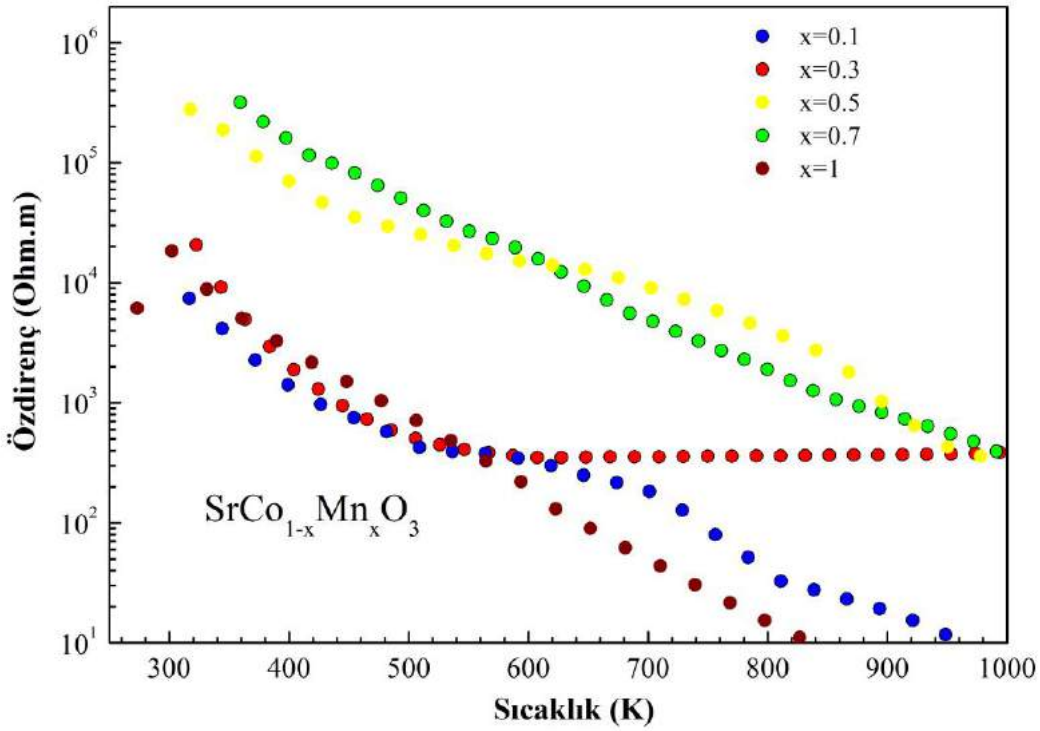
Şekil 4.41. $SrCoO_{3-n}$ örneğinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki özdirencinin sıcaklığa karşı grafiği.

Elde edilen özdirenç değerleri mΩ seviyesinde yani oldukça düşüktür. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin özdirenç değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde örneğin sıcaklığın artması ile birlikte özdirencinin azaldığı görülmektedir. Sonuçlardan elde edilen eğilim yarı-iletken özelliğe yakındır. Örneğin özdirenç değerleri $SrCoO_3$ örneğinin özdirenç değerinden yüksektir. Bunun nedeni örneğin oksijen miktarının azalması ile kristal yapıda meydana gelen deformasyonlar olabilir. Bu deformasyonlar kristal yapıdaki saçılmaları arttırak örneğin direncinin artmasına neden olabilir.

4.2.2.2. Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.42'de Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık özdirenç-sıcaklık ölçüm sonuçları görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Mn katkılı olarak üretilen örneklerin sıcaklık artışı ile birlikte özdirençlerinin azaldığını göstermektedir. Örneklerin elektriksel özdirençleri bu örneklerin yarı iletken tipi davranış gösterdiği görülmektedir.

x=1 katkılaması olan $SrMnO_3$ örneğinin özdirenç ölçümü sonucunun ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Zira bu katkılama miktarında örnek farklı bir faza geçilmiştir. Bu nedenle örneğin diğer katkılama miktarlarında görülen katkılama miktarına bağlı özdirençteki artış trendi bu örnekle birlikte son bulmuştur. Özdirençte görülen düşüşün diğer bir nedeni ise katkılama ile ortaya çıkan safsızlıkların diğer örneklere göre daha az olması olabilir. Co elementinin artık yapı içerisinde olmaması nedeni ile oluşacak safsızlık fazları minimum seviyededir ki bu durumda elektron saçılmaları da azalacak ve örneğin elektriksel özdirenci azalacaktır.



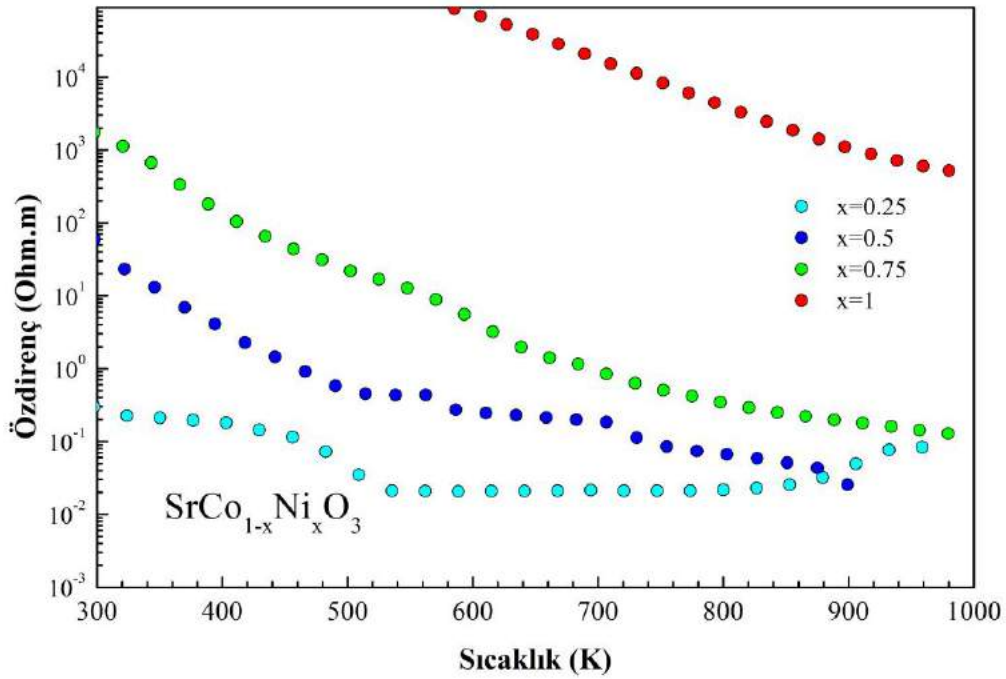
Şekil 4.42. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık özdirenç ölçüm sonuçları.

Sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümlerinden çıkarılabilecek bir diğer sonuç, katkılama miktarlarının artması ile birlikte özdirenç değerlerinin de artmasıdır. Özdirenç değerlerindeki bu artışın birkaç farklı sebebi olabilir. Bunlardan ilki Mn katkılamasının artması ile birlikte örneklerde oluşan safsızlık fazlarıdır. Bu fazlar XRD analizi bölümünde de belirtildiği üzere katkılama ile birlikte ortaya çıkmaktadır. Bu safsızlık fazları örnek içerisinde saçılmalara neden olduğu için elektriksel iletkenliği olumsuz yönde etkilemektedir. İkinci sebep ise Mn karkılaması ile birlikte örneklerin tanecik büyüklüklerinin artmasıdır. XRD analizi bölümünde katkılama miktarının artması ile birlikte örneklerin birim hacimlerinin arttığı gözlenmiş ve bu durumun Mn elementinin iyonik yarıçapının Co elementinin iyonik yarıçapından daha büyük olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca SEM analizi kısmında da örneklerin tanecik boyutlarının katkılama artışı ile birlikte orantılı olarak arttığı gözlenmektedir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında katkılama artışı ile tanecik boyutunun arttığı ve bununda örneklerin özdirencini arttırdığı ortaya çıkmaktadır. Dahası bu durum daha önceki literatür çalışmalarında da belirtilmiş ve bu duruma artan tanecik boyutlarının elektron saçılmalarına neden olduğu ve sonuç olarak örneğin özdirencini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Direncin artışındaki diğer bir önemli etken ise taşıyıcı konsantrasyonun değişmesi olarak verilebilir.

Elde edilen sonuçlar açıkça göstermektedir ki Mn katkılanması yapı içerisindeki elektriksel iletkenliği sağlayan taşıyıcıların sayısının azalmasına neden olmuştur.

4.2.2.3. Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.43'da Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki sıcaklığa bağlı özdirenç ölçüm sonuçları görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre oda sıcaklığından (300 K) yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça örneklerin özdirençleri azalmaktadır. Bu sonuç ise örneklerin yarıiletken elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Katkılama miktarının artması ile düşük sıcaklıkla benzer şekilde, özdirenç değerlerinde artış gözlenmektedir.



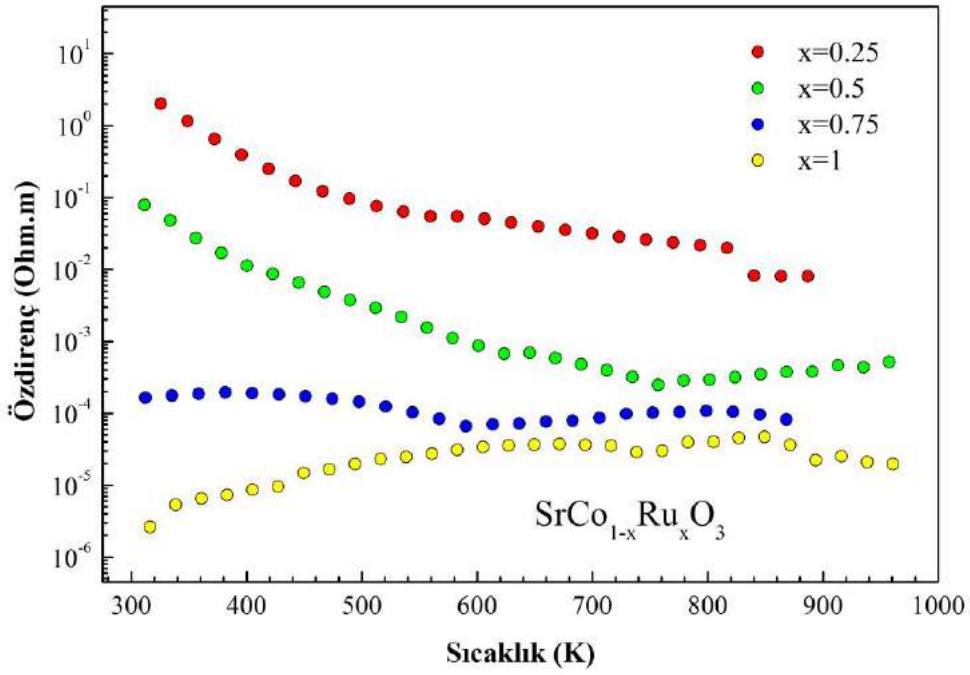
Şekil 4.43. Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklığa bağlı özdirenç değişimleri.

Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin sıcaklığın artması ile hem oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda hem de oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda özdirencinin katkılamanın artması ile birlikte artması birkaç farklı şekilde açıklanabilir. Öncelikle, XRD analiz sonuçlarının verildiği bölümde örneklerde katkılama artışı ile birlikte $Sr_2Ni_2O_5$ ve $Sr_5Ni_3O_{11}$ safsızlık fazlarının ortaya çıktığı görülmektedir. Bu safsızlık fazları örnek içerisinde saçılmalara neden olacağı için elektriksel iletkenliği olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle bu fazların artması örneklerde katkılamanın artması ile ortaya çıkacağı için özdirencin artması olası bir durumdur. Özdirencin artmasında ikincil bir sebep ise tanecik

boyutlarının artmasıdır. SEM analizi bölümünde belirtildiği üzere örneklerde Ni katkılaması miktarı arttıkça tanecik boyutları da artmaktadır. Tanecik boyutlarının artması sınır bölgelerindeki saçılmayı arttıracağı için örneklerin elektriksel iletkenliği olumsuz etkilenecektir. Bu durumda katkılama miktarının artması ile artan tanecik boyutu ile elektriksel özdirencin artması beklenen bir sonuçtur. Diğer bir sonuç ise daha öncede bhasedildiği gibi Ni katkılanması ile birlikte taşıyıcı konsantrasyonunun azalması olarak görülebilir. Bu durumu daha net görebilmek için Hall katsayısı ölçümlerinin alınması gerekir ki bu durum projenin bitiminden sonra araştırılacak konulardan birisi olarak görülmektedir.

4.2.2.4. Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.44'de $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$(x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 300-1000 K sıcaklık aralığında alınmış yüksek sıcaklı elektriksel özdirenç ölçüm sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlara göre katkılama miktarının artması ile birlikte örneklerin özdirençleri azalmıştır. Ayrıca x=0.25 ve x=0.5 örneklerinin sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel özdirençlerinin de arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuç bu iki örneğin yüksek sıcaklıklarda yarı iletken elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. x=0.75 ve x=1 katkılı örneklerde ise sıcaklığın artması ile birlikte örneklerin elektriksel özdirençlerinde gözle görülür bir değişme yaşanmamıştır. Ayrıca bu örneklerin direnç değerinin çok düşük olması termoelektrik özellikler açısından umut vadedici olarak görülmektedir.



Şekil 4.44. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$(x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 300-1000 K sıcaklık aralığındaki elektriksel özdirenç ölçüm sonuçları.

Ayrıca bu iki örneğin dirençlerinin mΩ seviyelerinde olması ve sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel özdirençlerinin azalmaması örneklerin metalik elektriksel özdirence daha yakın olduklarını göstermektedir.

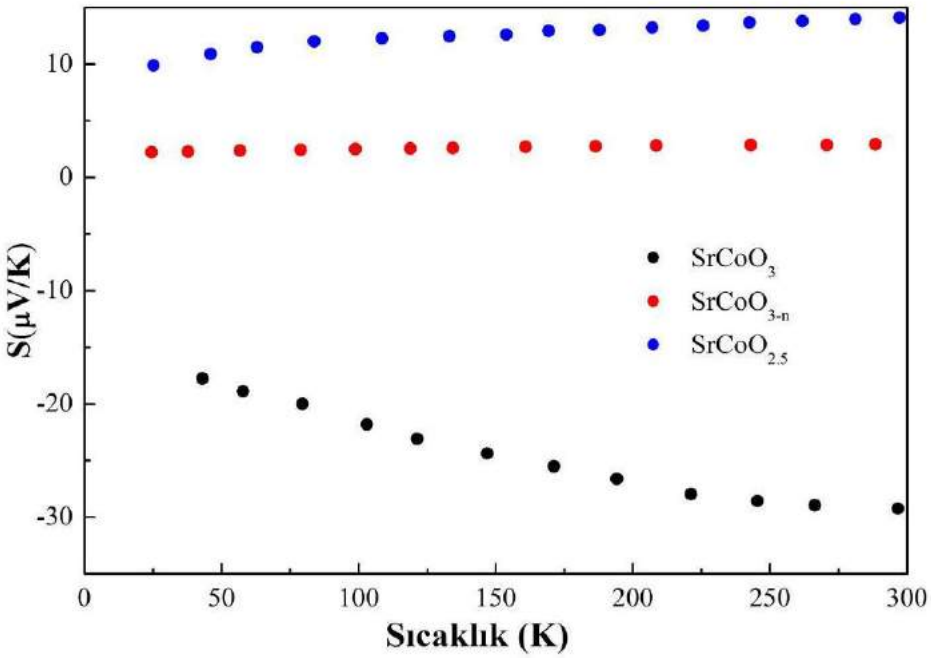
Ru katkılaması yapılmış örneklerin Mn ve Ni katkılaması yapılan diğer örneklerden farklı olarak katkılamanın artması ile elektriksel özdirençlerinde artış olmak yerine terine düşüş yaşanmıştır. Bunda en yüksek katkılma miktarı olan x=1 fazı yani $SrRuO_3$ fazının metalik özellikte olması etkin olmuştur (Klein vd., 1996).

4.3. Termoelektrik Ölçüm Sonuçları

4.3.1. Düşük Sıcaklık Termoelektrik Ölçümler

4.3.1.1. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

Düşük sıcaklık bölgesi (25-300 K), katkılama yapılmamış, farklı oksijen miktarlarına göre üretilmiş örneklerin termoelektrik ölçüm sonuçları Şekil 4.45'de görülmektedir. Elde edilen verilere göre üretilmek istenen faz olan $SrCoO_3$ fazı negatif değere sahiptir. Bu sonuç örneğin bu sıcaklık bölgesinde n-tipi taşıyıcılar ile termoelektrik özellik gösterdiği sonucunu verir. Bununla beraber örneğin Seebeck katsayısı sıcaklığın azalması ile azalmıştır. Diğer iki örnekten $SrCoO_{3-n}$ örneğinin ölçüm sonuçları bu örneğin düşük sıcaklık bölgesinde termoelektrik özelliğinin sıfıra yakın değerler aldığını göstermektedir. Elde edilen veri bu örneğin düşük sıcaklıkta termoelektrik uygulamalar için geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu örneklerde elde edilen sonuçların pozitif olması örneğin bu sıcaklık bölgesinde p-tipi taşıyıcılarla termoelektrik özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır. $SrCoO_{2.5}$ örneğinden elde edilen sonuçlar düşük sıcaklık bölgesinde kayda değerdir. 10-15 μV/K değerleri arasında aldığı değerler bu örneğin düşük sıcaklık termoelektrik çalışmalarında değerlendirilebileceği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.45. $SrCo_3$, $SrCoO_{3-n}$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin düşük sıcaklık (25-300K) bölgesinde alınmış Seebeck katsayıları ölçüm sonuçları.

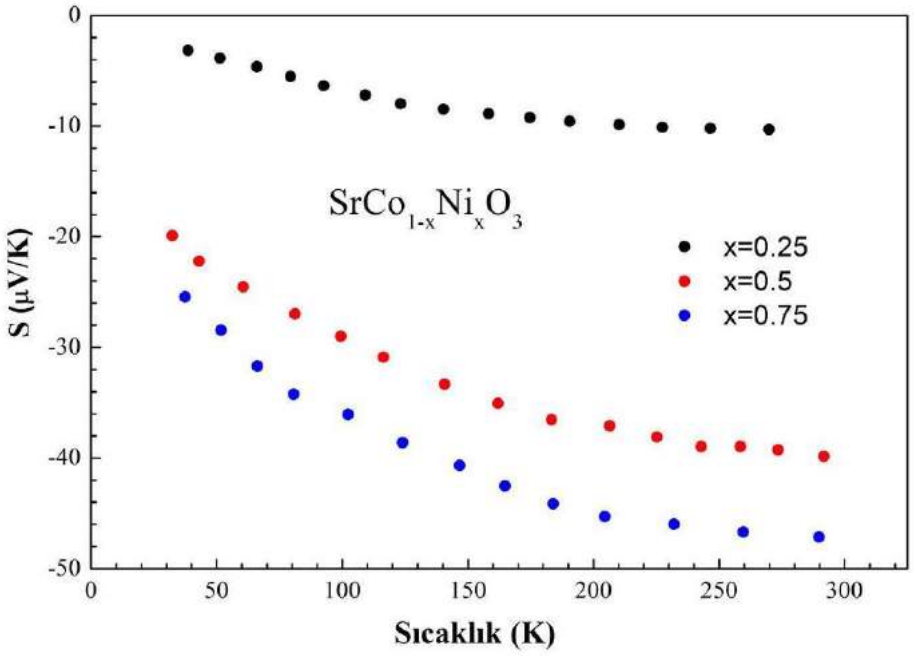
4.3.1.2. Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Mn katkılaması yapılan $SrCoO_3$ örneklerin düşük sıcaklık Seebeck katsayısı ölçümleri, örneklerin özdirençlerinin çok yüksek olması nedeni ile tutarlı ve anlamlı olarak elde edilememiştir.

4.3.1.3. Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Co yerine Ni katkılanmış $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5 ve 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık Seebeck katsayılarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.46'da görülmektedir. x=1 katkılı örneğin direnci çok yüksek olduğu için Seebeck ölçümlerinde tutarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin üçü de negatif Seebeck katsayısı gözlenmiştir. Buna göre her üç örnek de bu sıcaklık aralığında n-tipi termoelektrik taşıyıcı konsantrasyonuna sahiptir. x=0.75 Ni katkılaması yapılmış olan örnek en yüksek Seebeck katsayısına sahip örnektir. Her üç örneğin de sıcaklığın düşmesi ile birlikte Seebeck katsayıları sıfıra doğru yaklaşmaktadır.

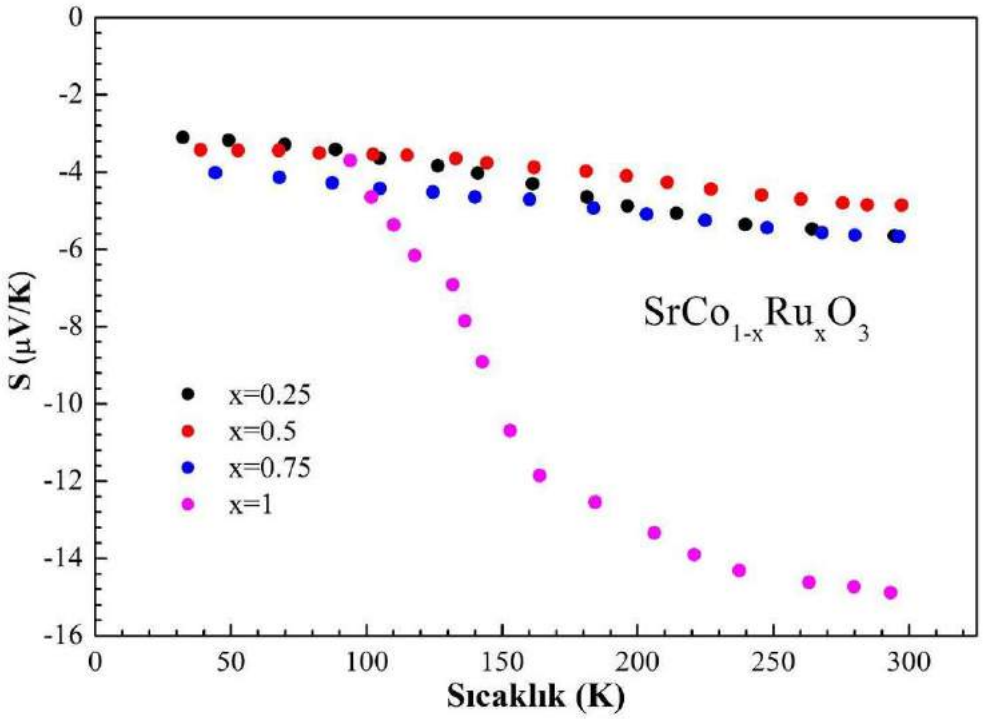
Ni Katkılanması ile üretilen örneklerin ölçüm sonuçları göz önüne alındığında düşük sıcaklıkta termoelektrik uygulama için en uygun örneğin 0.75 Ni katkılaması yapılmış örnek olduğunu şu anki bilgiler ışığında belirtebiliriz. Bununla birlikte örneklerin üçü de düşük sıcaklıklarda termoelektrik performansını yitirmeye başlamaktadır.



Şekil 4.46. Ni katkılanmış $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5 ve 0.75) örneklerinin 25-300 K sıcaklık bölgesindeki Seebeck katsayılarının sıcaklıkla birlikte değişimi. x=1 katkılı örneğin direncinin çok yüksek olmasından dolayı S ölçümleri alınamamıştır.

4.3.1.4. Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Ru katkılaması yapılan örneklerin düşük sıcaklık bölgesindeki Seebeck katsayısı ölçüm sonuçları Şekil 4.47'te görülmektedir. Bu örneklerden x=0.25, 0.5 ve 0.75 Ru katkılaması yapılmış örnekler 300-25K arasında -6 μV/K ve -4μV/K değerleri arasında monoton bir azalma göstermiştir. Bundan farklı olarak x=1 katkılaması yapılan, diğer bir deyişle farklı bir bileşik olan $SrRuO_3$ örneği 300 K sıcaklıkta -15 mV/K değerinden başlayarak sıcaklığın 25K değere gelmesi ile diğer örneklerin sahip olduğu -4μV/K Seebeck katsayısı değerine sahip olmaktadır. Elde edilen ölçüm sonuçları x=1 katkılamasının 300-150K sıcaklık aralığında diğer Ru katkılaması yapılan örneklerden daha uygun bir termoelektrik malzeme olduğunu göstermektedir. Ancak 150 K sıcaklık değerinin altında üretilen tüm Ru katkılanmış örneklerin hemen hemen aynı sonuçları vereceği görülmektedir.



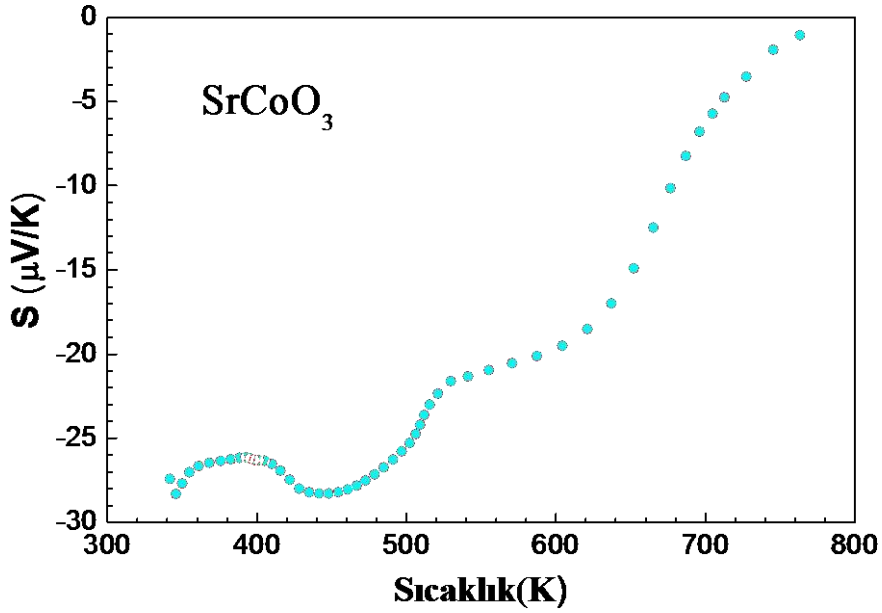
Şekil 4.47. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x},Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesindeki Seebeck katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Sonuç olarak her üç örnek için Seebeck katsayısı ölçümleri incelendiğinde en iyi performansın Ru katkılı örneklerden elde edileceği görülmektedir.

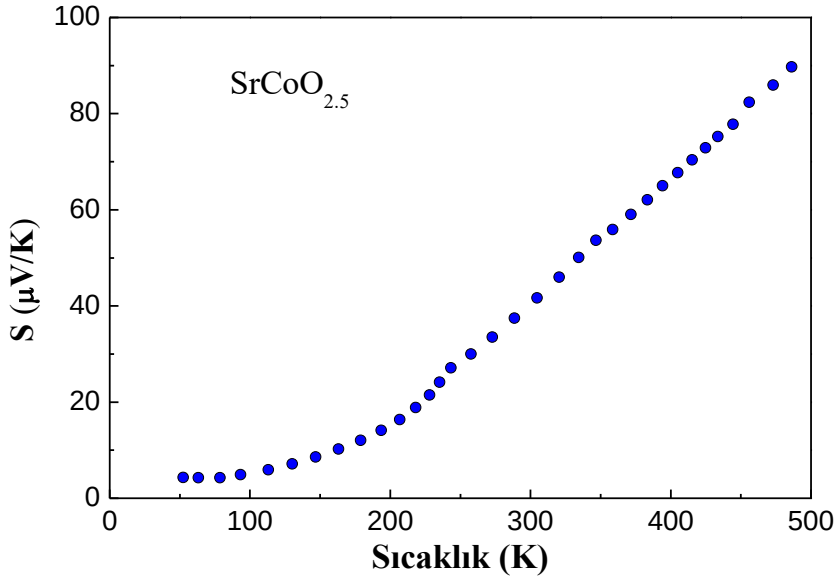
4.3.2. Yüksek Sıcaklık Termoelektrik Ölçümler

4.3.2.1. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

Şekil 4.48'de $SrCoO_3$ örneğinin 300-1000 K sıcaklık aralığında TEP ölçüm sonucu görülmektedir. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen sonucun daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (Jeen vd., 2013). Örneğin ölçülen değerlerinin negatif olması n-tipi (elektronların taşıyıcı olduğu) malzeme olduğunu göstermektedir.

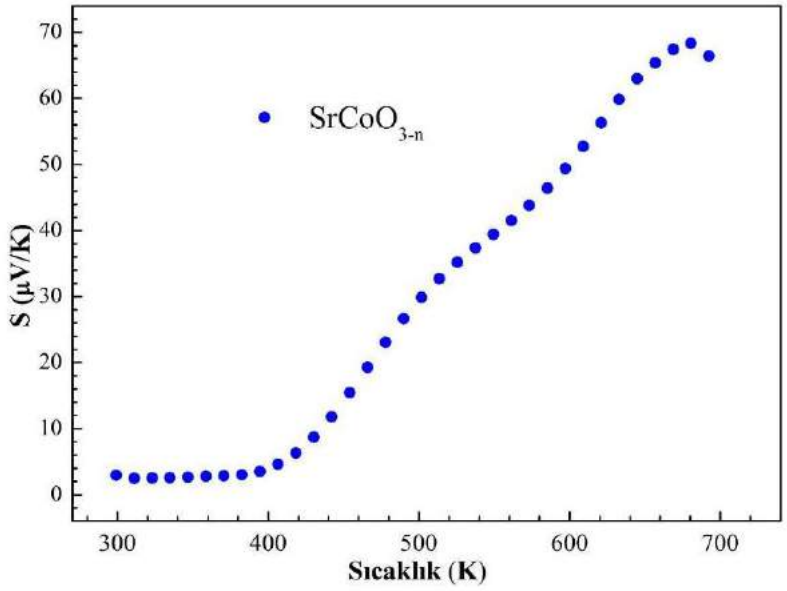


Şekil 4.48. $SrCoO_3$ örneğinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısının değişimi.



Şekil 4.49. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısının değişimi.

Sıcaklık artışı ile birlikte Seebeck (S) katsayısı azalmaktadır. S değerinin sıcaklıkla birlikte azalması örneğin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımının uygun olmadığını göstermektedir. En yüksek S değeri 450 K civarında elde edilmiştir. Bununla birlikte Şekil 4.49' da gözlendiği gibi n-tipi özellik gösteren $SrCoO_{2.5}$ bileşiği ise yüksek sıcaklık bölgesinde umut vadedici sonuçlar sergilemektedir.

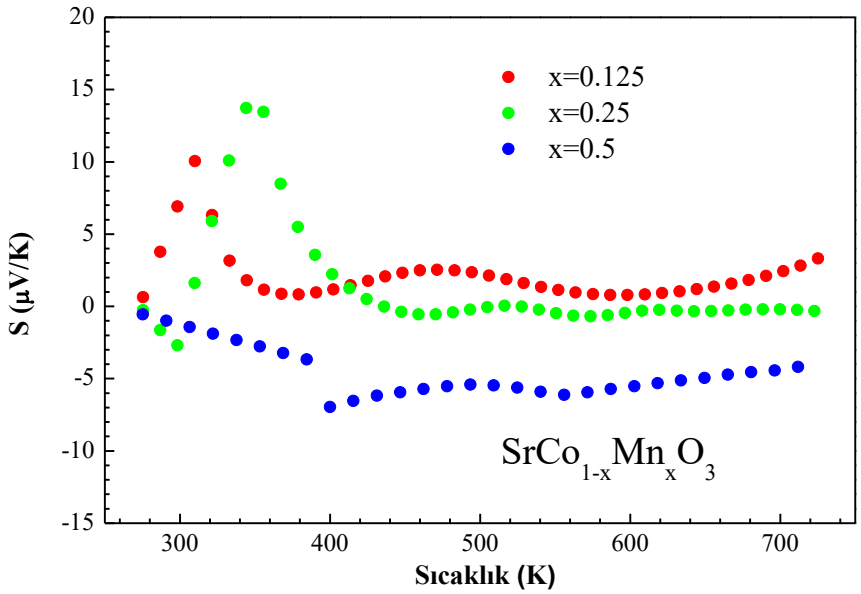


Şekil 4.50. $SrCoO_{3-n}$ örneğinin 300-700 K sıcaklık aralığındaki Seebeck katsayısının değişimi.

$SrCoO_3$ örnkeleri için 500 K den itibaren yaşanan düşüş, taşıyıcı konsantrasyonu değişiminden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte artan elektron-elektron, elektron-fonon ve safsızlık-elektron etkileşimleri iletimin elektronlar yerine holler ile yapılmasına sebep olmuştur. Özellikle yüksek sıcaklıkta ortaya artan fonon etkileşimleri, Seebeck katsayısının pozitif olmasında etkili olmuştur. Benzer şekilde $SrCoO_{3-n}$ örneklerinde de belirgin trend yaşanmıştır (Şekil 4.50). 400K sıcaklığından itibaren artan Seebeck katsayısı taşıyıcı konsantrasyonun azaldığını göstermektedir. Bu azalmanın en büyük etkeni, yine benzer şekilde fonon titreşimlerinin artmasından kaynaklanmıştır.

4.3.2.2 Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.51'de Mn katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklerinin (x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7) Seebeck katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre oda sıcaklığından 200 ^{0}C sıcaklık bölgesine kadar örneklerin kararlı bir ölçüm sonucu vermediği görülmektedir. Bununla birlikte elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarından elde edilen verilere göre Mn katkılaması yapılmış tüm örneklerin yarıiletken özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığından yaklaşık 200 ^{0}C (yaklaşık 473 K) sıcaklık aralığına kadar x=0.1, 0.3 ve 1 katkılı örneklerin özdirençleri 10^3 ohm.m, x=0.5 ve 0.7 katkılamalarında ise 10^5 ohm.m civarındadır.



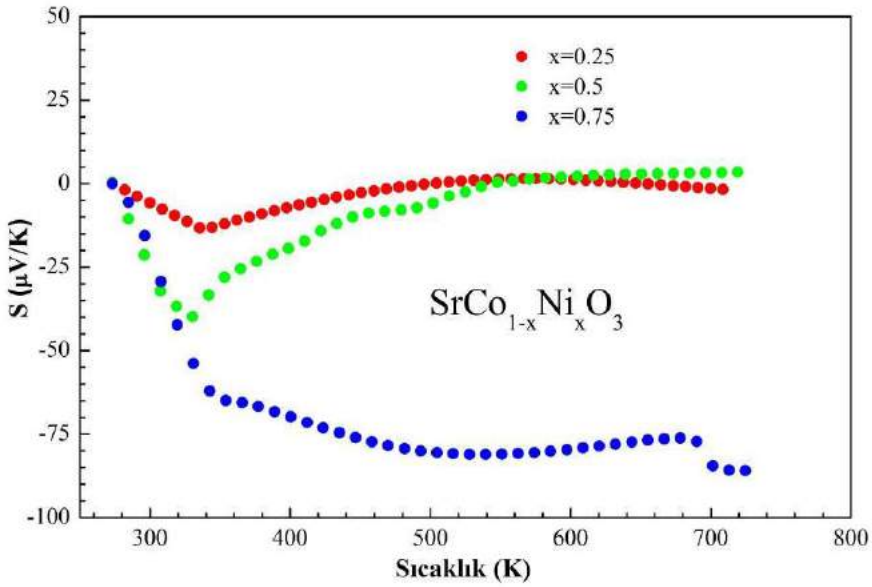
Şekil 4.51. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklerinin (x=0.125, 0.25, 0.5) Seebeck katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi. Yüksek katkılı örneklerde kararlı ölçüm alınamamıştır.

Bilindiği üzere özdirenci yüksek olan malzemelerde Seebeck katsayısı da oldukça yüksek ve sıcaklıkla birlikte kararsız sonuçlar vermektedir (Demirel vd., 2012). Sıcaklık artışı ile birlikte S değerleri düşük sıcaklık değerlerine göre daha kararlı hale gelmektedir. Aynı şekilde özdirenç ölçümlerinde görüldüğü üzere yarı-iletken özellikteki Mn katkılı öreklerin özdirenç değerleri azalmıştır. Örneklerin kısmen daha kararlı sonuçlar verdiği yüksek sıcaklık bölgeleri dikkate alındığında x=0.5 dışındakiş örneklerin p-tipi yük taşıyıcısına, x=0.5 Mn katkılı örneğin ise n-tipi taşıyıcılara sahip olduğu sonucuna varılabilir.

4.3.2.3. Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.52'de Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerin TEP ölçümleri sonucu elde edilen Seebeck katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre x=0.25 ve x=0.5 Ni katkılı örneklerin S değerleri sıfıra yakın, oldukça düşük değerlerde görünmektedir. Bu sonuç göz önüne alındığında x=0.25 ve x=0.5 Ni katkılanmış örnekler termoelektrik uygulamalar için uygun görünmemektedir. x=0.75 ve x=1 Ni katkılaması yapılmış örnekler negatif S değerine sahiptir. Negatif değere sahip olmaları bu örneklerde taşıyıcıların elektronlar olduğunu, başka bir deyişle örneklerin n-tipi olduğunu göstermektedir. x=1 katkılı örneğin S katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde Mn katkılı örneklere benzer şekilde pozitif ve negatif değerler arasında 200 ^{0}C sıcaklığa kadar saçılma görülmektedir. 200 ^{0}C sıcaklıktan sonra daha dengeli sonuç vermesine rağmen çok büyük saçılmaların olması bu örneğin termoelektrik çalışmalar için uygun olmadığını

göstermektedir. Üretilen örnekler içerisinde x=0.75 Ni katkılaması yapılan örnek termoelektrik uygulamaları için en ideal örnek olarak görünmektedir. Sıcaklığın artması ile S katsayısı 0 değerinden -100 μV/K değerine kadar çıkmıştır.



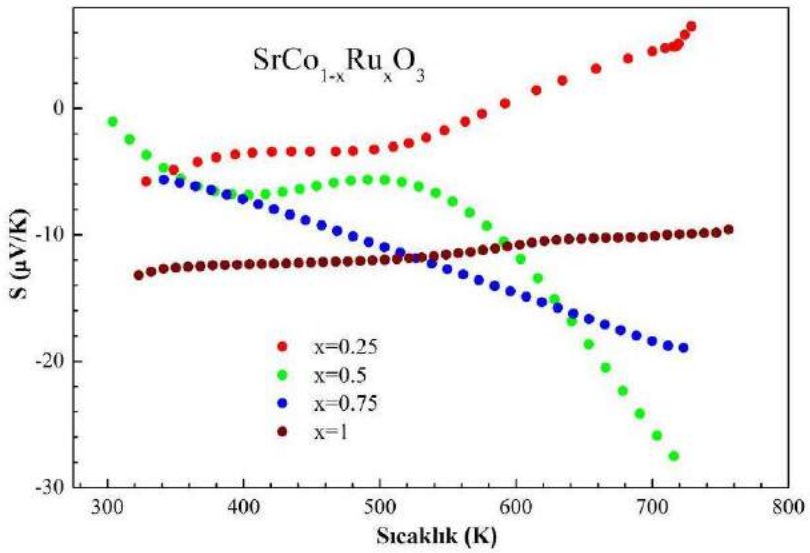
Şekil 4.52. Ni katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5) örneklerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayılarının değişimi.

Özellikle ~320K sıcaklığından itibaren Ni-x=0.25 ve 0.5 katkılamalarında Seebeck katsayısında düşüş, x=0.75 katkılamasında ise artış gözlenmiştir. Bu durum x=0.25 ila x=0.5 katkılamalarında yapıdaki elektron konsantrasyonun arttığı, x=0.75 katkılamasında ise hole konsatrasyonun artarak elektron konsantrasyonunda düşüşe sebep olduğu görülmüştür. Ni-x=0.5 katkılamasından itibaren artan safsızlık fazlarının termoelektrik özellikler üzerine etkisi burada net bir şekilde görülmektedir.

4.3.2.4. Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.53'de Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve1) örneklerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayılarının değişimi görülmektedir. Örnekler içerisinde x=0.25 Ru katkılı örneğin sıcaklığa bağlı S katsayısı sonuçları katkılama yapılmamış $SrCoO_3$ örneğnin sonuçlarına benzer elde edilmiştir. Fakat değişim trendinin aynı olmasına rağmen S katsayısı değerleri daha düşüktür (-6 μV/K ile 6 μV/K değerleri arasında). Sonuçların negatif değerden pozitif değere geçmesi, örneğin oda sıcaklığı ile 200 ^{0}C civarında n-tipi, daha yüksek sıcaklıklarda ise pozitif değerlere geçtiği için p-tipi özellik kazandığını göstermektedir. Geri kalan üç örnek (x=0.5, x=0.75 ve x=1) negatif S değerlerine

sahip n-tipi taşıyıcılara sahip örneklerdir. x=0.5 ve x=0.75 Ru katkılamalı örneklerin S katsayıları sıcaklık artışı ile birlikte negatif yönde artış göstermiştir.



Şekil 4.53. Ru katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayılarının değişimi.

Fakat bu artış miktarları (x=0.5 için en yüksek 30 μV/K, x=0.75 için en yüksek 20 μV/K) katkılama yapılmamış $SrCoO_3$ malzemesinin S katsayısından (en yüksek değer 40 μV/K) yüksek değildir. x=1 Ru katkılaması yapılmış örneğin S katsayısı sıcaklık artışı ile birlikte azalmıştır. Bu örneğin tamamen farklı bir faz olması nedeni ile bu sonuç beklenebilir bir sonuçtur.

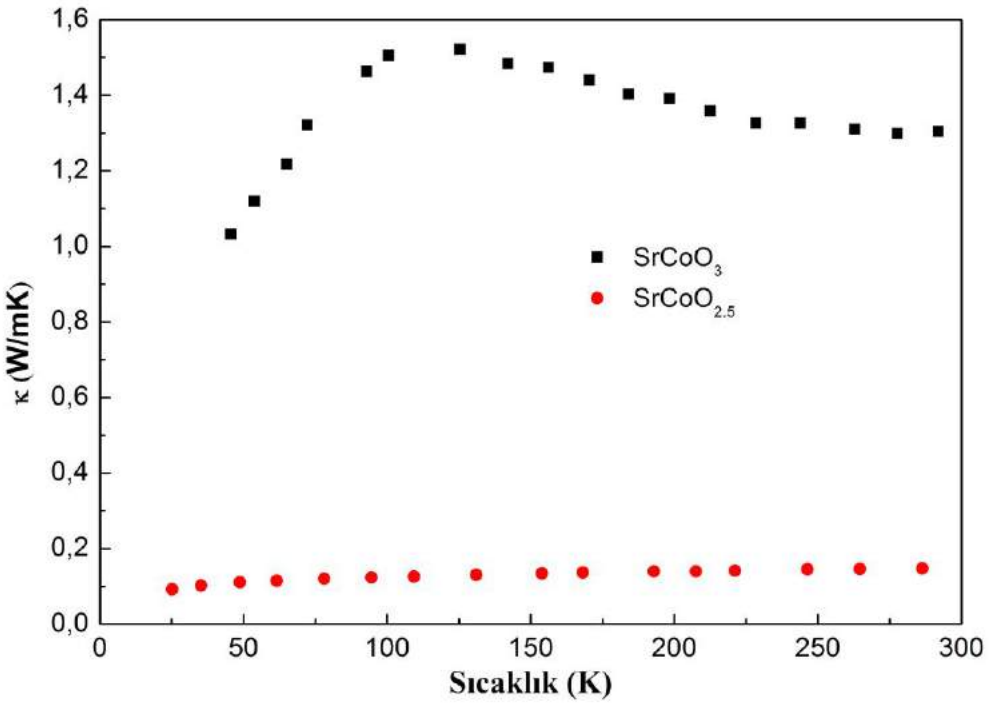
4.4 Termal İletkenlik Ölçüm Sonuçları

4.4.1. Düşük Sıcaklık Termal İletkenlik Ölçümleri

4.4.1.1. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

Şekil 4.54'de $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin termal iletkenlik katsayılarının (κ) düşük sıcaklık bölgesindeki değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuçlar $SrCoO_3$ örneğinin κ değerinin $SrCoO_{2.5}$ örneğinin κ değerinden çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. 300 K sıcaklık değerinden 25 K sıcaklık değerlerine indikçe $SrCoO_3$ örneğinin κ değerinin 1.3 W/mK değerinden 1 W/mK değerine düştüğü görülmektedir. Bu noktada 110 K civarındaki değişim ilgi çekicidir. Örneğin κ değeri 1.5 W/m.K değerine çıkarken bu sıcaklığın altına düşüldüğünde termal iletkenlik özelliğinin dramatik bir şekilde azaldığı görülmektedir. $SrCoO_{2.5}$ fazına örneğin termal iletkenlik değeri

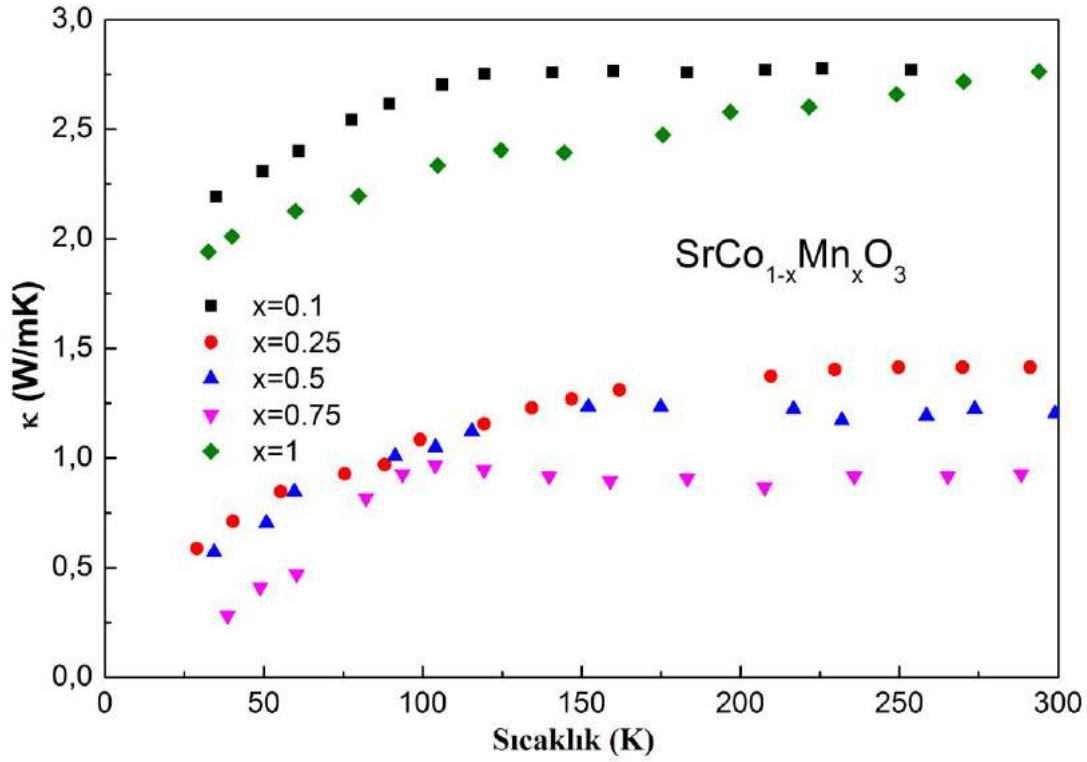
ise 300 -25 K sıcaklık aralığında 0.1 W/m.K değerinde kalmıştır. Bu sonuçlar $SrCoO_3$ örneğinin termal iletkenlik özelliğinin $SrCoO_{2.5}$ örneğinden düşük sıcaklık bölgesi için çok daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.54. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin düşük sıcaklık bölgesindeki termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi.

4.4.1.2 Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.55'de Mn katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi düşük sıcaklık bölgesi için görülmektedir. Bu örnekler içerisinde düşük katkılamalar olan x=0.1 Mn katkılanan örnek diğer yüksek katkılamalara oranla yüksek termal iletkenlik katsayısına (300-25 K arasında 2.75-2.0 W/m.K değerlerine) sahiptir. Ayrıca x=1 katkılaması, yani farklı bir faza geçilmiş olan $SrMnO_3$ fazının da termal iletkenliği artış göstererek x=0.1 Mn katkılaması yapılan örneğe yakın bir değer almıştır. Örneğin farklı bir faza sahip olması nedeni ile bu durum normal karşılanmaktadır. Elde edilen sonuçlar üretilen tüm örneklerin $SrCoO_3$ örneğinde görülen 110 K sıcaklıktaki dramatik termal iletkenlik katsayısı düşüşü görülmektedir.

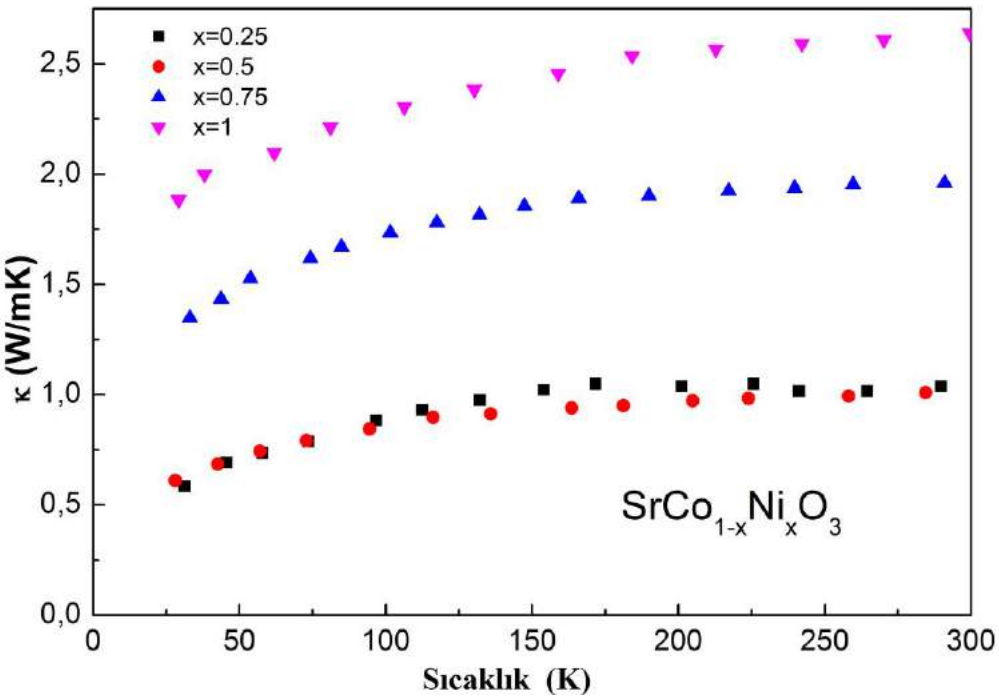


Şekil 4.55. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi.

4.4.1.3 Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.56'de Ni katkılı örneklerin termal iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre katkılama miktarının artması ile birlikte termal iletkenlik katsayısının arttığı görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklığın azalması ile birlikte termal iletkenlik katsayısının azaldığı görülmektedir. x=1 katkılaması yani $SrNiO_3$ örneği en yüksek termal iletkenlik katsayısına (2.5 W/mK) sahiptir. x=0.25 ve x=0.5 katkılamaları hemen hemen aynı termal iletkenlik katsayısı değerlerine (1-0.5 W/mK) sahiptir. Sonuçlardan elde edilen bir diğer sonuç katkılama miktarının artması ile birlikte düşük sıcaklık bölgesinde termal iletkenlik katsayısı da sistematik olarak artmaktadır.

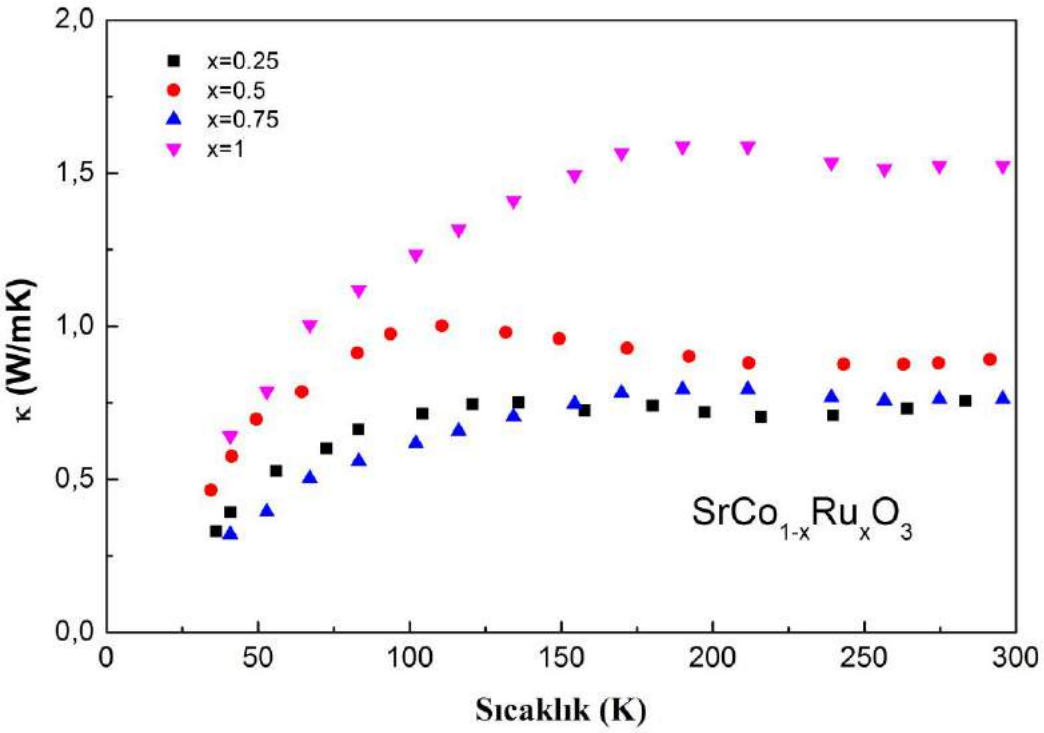
Elde edilen sonuçlar $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayıları ile karşılaştırıldığında x=0.25 ve x=0.5 katkılı örneklerin termal iletkenlik katsayılarının katkılama ile birlikte azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte x=0.75 katkılı örneğin termal iletkenlik katsayısı $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin katsayısı ile benzer değerler gösterirken, x=1 katkılı örneğin termal iletkenlik katsayısı $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin termal iletkenlik katsayısından büyüktür.



Şekil 4.56. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25,0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi.

4.4.1.4 Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Ru katkılı örneklerin termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.57'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Ru katkılamasının düşük sıcaklıklarda termal iletkenlik katsayısını katkılama yapılmamış $SrCoO_3$ örneğine göre (~1.5 W/mK) azalttığı görülmektedir. Tüm katkılama yapılmış örneklerin termal iletkenlik katsayıları sıcaklığın azalması ile birlikte azalmıştır. Daha önceki örnekler gibi 110 K sıcaklıkta örneklerin termal iletkenlik katsayılarında ani düşüş yaşanmıştır. Örneklerin termal iletkenlik katsayılarının değişiminin katkılama miktarına bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Ru katkılaması yapılmış örnekler arasında en ideal değere x=0.5 katkılaması (~1 W/mK) sahiptir.

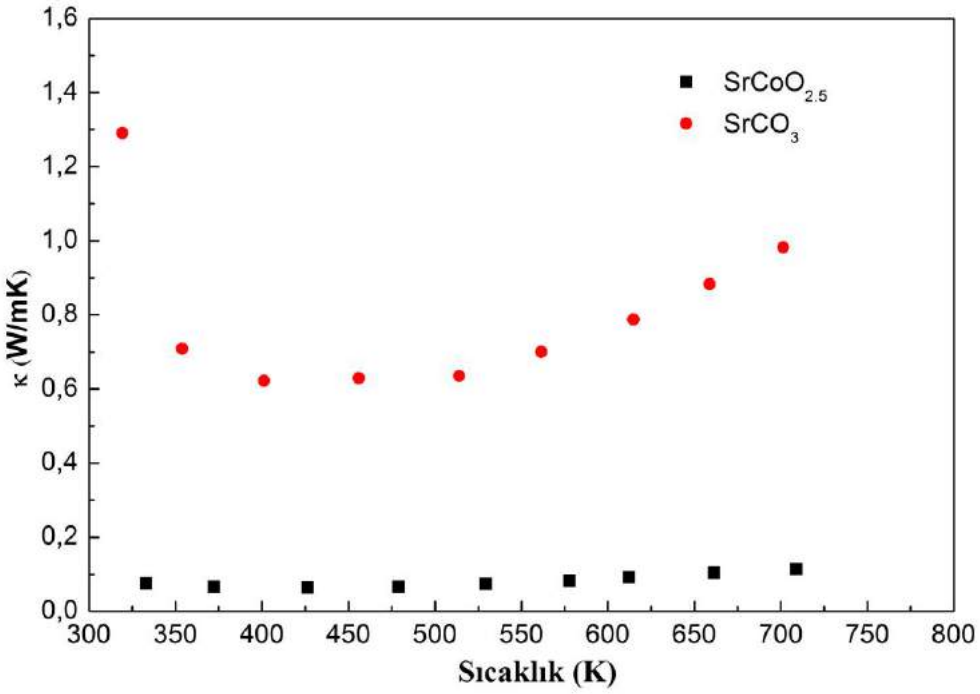


Şekil 4.57. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi.

4.4.2. Yüksek Sıcaklık Termal İletkenlik Ölçümleri

4.4.2.1. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

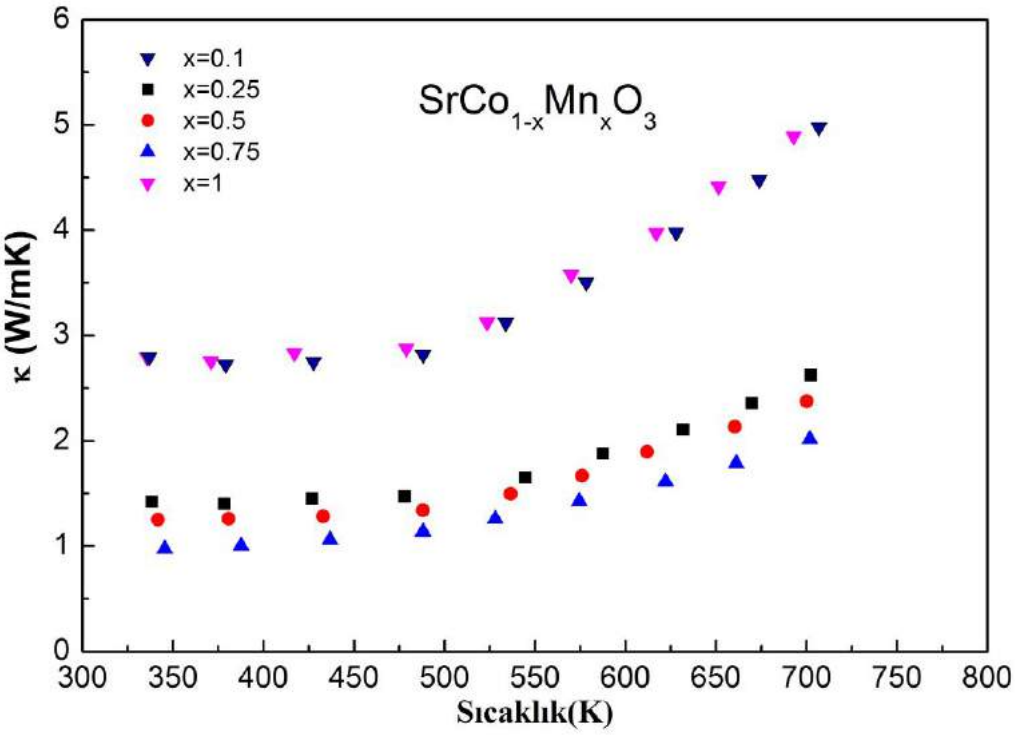
$SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerine ait yüksek sıcaklık bölgesinde alınan sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayısının değişimi Şekil 4.58'de görülmektedir. Örneklerin sahip oldukları termal iletkenlik değerleri incelendiğinde $SrCoO_3$ örneğinin termal iletkenlik katsayısı düşük sıcaklık bölgesinde olduğu gibi $SrCoO_{2.5}$ örneğinden daha yüksektir. Sıcaklık artışı ile birlikte $SrCoO_3$ örneğinin termal iletkenlik katsayısı 300-450K sıcaklıkları arasında dramatik bir düşüş gösterdikten sonra tekrar artışa geçmiştir. $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örnek ise sıcaklığın artması ile termal iletkenlik katsayısında çok fazla değişiklik göstermemektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde termal iletkenlik için ideal olan örnek açık olarak $SrCoO_3$ örneği olarak görülmektedir.



Şekil 4.58. $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi.

4.4.2.2 Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

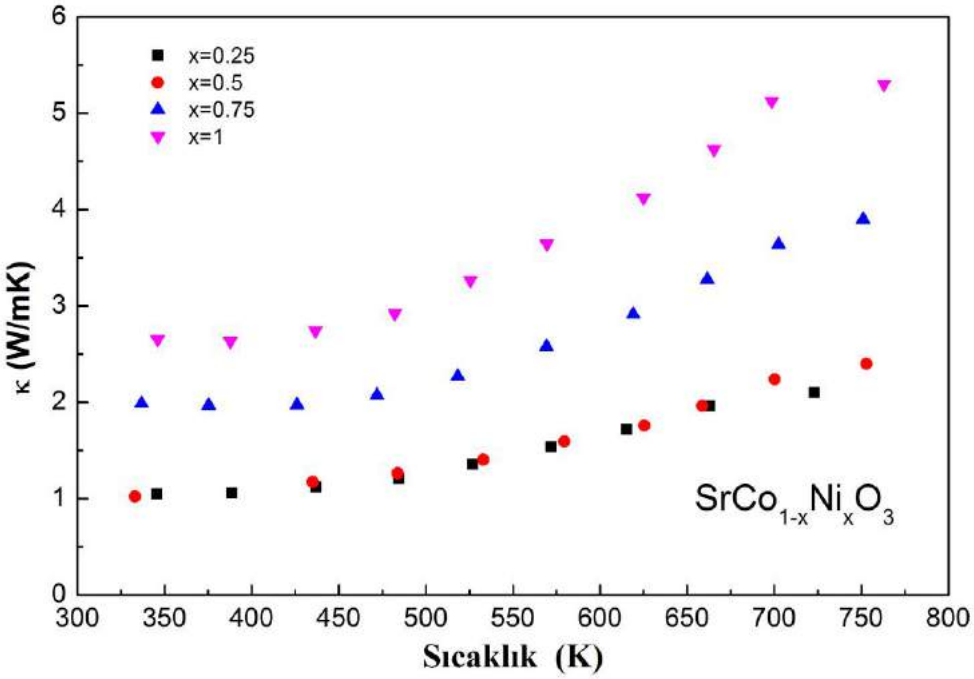
Mn Katkılı örneklerin yüksek sıcaklık bölgesinde alınmış termal iletkenlik katsayılarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 4.59'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklık bölgesinde alınan sonuçlara benzerdir. Buna göre katkılama miktarının artması ile birlikte termal iletkenlik katsayısı düzenli olarak azalmıştır. Bu duruma x=1 katkılaması dahil değildir ki bu örnek farklı bir faza sahip olduğu için sonuç normal karşılanmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte tüm örneklerin termal iletkenlik katsayıları artmaktadır. En yüksek termal iletkenlik katsayısı en düşük katkılama olan x=0.1 katkılamasında (300-750 K sıcaklık aralığında 3-5 W/mK) bulunmaktadır. Bu değerler katkılama yapılmamış olan $SrCoO_3$ fazının aynı sıcaklık aralığındaki termal iletkenlik katsayısı değerinden (0.8-1 W/mK) yaklaşık 3 kat daha yüksektir. Diğer Mn katkılı örneklerin yüksek sıcaklık termal iletkenlik katsayıları ise $SrCoO_3$ örneğinin termal iletkenlik katsayısı değerinden yaklaşık 2 kat daha fazladır. Bu sonuçlar Mn katkılaması yapılan örneklerin yüksek sıcaklık bölgesinde termal iletkenlik uygulamalarında $SrCoO_3$ örneğinin yerine kullanılabilecek malzemeler olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.59. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi.

4.4.2.3 Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

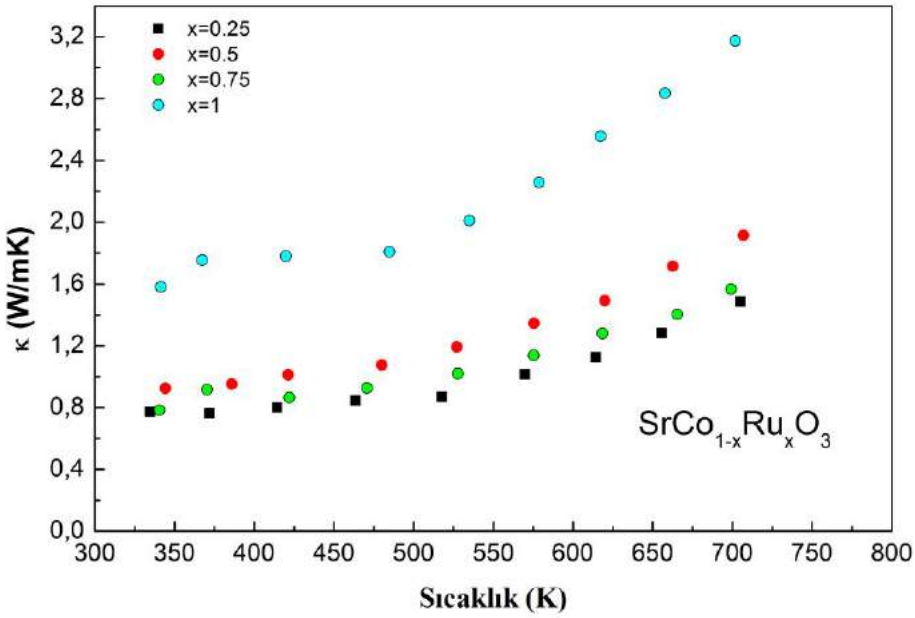
Ni katkılaması yapılan örneklerin yüksek sıcaklık bölgesindeki termal iletkenlik katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.60'de görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçları düşük sıcaklık bölgesi sonuçları ile aynı trendi taşımaktadır. Buna göre katkılama miktarının artması ile termal iletkenlik katsayısının da arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte tüm örneklerin termal iletkenlik katsayıları artmaktadır. x=0.25 Ni katkılaması yapılan örneğin termal iletkenlik katsayısı 1-2 W/mK arasında değişmekte iken x=0.75 Ni katkılaması yapılan örneğin termal iletkenlik katsayısı 2-4 W/mK arasında değişmektedir. x=1 Ni katkılaması tamamen farklı bir faz olduğundan ayrıca değerlendirilmesi gereken bir örnektir. Sonuçlar katkılama yapılmamış $SrCoO_3$ fazı ile karşılaştırıldığında x=0.25 ve x=0.5 Ni katkılaması yapılmış örnekler $SrCoO_3$ fazına sahip örnekle benzer değerler vermesine karşın x=0.75 Ni katkılama yapılmış örneğin termal iletkenlik katsayısı SrCoO3 örneğinin termal iletkenlik katsayısının yaklaşık 2 katı kadardır.



Şekil 4.60. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25,0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi.

4.4.2.4 Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Ru katkılaması yapılan örneklerin yüksek sıcaklık bölgesinde alınan sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayısı ölçüm sonuçları Şekil 4.61'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Ru katkılama miktarı ile termal iletkenlik katsayısının değişimi arasında kesin bir bağlantı olmadığını göstermektedir. Zira verilere bakıldığında katkılamanın düzenli olarak artmasına rağmen termal iletkenlik katsayısında düzenli bir artış ya da azalış gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte x=1 katkılaması diğer örneklerden çok daha yüksek termal iletkenlik katsayısı göstermektedir. Fakat bu katkılama tamamen farklı bir faz olan $SrRuO_3$ fazı olduğundan ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Tüm örneklerin termal iletkenlik katsayıları sıcaklık artışı ile birlikte artmıştır. Elde edilen değerler $SrCoO_3$ fazına ait örnek ile karşılaştırıldığında açık bir fark gözlenmemektedir. Bu sonuçla birlikte $SrRuO_3$ fazının düşük katkılamalara göre yüksek sıcaklık termal iletkenlik değerinin (300-750 K sıcaklık aralığında 1.6-3.2 W/mK) çok daha iyi olduğu ve $SrCoO_3$ fazının termal iletkenlik değerinden (300-750 K sıcaklık aralığında 0.8-1 W/mK) ortalama 2.5 kat daha fazla olduğu sonucuna varılabilir.

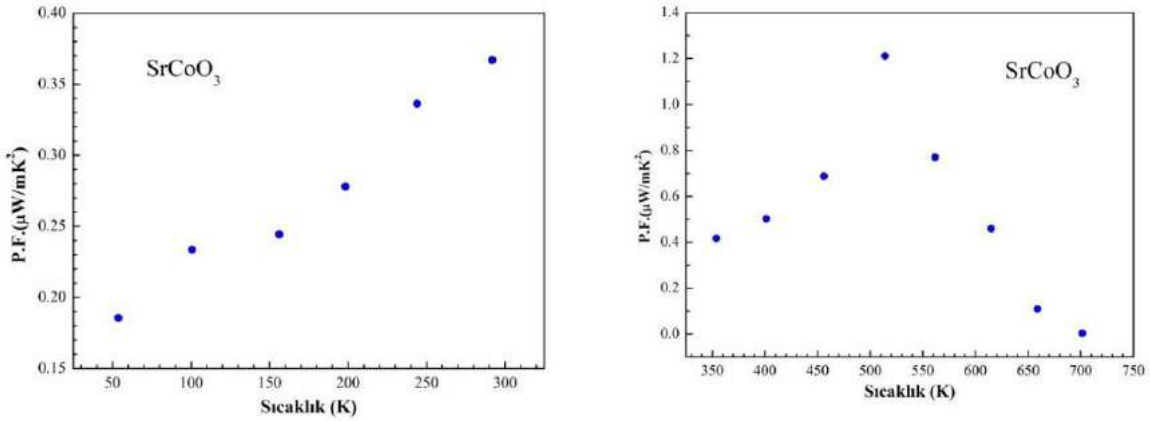


Şekil 4.61. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayılarının değişimi.

4.5 Güç Faktörü Hesaplamaları

4.5.1 $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

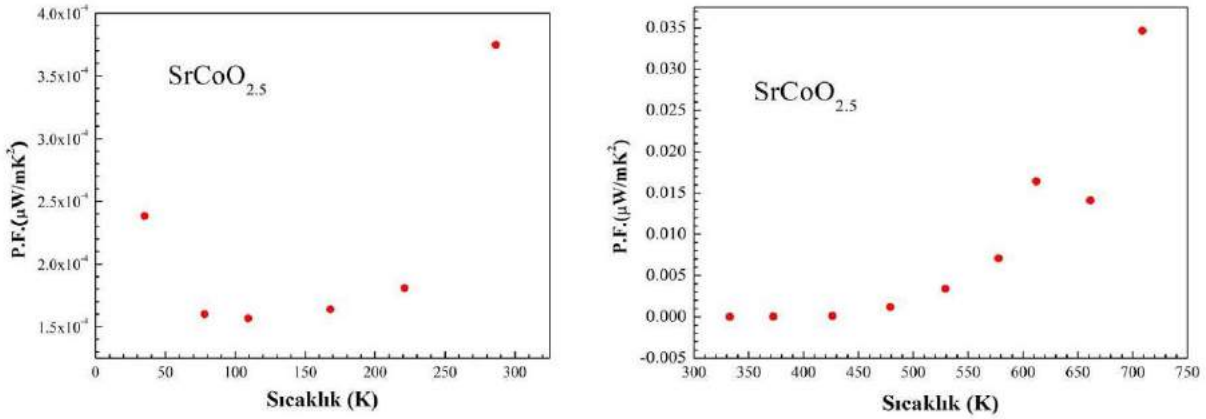
Şekil 4.62'de $SrCoO_3$ örneğinin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki güç faktörü (P.F.) değerleri görülmektedir. Şekil 4.5.1 (a)'da düşük sıcaklık bölgesinde örneğin güç faktörü değerleri sıcaklık artışı ile birlikte artmaktadır. Bu sonuç örneğin Seebeck katsayısının düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklık artışı ile birlikte artmasının bir sonucudur. Şekil 4.62 (b)'de ise yüksek sıcaklık bölgesinde $SrCoO_3$ örneğinin güç faktörü değerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuç 500 K sıcaklığa kadar güç faktöründe artış gösterse de bu sıcaklıktan sonra güç faktörü değeri üstel olarak azalmaktadır. Güç faktörü değeri Seebeck katsayısının bir sonucu olarak 500 K sıcaklıkta değişim göstererek azalmıştır.



a) b)

Şekil 4.62. $SrCoO_3$ örneğinin a) düşük sıcaklıkta ve b) yüksek sıcaklık bölgelerindeki güç faktörü değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.63'de $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örneğin düşük ve yüksek sıcaklıklardaki güç faktörü değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir. Her iki şekilde de örneğin sıcaklığının artması ile birlikte güç faktörü değerinin de arttığı görülmektedir. Buna karşın örneğin güç faktörü değerleri $SrCoO_3$ örneğinin güç faktörü değerlerinden oldukça küçüktür. Örneğin 300 K sıcaklıkta $SrCoO_3$ fazına ait örneğin güç faktörü değeri 0.4 $\mu W/mK^2$ iken $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örneğin güç faktörü değeri aynı sıcaklıkta $4x10^{-4}$ $\mu W/mK^2$ değerindedir. $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örneğin Seebeck katsayısının $SrCoO_3$ örneğinin Seebeck katsayısından çok düşük ve özdirenç değerlerinin çok büyük olması bu sonucu kaçınılmaz kılmıştır.

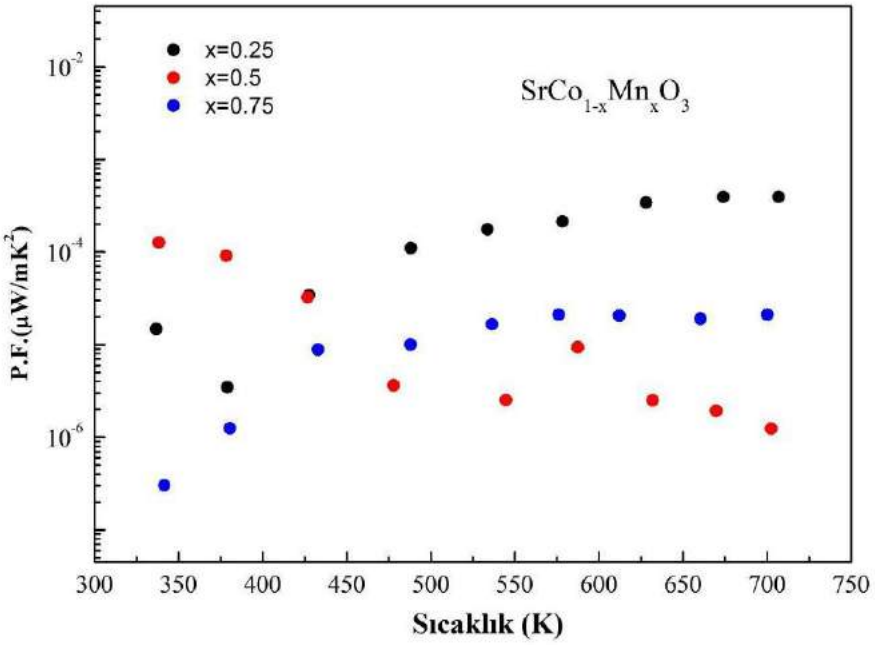


a) b)

Şekil 4.63. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin a) düşük sıcaklıkta ve b) yüksek sıcaklık bölgelerindeki güç faktörü değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

4.5.2 Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.64'de Mn kartkılaması yapılmış örneklerin güç faktörü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Örneklerin güç faktörü değerleri katkılama miktarlarından bağımsız olarak değişmektedir. Örneklerden x=0.5 Mn katkılı örneğin güç faktörü değeri sıcaklık artışı ile azalırken x=0.25 ve x=0.75 Mn katkılı örneklerin güç faktörü değerleri sıcaklık artışı ile birlikte azalmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen değerlere göre oda sıcaklığında $SrCoO_3$ fazına ait örneğin yüksek sıcaklık güç faktörü değerlerinden oldukça küçüktür.



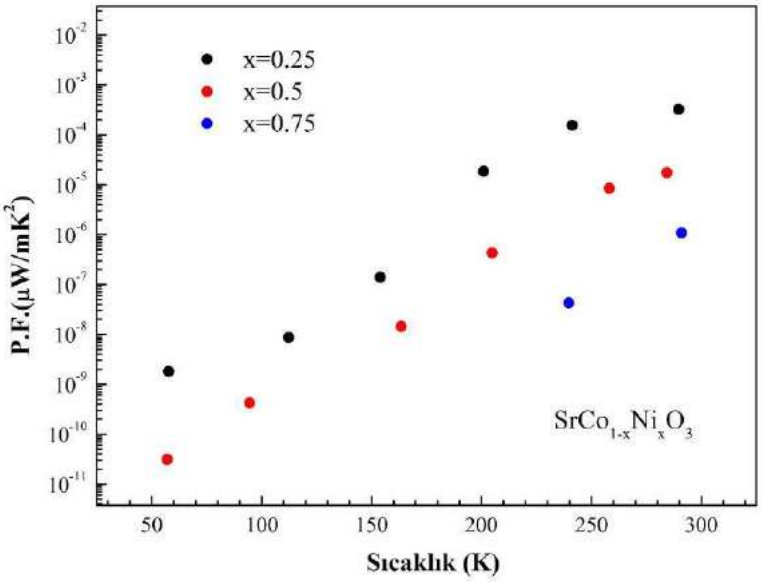
Şekil 4.64. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x= 0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi.

Mn katkılı örneklerin düşük sıcaklık güç faktörü değerleri hesaplanmamıştır. Bunun nedeni bu örneklerin düşük sıcaklıkta sahip oldukları Seebeck katsayılarının çok düşük ve özdirenç değerlerinin çok yüksek olmasıdır. Bunun sonucu olarak bu örneklerin güç faktörü değerleri düşük sıcaklık bölgesinde göz ardı edilecek kadar küçüktür.

4.5.3 Ni Katkılı Örnekler

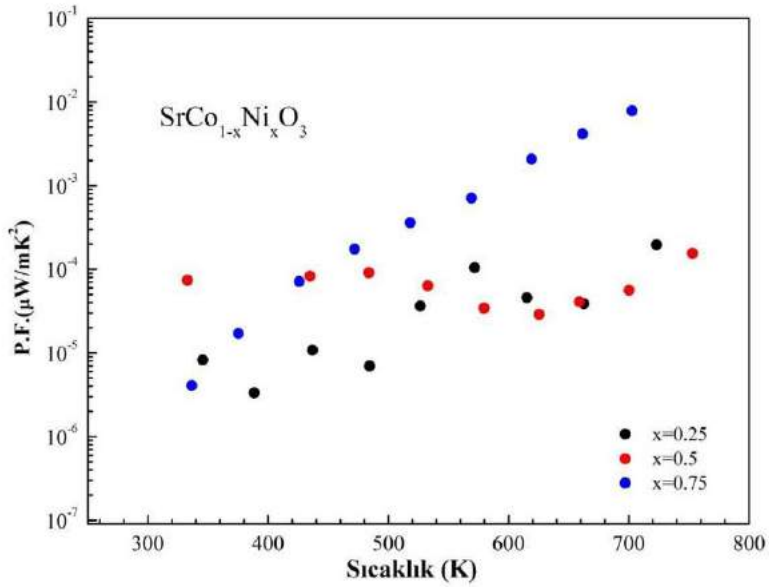
Şekil 4.65'de Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi görülmektedir. Örneklerin güç faktörü değerleri sıcaklığın azalması ile birlikte azalmaktadır. Bununla birlikte katkılamaya bağlı olarak örneklerin güç faktörü değerleri düzenli bir şekilde değişmektedir; katkılama miktarı arttıkça örneklerin güç faktörü değerleri de azalmaktadır. Seebeck

katsayısının ve özdirenç değerlerinin aynı trendle değiştiği görülmektedir. Bu nedenle güç faktöründe görülen sonuç beklenen bir durumdur.



Şekil 4.65. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi.

Şekil 4.66'te Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi görülmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde katkılamaya bağlı bir değişim görülmemektedir.

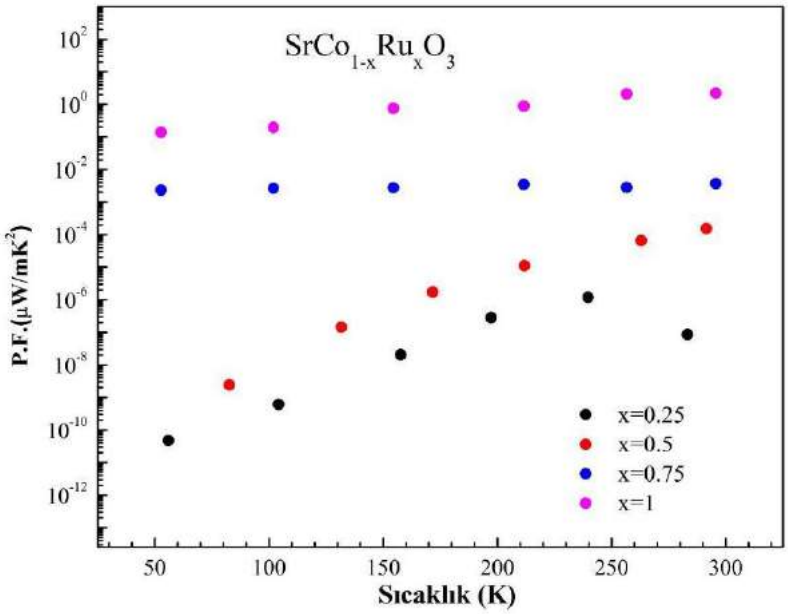


Şekil 4.66. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi.

x=0.25 ve x=0.5 katkılaması yapılan örneklerin sıcaklığın artması ile birlikte güç faktörlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bunun yanında x=0.75 Ni katkılaması yapılan örneğin güç faktörü değeri sıcaklık artışı ile birlikte artmıştır. Benzer trendler bu örneklerin Seebeck katsayısı ölçümlerinde de gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Mn katkılamasında olduğu gibi hala $SrCoO_3$ fazına ait örneğin güç faktörü değerinden oldukça küçüktür (oda sıcaklığında ~10^5 $\mu W/mK^2$).

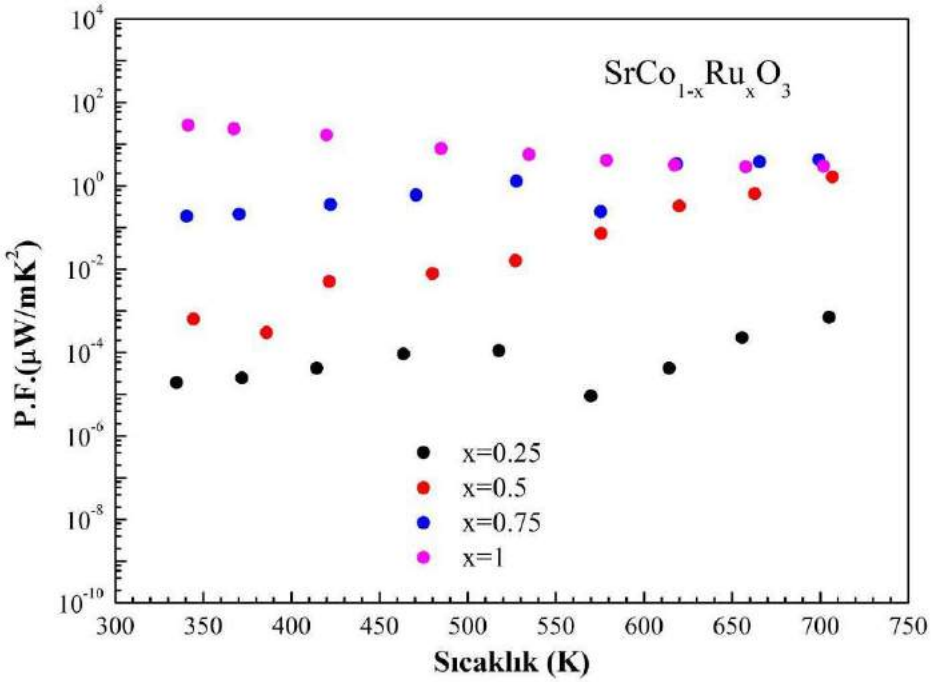
4.5.4 Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.67'da Ru katkılaması yapılan örneklerin düşük sıcaklık bölgesindeki güç faktörü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Örneklerin güç faktörü değerleri katkılama miktarının artması ile artmıştır. Ayrıca sıcaklığın artması ile birlikte tüm örneklerin güç faktörü değerleri de artış göstermiştir. Aynı trend Ru katkılı örneklerin Seebeck katsayısı ölçümlerinde de görülmektedir. Örneklerin katkılama miktarının artması güç faktörü değerini beklenenin üzerinde etkilemiştir. Örneğin x=0.25 Ru katkılanmış örneğin oda sıcaklığı (300 K) güç faktörü değeri ~10^{-4} değerlerinde iken x=0.75 Ru katkılaması yapılmış örneğin oda sıcaklığı güç faktörü değeri ~10^{-2} olarak görülmektedir ki bu da 100 katı daha büyük bir değer demektir. Ayrıca diğer iki katılama olan Mn ve Ni katkılı örneklerden farklı olarak oda sıcaklığında $SrCoO_3$ fazına sahip örneğe en yakın güç faktörü değerleri bu örneklerde görülmektedir.



Şekil 4.67. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesindeki sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi.

Şekil 4.68'de Ru katkılaması yapılan örneklerin yüksek sıcaklık bölgesindeki güç faktörü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Örneklerin güç faktörü değerleri katkılamanın artması ile birlikte artmıştır. Sıcaklığın artması ile birlikte x=0.25 ve x=0.5 Ru katkılı örneklerin güç faktörü değerleri artış gösterirken x=0.75 ve x=1 Ru katkılı örneklerin güç faktörlerinde yumuşak bir düşüş görünmüştür. Yüksek sıcaklık güç faktörleri incelendiğinde örneklerden x=0.25 ve x=0.5 Ru katkılamalı örneklerin değerleri hala $SrCoO_3$ fazına ait örneğin güç faktörü değerinden düşük olmasına rağmen x=0.75 ve x=1 Ru katkılı örneklerin güç faktörleri kayda değer şekilde artış göstermiştir. 700K sıcaklık değerinde $SrCoO_3$ örneğinin güç faktörü değeri düşüş göstererek sıfıra yaklaşırken x=0.75 ve x=1 Ru katkılı örneğin güç faktörü değeri ~10 $\mu W/mK^2$ değerindedir.



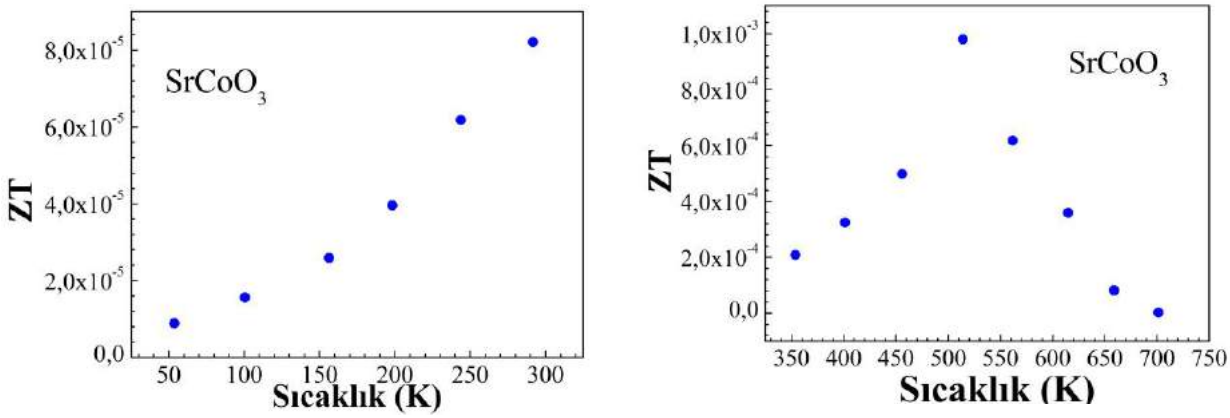
Şekil 4.68. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki sıcaklığa bağlı güç faktörü değerlerinin değişimi.

4.6 ZT Katsayısı Hesaplamaları

4.6.1 $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerine Ait Sonuçlar

Şekil 4.69'da $SrCoO_3$ fazına ait örneğin düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık bölgelerinde hesaplanan ZT katsayıları görülmektedir. Şekil 4.6.1 (a)'da $SrCoO_3$ örneğinin düşük sıcaklık bölgesi ZT katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Örneğin ZT katsayısı

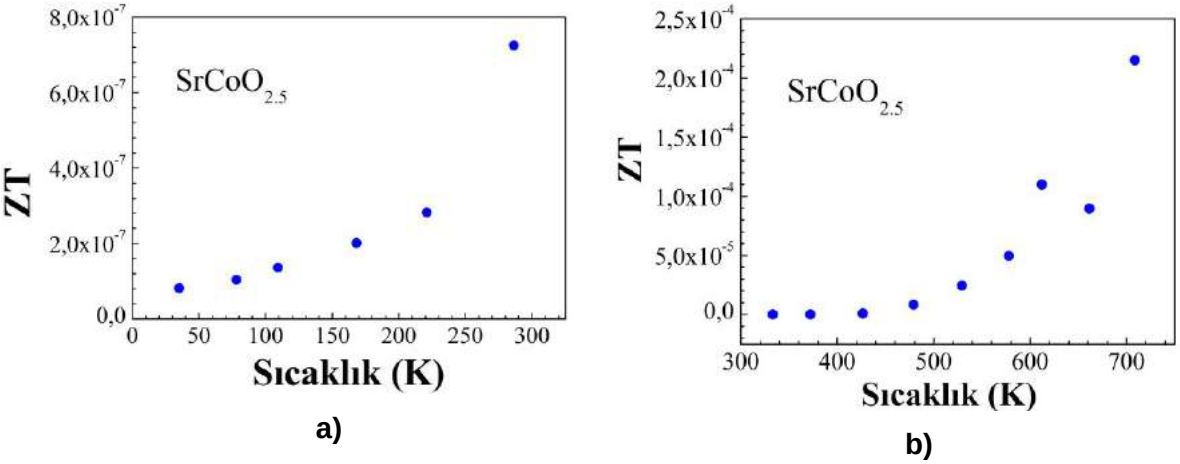
sıcaklığın artması ile artmaktadır. Bununla birlikte Şekil 4.6.1 (b)'de $SrCoO_3$ örneğinin yüksek sıcaklık bölgesindeki ZT katsayısının değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre bu sıcaklık bölgesinde örneğin ZT katsayısı 500 K sıcaklığa kadar artış gösterirken bu sıcaklıktan sonra ani bir düşüş göstermiştir.



a) **b)**

Şekil 4.69. $SrCoO_3$ örneğinin **a)** düşük sıcaklıkta ve **b)** yüksek sıcaklık bölgelerindeki ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.70'de $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örneğin düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık bölgesindeki ZT katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Şekil 4.6.2 (a)'da görülen düşük sıcaklık ZT katsayısı ölçümlerine göre örneğin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığın artması ile örneğin ZT katsayısı da artmaktadır. Aynı durum Şekil 4.6.2 (b)'de görülen yüksek sıcaklık bölgesi için de geçerlidir. Elde edilen verilere göre sıcaklık artışı ile birlikte ZT katsayısı da artış göstermektedir.



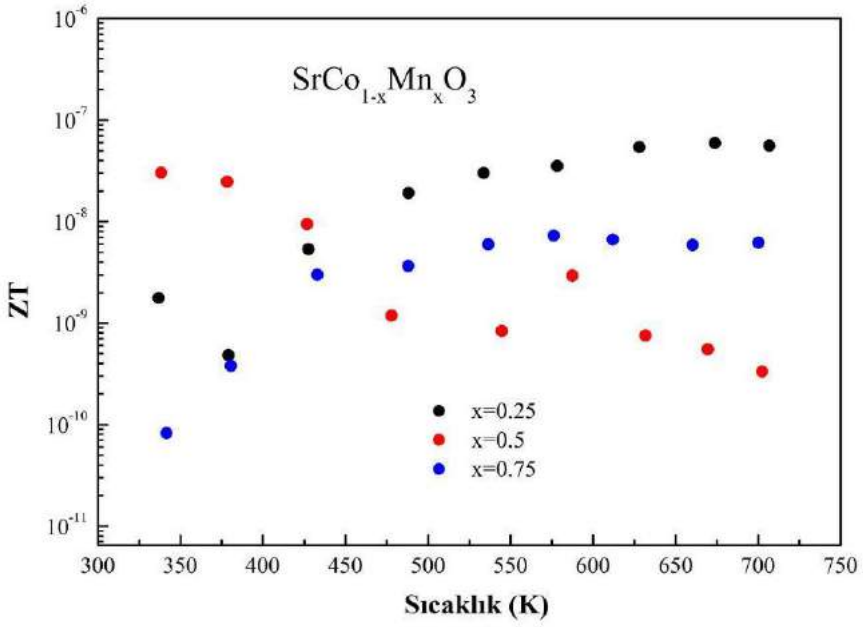
a) **b)**

Şekil 4.70. $SrCoO_{2.5}$ örneğinin **a)** düşük sıcaklıkta ve **b)** yüksek sıcaklık bölgelerindeki ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Her iki örnek kıyaslandığında düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgesi içerisinde $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin ZT katsayısı değerleri $SrCoO_{2.5}$ fazına ait örneğin ZT katsayısından oldukça yüksek değerlere sahiptir. Örneğin oda sıcaklığı (300 K) civarında SrCoO3 örneğinin ZT katsayısı ~10^{-4} civarında iken $SrCoO_{2.5}$ örneğine ait ZT katsayısı ~10^{-7} civarındadır.

4.6.2 Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.71'de Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x= 0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi görülmektedir. Örneklerin ZT katsayılarının değişimi katkılama miktarından bağımsızdır. x=0.25 ve x=0.75 Mn katkılı örneklerin ZT katsayıları sıcaklık artışı ile birlikte artarken x=0.5 Mn katkılı örneğin ZT katsayısı sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Örneklerin ZT katsayısı değişimi güç faktörü değerlerinin değişimi ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.71. Mn katkılaması yapılmış $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x= 0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi.

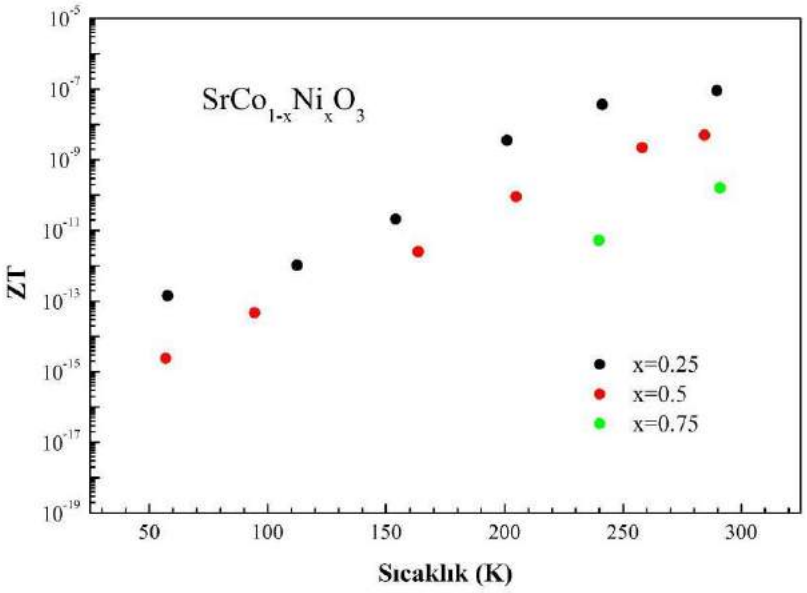
Mn katkılı örneklerin düşük sıcaklık bölgesi ZT katsayıları örneklerin Seebeck katsayılarının çok düşük ve özdirençlerinin çok büyük olması nedeni ile göz ardı edilecek kadar küçük olduğu için hesaplanmamıştır.

Yüksek sıcaklık bölgesinde elde edilen ZT katsayısı $SrCoO_3$ fazına ait örneğin ZT katsayısından küçüktür. Örneğin en yüksek ZT katsayısına sahip olan x=0.25 Mn katkılı

örneğin 500 K sıcaklıktaki ZT değeri ~10^{-7} değerlerinde iken $SrCoO_3$ fazına sahip olan örneğin aynı sıcaklıktaki ZT katsayısı değeri ~10^{-5} değerlerindedir.

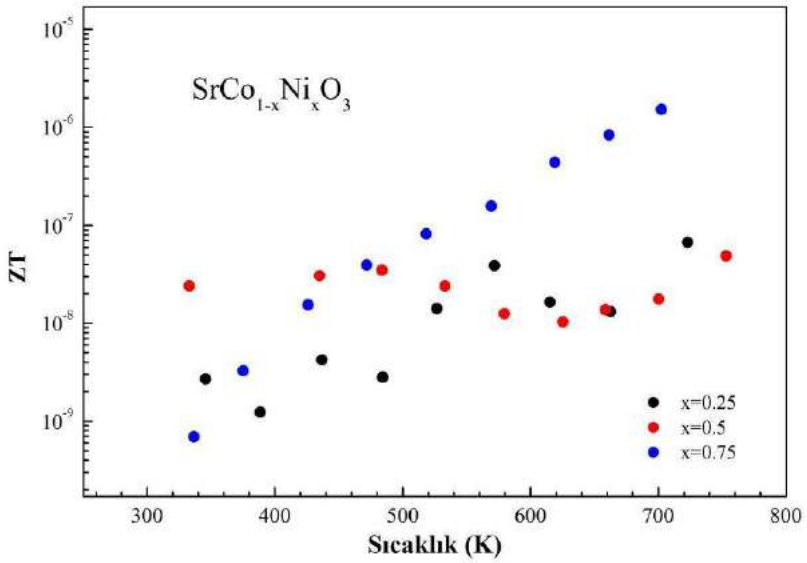
4.6.3 Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.72'de Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayısı değerlerinin değişimi görülmektedir. Örneklerin ZT katsayıları sıcaklığın artması ile artış göstermiştir. Bununla beraber örneklerin katkılama miktarının artışı ile ZT katsayısında azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.72. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi.

Şekil 4.73'de Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayısı değerlerinin değişimi görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin ZT katsayılarının değişimi katkılama miktarının sistematik artışından bağımsızdır.

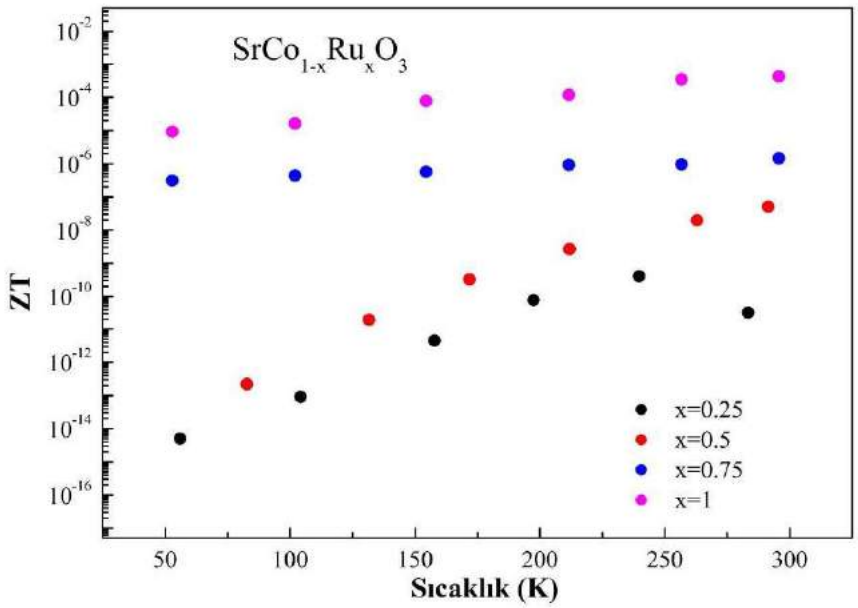


Şekil 4.73. Ni katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayısı değerlerinin değişimi.

x=0.25 ve x=0.5 Ni katkılı örneklerin ZT katsayıları sıcaklığın artması ile birlikte saçılmalar göstererek değişime uğramış ve çok büyük bir düşüş ya da artış göstermemiştir. Buna rağmen x=0.75 Ni katkılaması yapılan örneğin ZT katsayısı sıcaklığın artması ile birlikte düzenli bir artış göstermiştir. Ni katkılı örneklerin ZT katsayıları $SrCoO_3$ fazına ait örneğin ZT katsayısı ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Örneğin 500 K sıcaklık civarında Ni katkılı örneklerden en yüksek ZT katsayısına sahip x=0.75 katkılı örneğin ZT katsayısı ~10^{-7} değerine sahipken $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin ZT katsayısı aynı sıcaklıkta ~10^{-3} civarındadır.

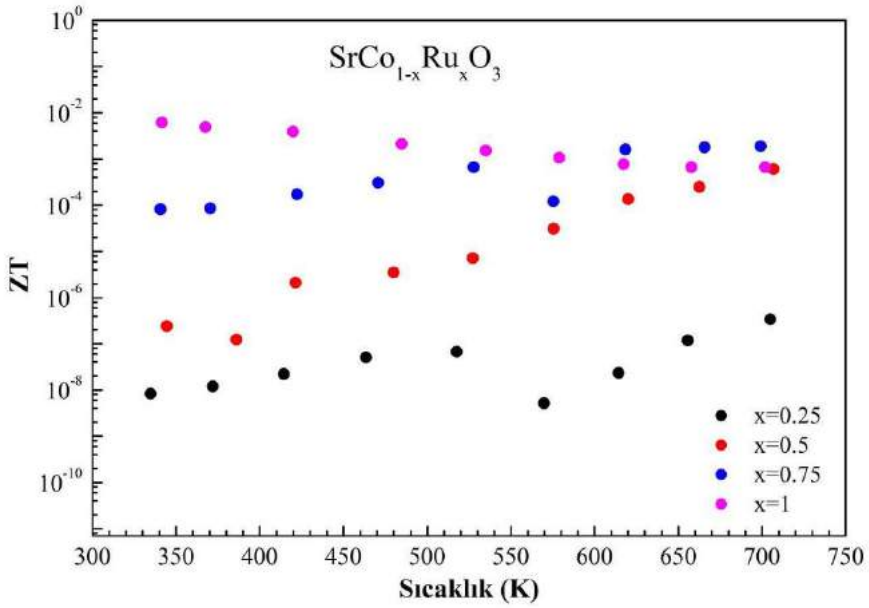
4.6.4 Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.74'de Ru katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi görülmektedir. Örneklerin ZT katsayılarındaki değişim katkılama miktarına bağımlıdır. Katkılama miktarının artması ile birlikte ZT katsayısı da artmaktadır. Sıcaklık artışı ile de örneklerin ZT katsayılarının arttığı gözlenmektedir. Daha önceki bölümde belirtilen güç faktörü hesaplamalarında da düşük sıcaklık bölgesinde aynı trend gözlenmiştir. Dolayısı ile benzer bir sonucun oluşması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.74. Ru katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi.

Şekil 4.75'de Ru katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi görülmektedir. Buna göre örneklerin ZT katsayısındaki değişim düşük sıcaklık bölgesindeki gibi katkılama miktarına bağlı olarak değişmektedir. Buna göre katkılama miktarının artması ile birlikte yüksek sıcaklık bölgesinde ZT katsayısı da artmaktadır. Ayrıca sıcaklığın artması ile birlikte x=0.25 ve x=0.5 Ru katkılı örneklerin ZT katsayıları artarken x=0.75 ve x=1 katkılı örneklerin ZT katsayılarında önemli bir artış ya da azalma gözlemlenmemiştir.



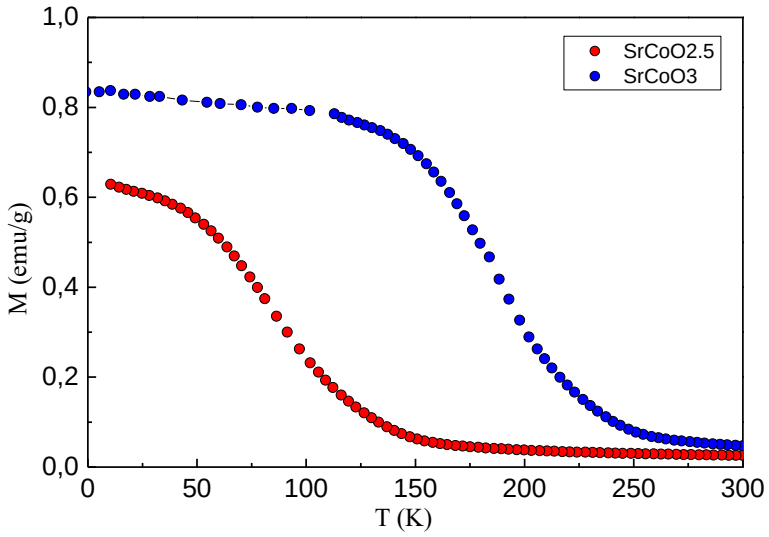
Şekil 4.75. Ru katkılaması yapılan $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı ZT katsayılarının değişimi.

Ru katkılı örneklerin ZT katsayıları $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin ZT katsayıları ile karşılaştırıldığında yüksek katkılamalar olan x=0.75 ve x=1 Ru katkılamaları karşılaştırma yapacak seviyedelerdir. Örneğin oda sıcaklığında (300 K) $SrCoO_3$ fazına sahip örneğin ZT katsayısı ~10^{-4} seviyelerinde iken x=0.75 Ru katkılı örneğin ZT katsayısı ~10^{-4}, x=1 Ru katkılı örneğin ZT katsayısı ~10^{-2} seviyelerindedir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Ru katkılı örneklerin ince film gibi düşük boyutlu formatlarının üretilmesi ile ZT=~1 değerine yaklaşılmasının mümkün olduğu görülmektedir. Burada elde edilen sonuç ile birlikte sonuçlar optimize edilerek patent başvurusu yapılması öngörülmektedir.

4.7. Saf, Mn, Ni ve Ru katkılı üretilen $SrCoO_3$ örneklerinin Manyetik Özellikleri

İki farklı oksijen oranlarında üretilen örneklerin 2000 Oe alan altındaki M-T analiz sonuçları Şekil 4.76'da verilmektedir. Literatürden de bilindiği gibi $SrCoO_{3-n}$ fazı oksijen miktarına göre farklı sıcaklıklarda ferromanyetik geçiş sergilemektedir. Burada oksijen miktarının değişmesi ile birlikte Co iyonlarının birbirleri ile etkileşimleri değişmekte ve belirli bir sıcaklıktan sonra domainler yapı içerisinde oluşmaya başlayarak düzenli bir yapı sergilemektedir. Burada uygulanan manyetik alanda domainlerin yönlenmesinde önemli bir role sahiptir. Alan uygulanmadan oluşan manyetik domainler rastgele yönlenmiş iken alan ile birlikte bu yönlenim belirli bir düzene gelmektedir. Şekil 4.76'da görüldüğü gibi n=3 fazı 265K de manyetizasyon değerinde artış sergilerken n=2.5 fazına ait örneklerde bu sıcaklık 154 K olarak belirlenmiştir. $SrCoO_n$ malzemesinde bu geçiş sıcaklığı Curie sıcaklığı olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.76. $SrCoO_{2.5}$ ve $Sr.CoO_3$ fazlarının 2000 Oe alan altında M-T ölçüm Sonuçları

Proje kapsamında hacimsel formda üretimleri yapılan $SrCoO_3$ fazının tam olarak oluştuğu ve ilk defa proje de kullanılan yöntem ile $SrCoO_3$ fazının elde edildiği manyetik ölçümler ile de teyit edilmiştir.

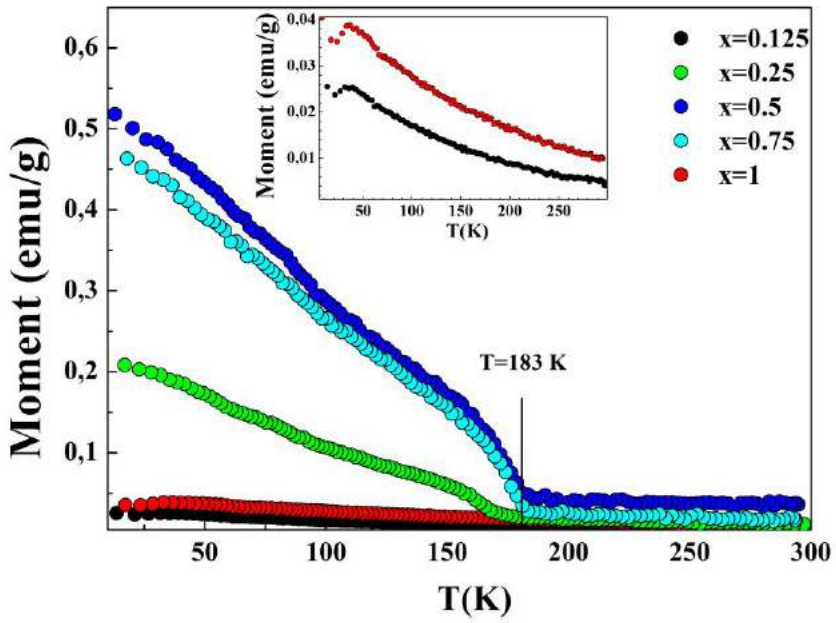
$SrCoO_3$ örneklerine Mn katkılanması ile birlikte manyetizasyondaki değişim Şekil 4.77'de görülmektedir. Oda sıcaklığındaki manyetizasyon değerleri de Tablo 4.7'de verilmektedir. Görüldüğü gibi Mn katkılanması ile birlikte manyetizasyonun değiştiği açıkça görülmektedir. Bilindiği gibi $SrCoO_3$ fazında Co iyonları +4 değere sahip olması beklense de yapıdaki oksijen kusurları yük denkliğinin sağlanması için +3 değerlikli Co iyonlarının oluşmasına neden olmaktadır. Mn katkılanması ile birlikte T_c sıcaklığının oda sıcaklığı

değerinden 183 K değerine düşmüş olması bu düşünceyi desteklemektedir. Bilindiği gibi $SrCoO_{2.5}$ fazının T_c değeri 153 K değeri civarındadır. Bu durum Mn katkılanmasının yapıda oksijen eksikliği oluşumunu artırarak Co+3 iyonlarının oluşumunu hızlandırıdığını ortaya koymaktadır ayrıca Co+3 iyonları ile Mn+3 iyonlarının yer değiştirmesi ile de manyetizasyonun değişmesi söz konusudur. T_c değerinden sonra manyetizasyonun doyuma ulaşmadan sıcaklık düşüşü ile artışa devam etmesi farklı iyonik değerliğe sahip Co ve Mn iyonlarının yapı içerisinde var olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.7 Oda sıcaklığında saf ve katkılı örneklerin M, S, ρ ve K değerleri

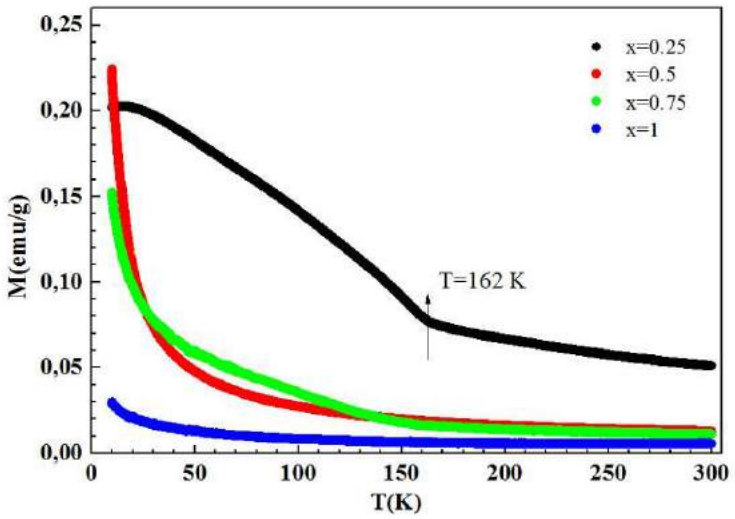
Örnek	**M (emu/g)**	**S(μV/K)**	**ρ (Ohm-m)**	**κ (W/mK)**
$SrCoO_{2.5}$	0.249	38	3.55	0.09
$SrCoO_3$	0.045	-32	1.85	0.71
Mn_0.125	0.00999	82	$6.97\ 10^4$	2.739
Mn_0.25	0.01198	-20	$2.23\ 10^4$	1.403
Mn_0.5	0.03629	-	$2.73\ 10^5$	1.240
Mn_0.75	0.01675	-	$4.97\ 10^5$	0.980
Mn_1	0.02853	-	6507.40	2.750
Ni_0.25	0.05096	-4.43	0.2342	1.014
Ni_0.5	0.01292	-11	54.67	1.015
Ni_0.75	0.01109	-14	868.98	1.977
Ni_1	0.00579	-	$1.07\ 10^4$	2.630
Ru_0.25	0.03264	-5.99	2.08	0.783
Ru_0.5	0.03913	-1.66	0.06	0.917
Ru_0.75	0.05341	-4.83	$1\ 10^{-4}$	0.855
Ru_1	0.05690	-13.3	$2.8\ 10^{-6}$	1.660

Örneklerin M-T sonuçları incelendiğinde, saf örneklerde manyetizasyonun Tc değerinden sonra hızlı artarak bir maksimum değere ulaştıktan sonra sabit manyetizasyon verdiği gözlenirken Mn katkılanması ile manyetizasyonda Tc değerinden sonra lineer artış doyuma ulaşmamaktadır. Bu durum ferrimanyetik tipi davranışı göstermektedir. Mn katkılı örneklerde x=0.75 değerine kadar manyetizasyondaki artış devam etmesine rağmen x=1 için malzeme paramanyetik tip davranış sergilemeye başlamıştır, Şekil 4.77.



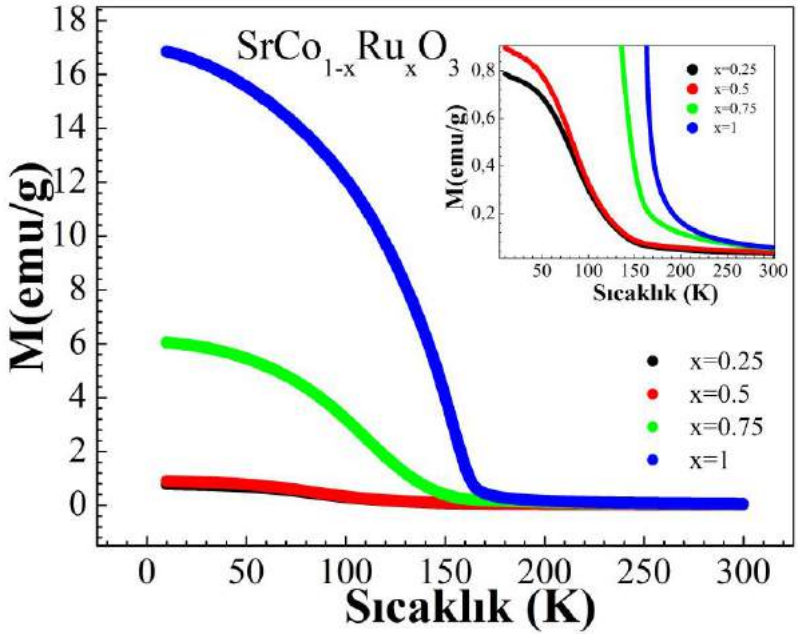
Şekil 4.77. Mn katkılı örneklerin 2000 Oe alan altında M-T ölçüm Sonuçları. Resim içerisinde verilen küçük resimde x=0 ve 0.125 Mn katkılı örneklerin 0-0.04 emu/g aralığındaki M-T sonuçları.

$SrCoO_3$ fazına Ni katkılanmış örneklerin oda sıcaklığı manyetizasyon değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Ni katkılanması ile birlikte örneklerin oda sıcaklığı manyetizasyon değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum Ni iyonlarının değerliğine bağlı olarak kristal alandaki yarılmaların ve Ni katkılanması ile yapı içerisinde manyetik iyonların değerliklerindeki değişimi ve manyetizasyonu azaltan bir sonuç ortaya çıkarmaktadır. Şekil 4.78'de görüldüğü gibi x=0.25 Ni katkılı örnek 162 K civarında ferromanyetik geçiş vermiş ve 25 K civarında doyuma ulaşmıştır. x=0.5 ve x=0.75 katkılı örneklerde T_c geçişi fark edilemez bir durum sergilemektedir. Yüksek katkılamalarda üretilen örneklerde ferromanyetik geçiş gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.78. Ni katkılı örneklerin 2000 Oe alan altında M-T ölçüm sonuçları

Proje kapsamında üretilen diğer bir örnek grubunda Ru katkılanması ile elde edilmiştir (Şekil 4.79). Tablo 4.7'de görüldüğü gibi oda sıcaklığı değeri Ru katkılanması ile hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Ru katkılı bütün örneklerde ferromanyetik geçiş sıcaklığı 162 K olarak ölçülmüş fakat doyum manyetizasyon değeri Ru katkılaanması ile diğer örneklere göre çok artmıştır. Bu durum Ru elementinin kristal alana bağlı olarak çok farklı değerlik alması ile ilişkilendirilmiştir.



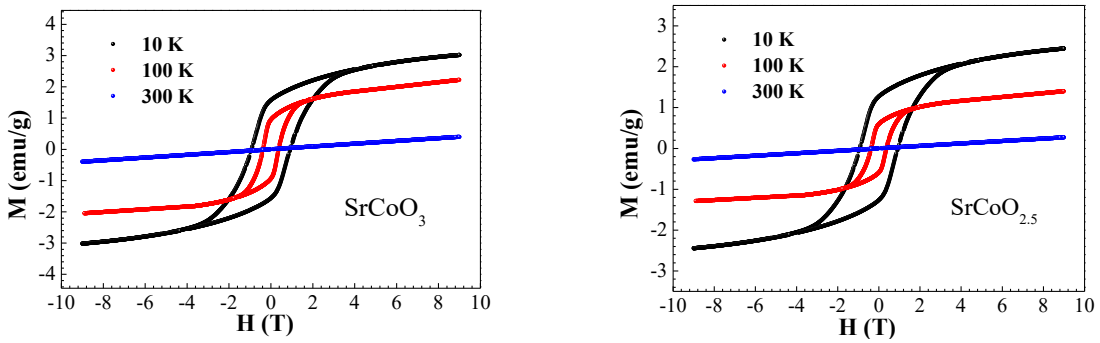
Şekil 4.79. Ru katkılı örneklerin 2000 Oe alan altında M-T ölçüm Sonuçları. Şekil içerisindeki küçük resimde x=0.25 ve 0.5 Ru katkılı örneklerin M-T sonuçları 0-1 emu/g aralığında gösterilmiştir.

2000 Oe alan altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon sonuçları incelendiğinde üretilen örneklerin ferromanyetik geçiş sıcaklığı olan Tc değerlerinin her üç katkılamada da n=3 fazının özellikleri yerine n=2.5 fazının özelliklerini sergilediği görülmektedir. Bilindiği gibi 2.5 fazı çabuk oluşan ve kararlı bir faz olmasından dolayı, yapılan katkılama örnekleri n=3 fazından n=2.5 fazına dönüşmesine neden olmuştur. Bu durum her üç katkı elementinin de oksijene duyarlı olarak Co +4 iyonlarından daha çok elektronegatif özelliğe sahip olan katkı iyonlarının yapı içerisinde oluştuğunu göstermektedir. Özellikle Ni elementi ile birlikte yapı içerisinde ferromanyetik geçişin engellendiği görülmüştür.

4.8. Saf, Mn, Ni ve Ru Katkılı $SrCoO_3$ örneklerinin M-H analiz Sonuçları

4.8.1 $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ Örneklerinin Sonuçları:

Şekil 4.80'de 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetik alana bağlı manyetizasyon (M-H) eğrileri görülmektedir. $SrCoO_3$ örneklerinin düşük sıcaklıktaki doyum manyetizasyon değeri hem $SrCoO_{2.5}$ fazına göre hemde yüksek sıcaklıktaki ölçüm sonuçlarına göre daha yüksek elde edilmiştir. Bu durum M-T ölçümlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.80. (a) $SrCoO_3$ ve (b) $SrCoO_{2.5}$ örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri.

Şekil 4.80 (a) 'da $SrCoO_3$ örneğinin M-H eğrileri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre manyetizasyon değerleri 300 K sıcaklıkta örneğin paramanyetik özellik gösterdiği, 100 K ve 10 K sıcaklıkta ferromanyetik özellik göstermektedir. 100 K sıcaklıkta elde edilen histeresis eğrisi 10 K sıcaklıktaki histeresis eğrisinden daha küçüktür. Bu sonuç $SrCoO_3$ örneğinin sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) ölçümlerinin sonuçları ile uyumludur.

Şekil 4.80 (b)'de $SrCoO_{2.5}$ örneğinin M-H eğrileri görülmektedir. Bu sonuçlara göre $SrCoO_{2.5}$ örneğinin manyetizasyon özellikleri 100 K ve 10 K sıcaklıklarda ferromanyetik özellik göstermiştir. 10 K sıcaklıktaki histeresis eğrisi 100 K sıcaklıktaki histeresis eğrisinden

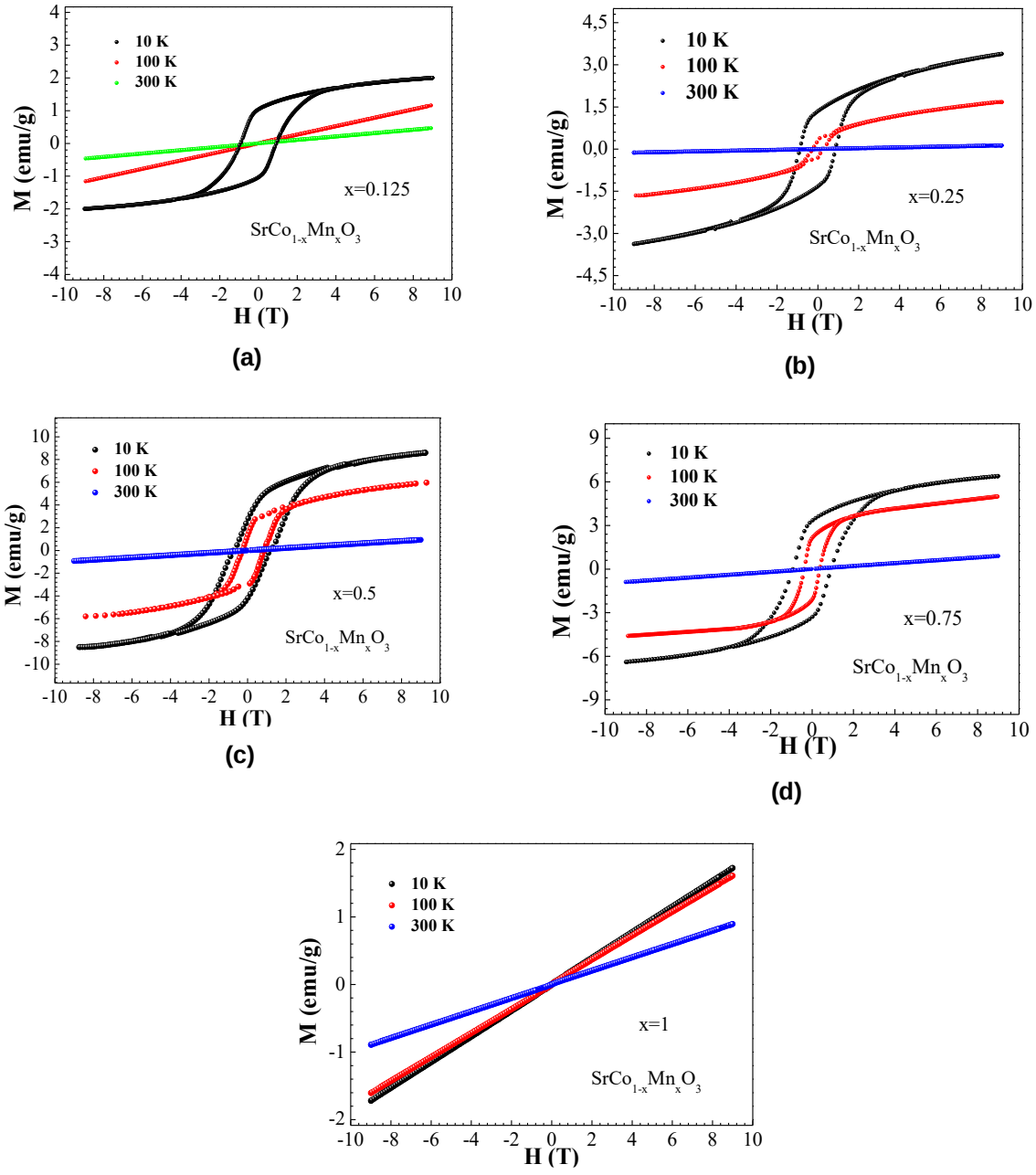
daha büyüktür. Elde edilen veriler aynı örneğin sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri (M-T) sonuçları ile uyumludur.

İki örneğin manyetizasyon değerleri karşılaştırıldığında $SrCoO_3$ örneğinin manyetik alana bağlı manyetizasyon değerleri $SrCoO_{2.5}$ örneğinin manyetik alana bağlı manyetizasyon değerlerinden yüksektir. Bu sonuçlara göre düşük sıcaklıklara gidildikçe $SrCoO_3$ örneğinin düşük sıcaklıklardaki (100 K ve 10 K) manyetizasyon özellikleri $SrCoO_{2.5}$ örneği ile aynı olmakla birlikte, histeresis eğrilerinin genişlikleri karşılaştırıldığında $SrCoO_3$ örneğinin düşük sıcaklıklarda daha yüksek manyetizasyon değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda histerisiz bir yapının elde edilmesi ve yüksek alanda bu değerlerin doyuma ulaşması örneklerdeki ferromanyetik tipi oluşumun varlığının açık bir kanıtı olarak görülebilir.

4.8.2. Mn Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.81'de Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ örneklerin (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) 300 K, 100 K ve 10 K sıcaklıklardaki M-H eğrileri görülmektedir. Örneklerin M-H eğrileri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda tüm örneklerde histerisiz özellik görülmesine rağmen x=1 örneğinin düşük sıcaklıklarda da ferromanyetik özellik göstermediği belirlenmiştir (Şekil 4.81 (d)). Yapılan Mn katkılaması ile birlikte manyetizasyonun histerisiz sonra bir doyuma ulaşması beklenirken ferrimanyetik tipi bir davranış sergilediği gözlenmiştir. Bu durum yapı içerisinde manyetik Co ve manyetik Mn iyon merkezlerinin uygulanan alana verdikleri tepkilerin farklı olması ve dolayısı ile artan alan ile birlikte manyetik alan yönünde var olan spinlerin alan yönünde yönlenmeye devam etmesi ile ilişkilendirilebilir. Diğer bir deyişle yüksek katkılamada gözlenen paramanyetik davranışın düşük katkılamalarda safsızlık olarak yapı içerisinde oluşması ferromanyetik özellikli $SrCoO_3$ örneğine ek olarak paramanyetik etkili safsızlık fazının lineer toplamı ile elde edilebileceği kanısına varılmıştır. Sonuç olarak yapı içerisindeki paramanyetik safsızlıkların bu tip bir histerisiz yapısı sergileyebileceği düşünülmüştür.

M-H eğrileri incelendiğinde en düşük Mn katkılama oranı olan x=0.125 örneğinin 10 K sıcaklıktaki manyetizasyon özelliği ferromanyetik olarak olarak belirlenmiştir. Buna karşın 100 K ve 300 K sıcaklıktaki manyetizasyonu paramanyetik özellik olarak görülmektedir.



Şekil 4.81. Mn katkılı $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri.

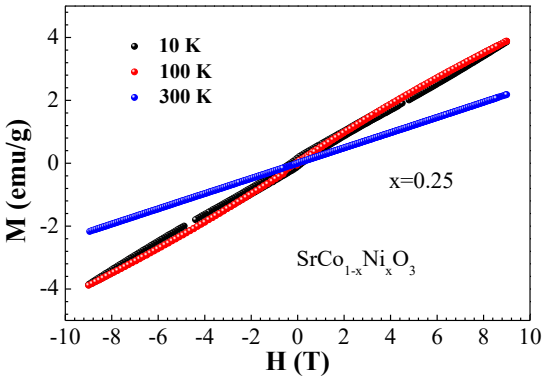
Şekil 4.81 (b)'de x=0.25 oranında Mn katkılama yapılan $SrCoO_3$ örneğinin M-H eğrileri incelendiğinde, manyetizasyon değerlerinin x=0.125 oranında Mn katkılaması yapılmış $SrCoO_3$ örneğinin manyetizasyon değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna karşın örneğin 100 K sıcaklıktaki manyetik özelliğinin 10 K sıcaklıktaki manyetizasyondan zayıf olacak şekilde, ferromanyetik özelliğe doğru değiştiği görülmektedir. 300 K sıcaklıktaki manyetizasyonu ise diğer örneklerdekine benzer olarak paramanyetiktir.

Şekil 4.81 (c) ve (d)'de x=0.5 ve x=0.75 oranında Mn katkılanmış $SrCoO_3$ örneklerinin 300 K, 100 K ve 10 K sıcaklıktaki manyetizasyon eğrileri görülmektedir. Bu örnekler Mn katkılaması yapılan tüm örneklerin manyetizasyon değerlerinden daha büyüktür. Her iki örnek 100 K ve 10 K sıcaklıkta ferromanyetik özellik göstermektedir. x=0.5 oranında Mn katkılanmış örneğin M-H eğrileri x=0.75 oranında Mn katkılanmış örneğin manyetizasyon değerinden daha yüksektir. Her iki örnekte de 10 K sıcaklıktaki histeresis eğrileri 100 K sıcaklıktaki histeresis eğrilerinden daha geniş, daha büyük manyetizasyona sahiptir.

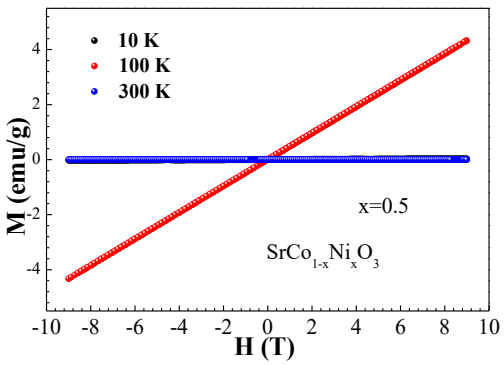
Şekil 4.81 (e)'de x=1 Mn katkılı öreneğin ($SrMnO_3$) 300 K, 100 K ve 10 K sıcaklıktaki M-H eğrileri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde örneğin her üç sıcaklıkta da alınan M-H eğrileri bu örneğin tüm sıcaklıklarda paramanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklık düşüşü ile birlikte örneğin manyetizasyon değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar örneklerin M-T ölçümlerinde elde edilen sonuçlarla da uyumludur.

4.8.3. Ni Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

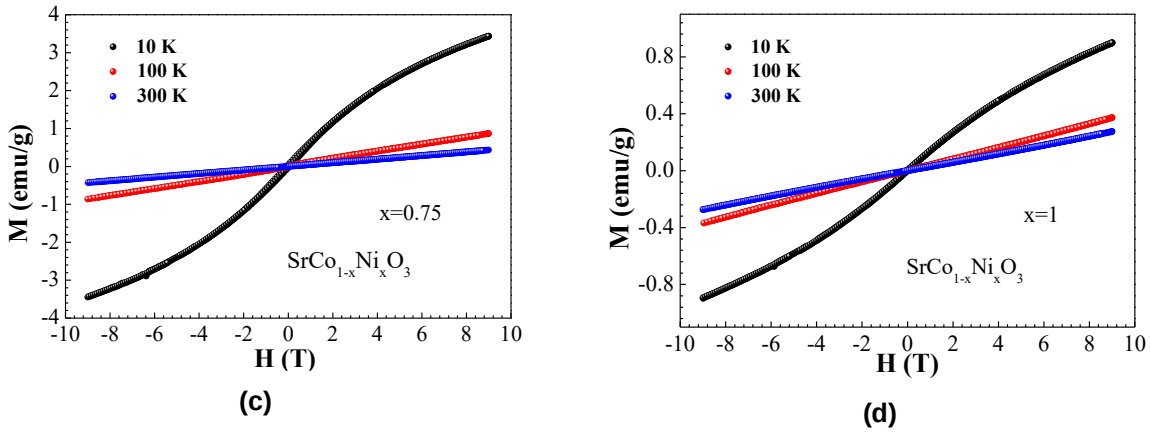
Şekil 4.82'de Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 300 K, 100 K ve 10 K sıcaklıktaki M-H eğrileri görülmektedir. Örneklerin M-H eğrileri incelendiğinde x=0.25 Ni katkılı örneğin 10 K sıcaklıktaki manyetizasyon değeri dışında tüm örneklerin tüm sıcaklıklarda ferromanyetik özellik göstermediği belirlenmiştir. Örneklerin M-H değerleri Mn ve Ru katkılamaları yapılan diğer örnekler ile karşılaştırıldığında oldukça düşük değerlere sahiptir. Elde edilen sonuç üretilen tüm örneklerin manyetizasyon değerlerinden yüksek paramanyetik bir yapıyı işaret etmektedir. Bu durum M-T analizlerinde görüldüğü gibi ferromanyetik bir geçişin Ni katkılanması ile birlikte ortadan kalkması ile ilişkilidir. Yapılan çalışmada açıkça görülmektedir ki Ni katkılanması yapı içerisinde domainlerin oluşumunu engelleyerek metal merkezleri arasındaki manyetik koordinasyonu bozan bir özellik sergilemiştir.



(a)



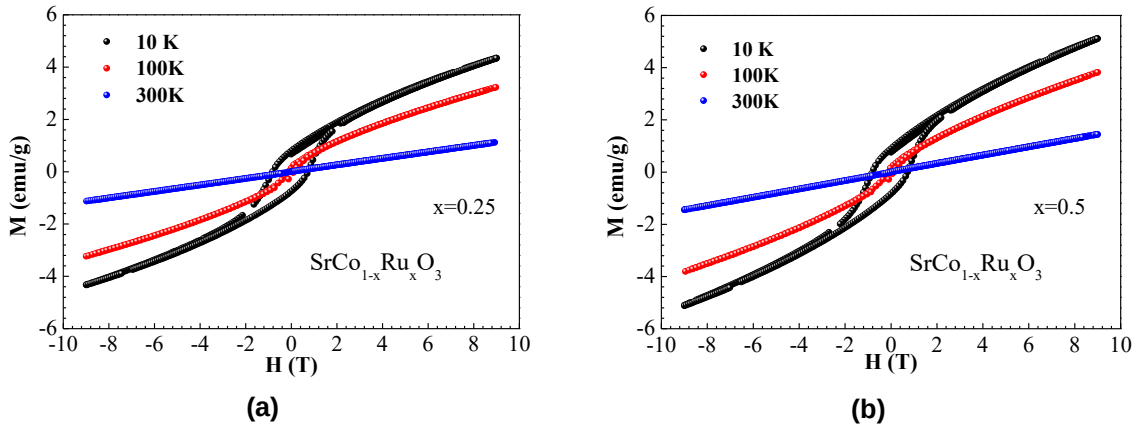
(b)

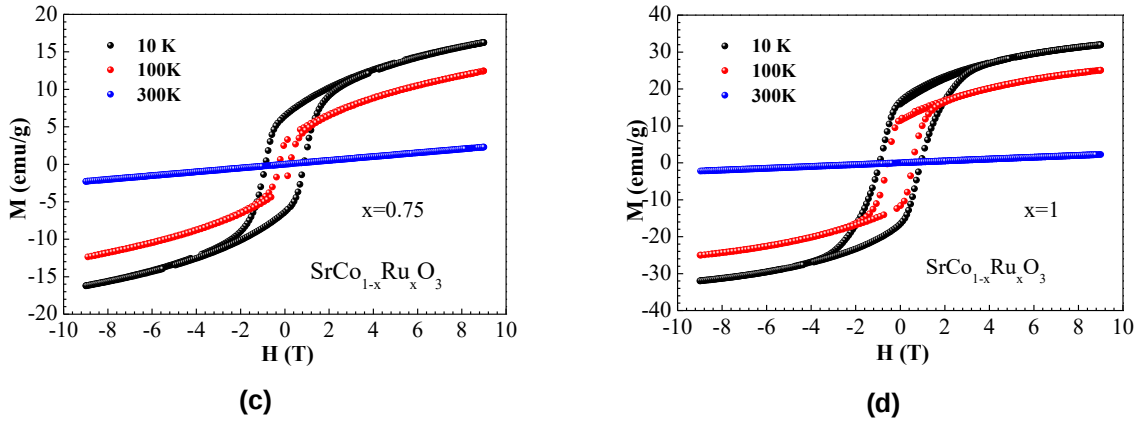


Şekil 4.82. Ni katkılı $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri.

4.8.4. Ru Katkılı Örneklere Ait Sonuçlar

Şekil 4.83'de $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin 300 K, 100 K ve 10 K sıcaklıklarındaki manyetizasyon eğrileri (M-H) görülmektedir. Örneklerin M-H eğrileri incelendiğinde örneklerin katkılama miktarının artması ile birlikte manyetizasyon değerlerinin düzenli olarak arttığı görülmektedir. Örneklerin 300 K sıcaklıktaki herhangi bir histeresis gözlemlenmezken, x=0.25 ve x=0.5 oranında Ru katkılı örneklerin 10 K sıcaklıktaki manyetizasyonu zayıf bir histeresis gözlenmiş, x=0.75 ve x=1 oranında Ru katkılı örneklerin 10 K sıcaklıktaki manyetizasyonu çok daha yüksek olarak gözlemlenmiştir. Ferrimanyetik tarzı davranışın oluşma nedeni ise yapı içerisine iki farklı manyetik iyonun var olması olarak görülebilir. Yüksek katkılamalarda ana faz Ru bazlı oksit sisteme ait olduğu için yapı tekrar ferromanyetik tipi davranış sergilemiştir.





Şekil 4.83. Ru katkılı $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x=0.125, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) örneklerinin -9 ile 9 Tesla manyetik alan altındaki 10K, 100K ve 300K sıcaklıklardaki manyetizasyon grafikleri.

4.9. Örneklerin Spin Durumlarının Araştırılması

$SrCoO_{3-x}$ malzemesinde Co iyonları oksijen iyonları ile 6'lı bağ yaparak oktahedral bir oluşum sergilemektedir. Bu durumda Co iyonlarının son yörüngedeki elektronlarının yörüngedeki durumuna göre farklı spin durumları göstermektedir. Oktahedral alan altında Co, Mn, Ni ve Ru iyonlarının farklı valans değerleri ve spin durumuna bağlı olarak etkin manyetik moment değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama ile ilgili detaylı bilgi daha önce yapılan çalışmalarda da bulunabilir (Demirel vd., 2015). Kristal yapı analizlerinde katkılama elementlerinin olası değerlikleri tartışılmış ve Mn iyonlarının +3 değerlikte, Ni iyonlarının +3 değerlikte ve Ru iyonlarının da +4 değerlikte olduğu görülmektedir. Bu durumda katkı elementinin olası spin durumu Tablo 4.9'dan belirlenebilir.

Üretilen örneklerin Curie-weiss davranışı sergilediği 200-300 K aralıkta yasa ile uygunluğu araştırılarak deneysel değerler fit edilmiş ve elde edilen fit parametreleri ise Tablo 4.8'de verilmiştir. $SrCoO_{2.5}$ yapısında yük denkliği açısından örnekler incelendiğinde Co iyonlarının +3 değerde olması gerekmektedir. Co iyonlarının oktahedral alan altında yarılması incelendiğinde Tablo 4.9'dan de görüleceği gibi ya sıfır manyetizasyon vermesi ya da HS durumunda 2.449 μB değerinde HS durumunda bir manyetizasyon sergilemesi beklenir; fit sonucu elde edilen değerin 1.44 μb olması yapı içerisinde LS ve HS durumuna sahip bir düzenlenimin olduğunu göstermektedir. Mn katkılanması ile manyetik durum incelendiğinde yapı içerisinde Mn iyonlarının +3 değerlik alması ile birlikte artan Mn katkılamasında μB değerinin 2.05 seviyesine kadar değişmesi, LS durumundaki Co iyon sayısının çok değişmediğini ve bu aralıkta HS durumunda olan Co^{+3} iyonlarının da LS durumuna geçtiği sonucunu çıkarmaktadır. Burada geçerli durumun belirlenmesi için XPS ölçümlerinin alınması gerekir.

Ni katkılı örnekler incelendiği zaman Ni iyonlarının +3 değerlikte olma durumu kristal yapı incelemelerinde detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu durumda Ni iyonları LS ve HS durumlarında var olabilmektedir. Co^{+3} iyonlarının Ni katkılanması ile birlikte manyetizasyonun ilk olarak kuvvetli bir şekilde arttığı ve daha sonra azalan bir trend gösterdiği görülmektedir. Bu durum düşük katkılı Ni iyonlarının LS durumundaki Co^{+3} iyonlarının spin geçişini tetiklediği ve HS durumuna geçişini sağladığı şekilde yorumlanmıştır. Daha sonra artan Ni konsantrasyonu ile etkin manyetik momentin azalması Ni^{+3} iyonlarınınLS durumunun yapı içerisinde hakim olması anlamına gelmektedir.

Son olarak katkı elementi olan Ru iyonları incelendiğinde daha önceki bölümlerde Ru elementinin +4 değerlik aldığı ve Tablo 4.9'da de görüldüğü gibi 4 değerlikli Ru iyonlarının LS ve HS durumlarının söz konusu olduğu görülmektedir. Yapı içerisine Ru katkılanması ile birlikte μB değeri x=0.5 değerine kadar artmış daha sonra azalan bir durum ortaya çıkmıştır. Bu durum aslında Ru iyonlarının LS durumunda yapı içerisinde oluştuğu ve Co^{+3} iyonlarının x=0.5 katkıya kadar LS durumundan HS durumuna geçişinin tetiklediği fakat belirli bir katkılamadan sonda toplam Co iyonlarının sayısının azalması ile birlikte μB değerinde artık LS durumundaki Ru iyonlarının etkili olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak katkılama elementi ile birlikte spin geçişlerinin olduğu sonucu elde edilen manyetik datalardan çıkartılmıştır. Fakat özellikle katkı iyonlarının ve saf malzemedeki Co iyonlarının gerçek değerliklerinin belirlenmesi ile bu durum daha net ortaya konulabilir. Bu amaçla örneklerin XPS analizlerinin alınması gerekmektedir.

Tablo 4.8. Üretilen örneklerin M-T eğrilerinin 200-300 K sıcaklık aralığında Curie-Weiss fit sonuçları

Örnek	**Cp**	**μ_{eff} (μ_B)**	**θ**
Saf malzeme	0.259183	1.44584	30.2529
Ru_0.25	0.974048	2.80291	9.87119
Ru_0.5	1.305038	3.24437	24.7783
Ru_0.75	1.059364	2.92308	118.775
Ru_1	0.977568	2.80797	148.052
Ni_0.25	1.97202	3.98817	117.215
Ni _0.5	0.538436	2.08394	156.913

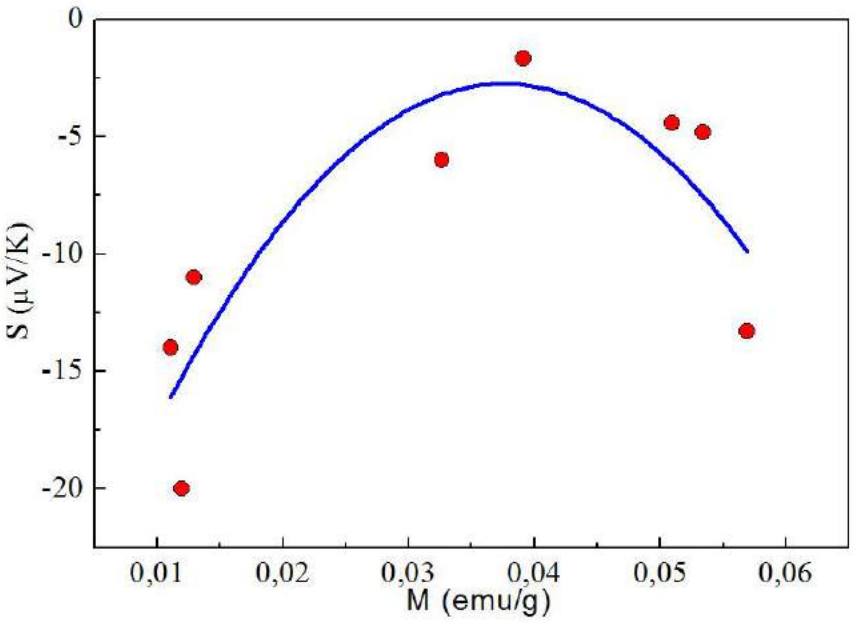
Ni _0.75	0.44657	1.89786	145.513
Ni _1	0.402254	1.80123	254,214
Mn_0.125	0.102738	0.910298	75.0675
Mn_0.25	0.273216	1.48447	18.4929
Mn _0.5	0.305462	1.56963	23.4199
Mn _0.75	0,410645	1,84325	30,6145
Mn _1	0.522858	2.05357	37.4503

Tablo 4.9. Saf ve katkı iyonlarının farklı valans değerine ve elektronik düzenlenmine bağlı olarak düşük spin (LS), ara spin (IS) ve yüksek spin (HS) durumlarında olası etkin manyetik moment değerleri

İyon	**LS**	**IS**	**HS**
Co^{+2}	1.732	-	3.873
Co^{+3}	0	-	2.449
Co^{+4}	1.732	3.464	5.477
Ni^{+2}	-	-	2.82
Ni^{+3}	1.73	-	3.87
Ni^{+4}	0	2.828	4.9
Mn^{+2}	1.73	3.87	5.91
Mn^{+3}	2.83	-	4.9
Mn^{+4}	-	-	3.87
Ru^{+3}	1.73	3.87	5.91
Ru^{+4}	2.82	-	4.9
Ru^{+5}	-	-	3.87

4.10. Thermoelektrik Özelliklerin Manyetik Özellikler ile Korelasyonunun İncelenmesi

Tablo 4.7'de verilen oda sıcaklığı seebeck katsayısı ve manyetizasyon değerlerinin değişimi Şekil 4.84'de verilmektedir. Görüldüğü gibi örneklerdeki manyetizasyon değeri direk olarak seebeck katsayısını değiştirmiştir. Yapılan fit işlemi sonucu a= -29.63, b=1431 ve c= 19046 olarak bulunmuştur. Bu durum göstermektedir ki $SrCoO_3$ örneklerine yapılan katkılamalar oda sıcaklığı manyetizasyon değerini değiştirdiği gibi aynı zamanda bu değişim direk olarak sebeck katsatsayısını da etkilemiştir. Şekil 4.84'deki fit denklemi incelendiğinde eğer S değerinin artırılması istenirse örneklerdeki oda sıcaklığı değişiminin de 0,06 değerinden daha üst seviyelere çekilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.84. Tablo 4.7'de elde edilen manyetizasyon ve S değerlerinin değişimi. Mavi çizgi $y=a+bx+cx^2$ denklemine göre fit edilen eğriyi göstermektedir.

Sonuç olarak görülmüştür ki $SrCoO_3$ malzemelerinde yapılan manyetik iyon katkılamalarının hem termoelektrik özelliklerde hem de manyetik özellikleri birbiri ile ilişkili olarak değişmektedir. Burada elde edilen sonuçların genelleştirilebilmesi için diğer oksit termoelektrik malzemelerden elde edilen sonuçların analiz edilerek genel bir yargıya ulaşılmasının mümkün olduğu bilgisine ulaşılabilir.

4.11. Üretilen Örneklerin Sensör Özelliklerinin Araştırılması

Proje kapsamında termoelektrik ve manyetik özellikleri detaylı bir şekilde araştırılan Mn, Ni, ve Ru katkılı $SrCoO_{3-x}$ örneklerde etkin manyetik moment değerinin Seebeck

katsayısı (S) değeri ile ilişkisi net bir şekilde ortaya konulmuştur. Bu durum, örneklerin termal güç değerinin ölçülmesi ve manyetik momentlerinin belirlenmesi amacı ile yada tersinir olarak etkin manyetik moment değerlerinin ölçülerek S değerlerinin belirlenmesinde kullanılabilir.

NMR sistemleri gibi hassas sistemlerde uygulanan manyetik alan ile birlikte incelenen örneklerdeki manyetizasyonun belirlenmesi üzerine bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu bağlamda yapılan çalışma ile birlikte örneklerdeki manyetizasyon değişiminin S değeri ile ilişkisi belirlenmiş ve güçlü bir korelasyon bulunmuştur. NMR cihazları gibi manyetik alan değişiminin belirlenmesinde termoelektrik malzemelerin kullanılabilceği düşüncesi, uygulanan manyetik alanın örnek üzerinde oluşacak voltaj değerini değiştirecek olması prensibi ile proje kapsamında üretilen malzemelerin kullanılması söz konusudur. Bu uygulamalar ile ilgili temel araştırmalarımız devam etmektedir fakat bu tür bir altyapımız olmadığı için çalışmaların ileriki aşamalara aktarılmasında zorluklar mevcuttur.

Ayrıca termoelektrik malzemelerin en temel özelliklerinden birisi olan sıcaklık sensörü olarak kullanılmaları durumu mevcuttur. Voltaj değerinin sıcaklığa bağlı olarak hızlı değiştiği malzemelerde sıcaklık sensörü olarak kullanılması durumu yüksektir. Özelliklle üretilen örneklerin S değerleri incelendiğinde Ni katkılı örneklerin ve yüksek Ru katkılı örneklerin sıcaklık sensörü olarak kullanılması mümkündür.

5. SONUÇ ve YORUM

TÜBİTAK 1002 proje destekleri kapsamında 115F273 nolu proje ile $SrCoO_3$ sisteminin termoelektrik performansı üzerine deneysel araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, $SrCo_{1-x}Re_xO_3$ (Re: Mn, Ru, Ni ; x=0, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) kompozisyonlu örneklerin üretimleri daha önce literatürde kapsamında yapılmamış olan modifiye edilmiş katıhal reaksiyon metodu ile üretilmiş ve yapısal, elektriksel, manyetik ve termal karakterizasyonları yapılmıştır.

Kobalt bazlı $SrCoO_3$ sisteminin üretimi için ilk aşamada sıcaklık değişimine bağlı faz oluşumlarını tespit etmek ve uygun ısıl işlem sıcaklığını belirlemek amacı ile sitokiyemetrik oranlarda $SrCO_3$ ve Co_3O_4 kimyasal tozlarının homojen karışımına DTA ve TG analizleri yapılmıştır. DTA analiz sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması sonucunda elde edilen veriler ışığında uygun ısıl işlem sıcaklığı 900 ^oC ile 1100^oC arasında olacağına karar verilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak faz oluşumlarını gözlemlemek amacı ile XRD ölçümleri yapılmıştır. XRD ölçümleri, 900-1100 ^oC arası değişen ısıl işlem sıcaklıkları, normal hava ve oksijen gazı ortamlarında 24-72 saat arası sistematik ısıl işlem gören örnekler üzerine yapılmıştır. Elde edilen XRD ölçüm sonuçları ışığında $SrCoO_3$ fazının oluşmadığı, bunun yerine $SrCoO_{3-x}$ ve $SrCoO_{2.5}$ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca DTA analizleri kapsamında yüksek sıcaklıklarda oluşan fazın tam olarak korunabilmesi ve bu fazın oda sıcaklığında elde edilmesi amacıyla bir diğer yöntem olarak “quenchleme” yani ani soğutma metodu kullanılmıştır. Özellikle 900-1100 ^oC sıcaklıklarında yapılan ani soğutma işlemleri sonucunda alınan XRD ölçümleri 900 ve 1000 ^oC’ de yapının $SrCoO_{2.5}$ fazından oluştuğu, 1100 ^oC’ de yapılan ani soğutma ile $Sr_2Co_2O_5$ fazının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Katıhal reaksiyon metodu ile $SrCoO_3$ fazının üretiminde oluşan ana faz $SrCoO_{2.5}$’ in oksijen miktarını arttırmak amacı H_2O_2 ve H_2O ile 0.3 gr malzemeye 5ml olacak şekilde ayrı ayrı sistematik öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemindeki temel amaç, tanecik boyutunu düşürerek yüzey alanını arttırmak ve oksijen difüzyonunun daha kolay bir şekilde olmasını sağlamaktır. Bu kapsamda 15 dakika ile 72 saat arası değişen öğütme işlemleri sonrasında yapılan XRD ölçümleri, H_2O_2 ile yapılan öğütmelerde 6 saat sonrası, H_2O ile yapılan öğütmelerde ise 12 saat sonrasında pik şiddetlerinde azalmalar ve genliklerinde genişlemeler olduğu görülmüştür. Bu sonuç, yapılan öğütme işlemleri ile tanecik boyutunun düşürüldüğü göstermiştir. Fakat bu sonuçlar, ball-mill yapılmamış normal üretim bir malzemenin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman $SrCoO_{2.5}$ fazından $SrCoO_3$ fazına doğru bir değişimin olmadığı görülmüştür.

Sistematik öğütme işlemleri sonucunda da $SrCoO_3$ fazının üretilememesinin ardından değişik bir yöntem olarak nan0-boyutlu elde edilen tozların çok yüksek basınç altında presleme yöntemine geçilmiştir. Bu yöntemde 1 cm çapındaki $SrCoO_{2.5}$ fazlı örneklere sırası ile 100, 200 ve 300 bar' lık basınç uygulanarak preslenmiştir. Pres işleminin ardından oksijen ortamında yapılan 24 saatlik ısıl işlemler sonucunda ana faz olan $SrCoO_{2.5}$ fazında oksijen miktarının arttırıldığı ve örnek içerisinde $SrCoO_{2.8}$, $SrCoO_x$ ve $SrCoO_3$ fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu üretim metodunda uygulanan basınç değişiminin etkiside belirgin bir şekilde saptanmış olup daha yüksek basınç altında daha fazla oksijen difüzyonu elde edildiği belirlenmiştir. Katıhal fiziğinde bilindiği gibi basınç değişimlerinin kristal yapı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bu kapsamda oda sıcaklığında, yüksek basınçlar altında preslenen hekzagonal diğer bir söylem ile sıkı paket kristal yapısında değişim sağlanmış ve ısıl işlem ile kübik kristal yapısına sahip $SrCoO_3$ fazı elde edilmiştir.

$SrCoO_3$ fazının elde edilmesi amacıyla yüksek basınçta yapılan pres sonrası ısıl işlem sıcaklığı 900 ^oC' den 1100 ^oC' ye çıkarılmıştır. Isıl işlem sıcaklığının arttırılması sonrasında yapılan XRD ölçümleri örnek içinde ana faz olarak $SrCoO_3$ fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Yüksek basınç altında preslenen örneklere ısıl işlem sonucu faz değişimin gözle görülür bir şekilde gerçekleştiği de yine proje kapsamında belirlenmiştir. $SrCoO_{2.5}$ fazının siyah renkli örneklerden oluştuğu ve $SrCoO_3$ fazının ise altın sarısı renginde olduğu görülmüştür. Elde edilen bu spektrometrik sonuç da literatür ile uyum sağlamıştır.

Katıhal reaksiyon metodu modifiye edilerek $SrCoO_3$ fazının üretim şartlarının tam olarak belirlenmesinin ardından Co yerine sistematik oranlarda Mn, Ni ve Ru katkılamaları yapılmıştır. İlk aşamada katkılama seviyesi olarak $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ x=0.25 ile başlanmıştır. Yapılan katkılama ve ısıl işlem sonrasında elde edilen X-ışınları kırınım desenine göre yapı içerisinde safsızlık fazlarının oluştuğu ve $SrCoO_3$ yapısının bozularak kararlı hal olan $SrCoO_{2.5}$ fazına dönüştüğü görülmüştür. Bu sonuç üzerine x=0.25' den daha düşük katkılama miktarı olan x=0.125 seviyesinde katkılama yapılmıştır. Bu seviyedeki katkılama sonucunda ise yine benzer şekilde ana faz olarak $SrCoO_{2.5}$ fazı elde edilmiştir. Mn katkılamalarında ana faz olarak $SrCoO_{2.5}$ elde edilmesinin en büyük nedeninin +2 ila +4 arası iyonik değerlik alan Co yerine +2 ila +7 arası iyonik değerlik alan Mn elementinin yapı içerisinde kararsızlık oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle oluşan kristal yapı kararlı bir yapıya geçmek amacıyla hekzagonal $SrCoO_{2.5}$ fazı olarak gerçekleşmektedir. Daha yüksek seviyelerde yapılan Mn katkılamalarında ise yapı içerisinde $SrMnO_3$ fazının oluştuğu belirlenmiştir. Mn-x=1 katkılamasında $SrMnO_3$ fazının yanında oluşan diğer safsızlık fazlarının, örneklerin oksijen temasının gerçekleşmediği kısımlardan kaynaklandığı belirlenmiştir.

Mn katkılamasından sonra yapılan bir diğer katkılama Nikel katkılaması ile gerçekleşmiştir. $SrCo_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0,25-1) kompozisyonlu örneklerin üretimi sonucunda elde edilen x-ışınları kırınım desenleri, Mn katkılamasına benzer şekilde faz değişimleri göstermiştir. Ni-x=0.25 seviyesinde yapılan katkılama sonucunda $SrCoO_3$ ana fazının kaybolarak $SrCoO_{2.52}$ fazının ana faz olduğu gözlemlenmiştir. Ni-x=0.25 den x=0.75 seviyesine kadar yapılan katkılama oranlarında ise $SrCoO_{2.52}$ fazının yanında $Sr_5Ni_3O_{11}$ fazı ile $Sr_2Ni_2O_5$ fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ni-x=0.25 ve 0.5 kompozisyonlarında $SrCoO_3$ fazının oluşmamasının en büyük etkisi, Ni ile Co arasındaki iyonik yarıçap farkından kaynaklanmaktadır. İyonik yarıçap olarak Ni iyonlarının daha küçük olması kristal yapı içinde bağ mesafelerinin değişimine ve bunun sonunca hekzagonal kristal yapısının oluşumuna sebep olmuştur. Ni-x=1 katkılamasında $SrNiO_3$ fazının yanında $Sr_2Ni_2O_5$ fazının elde edilmesi, Mn-x=1 katkılamasına benzer şekilde üretilen örneklerin oksijen temasının gerçekleşmediği kısımlardan kaynaklanmaktadır.

Proje kapsamında yapılacak olan üçüncü ve son katkılama Ru elementi ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda $SrCo_{1-x}Ru_xO_3$ x=0.25-1 örnekleri modifiye edilmiş katıhal reaksiyon metodu ile üretilmiştir. Ru-x=0.25-0.5 seviyelerinde yapılan katkılamalarda yapı içerisinde safsızlık fazının oluşmadığı ve $SrCoO_{2.52}$ fazının oluşarak bu ana fazın korunduğu gözlemlenmiştir. Ru-x=0.75-1 katkılaması ile SrRuO3 fazının kararlı bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir.Ru-x=0.75 seviyesinde yapılan katkılamada, Co varlığının bulunmasına rağmen $SrRuO_3$ fazının kararlı bir şekilde oluşumu Ru elementinin +3 ve +4 değerliklerinde sahip olduğu Co elementine göre daha büyük iyonik yarıçap değerlerinden kaynaklanmaktadır. $SrCoO_{2.5}$ yapısı içine giren Ru iyonları iyonik yarıçaplarının büyüklüğü nedeniyle hekzagonal yapıda genişleme ve bozunmaya yol açtığı görülmüştür. Bu nedenle Ru-x=0.75 katkılamasına kadar ortorombik kristal yapısına geçiş devam etmiştir. $SrCoO_{2.52}$ hekzagonal kristal yapısı içinde Ru katkılaması ile meydana gelen değişim, x-ışını kırınım desenlerinden çok iyi bir şekilde gözlenebilmektedir. Ru elementinin Co elementine göre +3 ve +4 değerliklerde daha büyük iyonik yarıçapa sahip olması ve daha ağır olması XRD piklerinde kaymalara neden olmuştur. Özellikle Ru-x=0.25 ve 0.5 katkılamalarında $SrCoO_{2.52}$ hekzagonal fazı dışında ana fazı bastıracak bir safzısızlık görülmemiş olması hekzagonal yapı içerisinde Co^{+3}iyonları yerine Ru^{+3} iyonlarının geçtiğini göstermiştir. Bu katkılama seviyelerinde Ru miktarı ile hekzagonal hücre hacminde artış beklenirken azalma görülmesi ise hekzagonal yapının ortorombik yapıya dönüşmesinden yani Co iyonları yerine geçen Ru iyonlarının +3 değerlikten +4 değerlik alarak $SrRuO_3$ fazını oluşturmasından kaynaklanmıştır.

Proje kapsamında üretilen örneklerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla SEM-EDX analizleri yapılmıştır. SEM farklı büyütme seviyeleri altında çekilen fotoğrafları

incelediğimiz zaman, $SrCoO_3$ fazlı örnekler ile $SrCoO_{2.5}$ fazlı örnekler arasında tanecikli yapı bakımından büyük farklılıklar gözlemlenmiştir. $SrCoO_3$ fazlı örnekler tanecik yapı bakımından daha büyük tanecikli ve birbirleri ile korelasyonu bir halde oluşmuş iken $SrCoO_{2.5}$ fazlı örneklerde tanecikli yapının düzensiz bir şekilde ve daha küçük boyutlarda oluştuğu gözlemlenmiştir. Tanecikli yapının düzenli ve korelasyonlu olması iletim bandında bulunan serbest elektronların saçılmasının azalması anlamına gelmektedir. Bu durum $SrCoO_3$ malzemesinin elektriksel iletkenlik açısından $SrCoO_{2.5}$ fazlı örneklere göre daha iyi bir iletken yapıda olacağını göstermektedir. $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ başlangıç kompozisyonlu örneklerin SEM analizlerinde ise $SrCoO_{2.5}$ fazına benzer şekilde tanecikli yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Artan Mn katkılamasına bağlı olarak oluşan taneciklerin boyutlarında büyümeler tespit edilmiştir. Benzer şekilde Ni katkılaması ile tanecik boyutu, artan katkılama miktarı ile artış göstermiş ve tanecikler arasındaki korelasyon daha da artmıştır. Ru katkılı üretilen örneklerde ise durum tam tersine dönmüştür. Hem tanecikli yapıda değişim hemde artan katkılama miktarı ile tanecik boyutlarında düşüşler meydana gelmiştir. Morfolojik özelliklerin incelenmesinde ikinci aşama olarak yapılan EDX analizleri, atomik ağırlık ve yüzde olarak elde edilen fazlarla uyum içerisinde olduğu ve elemental olarak herhangi bir safsızlık elementine rastlanmamıştır.

Proje kapsamında yapısal karakterizasyon işlemlerinin ardından elektriksel karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak $SrCoO_3$ ile oksijen miktarı daha düşük olan $SrCoO_{3-x}$ ve $SrCoO_{2.5}$ fazlı örneklerin elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde (T<300K) yapılan ilk ölçümler sonucunda $SrCoO_3$ fazlı örneklerin literatüre uygun olarak metalik elektriksel iletkenlik davranışı sergilediği görülmüştür. Yine literatüre uygun bir şekilde elektriksel direncinin 50 K sıcaklığı civarından 1.8 mΩ.m seviyesine düştüğü görülmüştür. Oksijen miktarı 3' ten az olduğu durumda ise özdirencin artmaya başladığı, metalik davranışın kaybolduğu ve yarıiletken özellik sergilendiği görülmüştür. Özellikle $SrCoO_{3-x}$ örneklerinde özdirenç 1Ω.m seviyesine çıkarken, $SrCoO_{2.5}$ fazında bu değer ($SrCoO2_{.5}$ özdirenç değeri ortalama) seviyesine ulaşmıştır. Bu fazlar arasındaki ortaya çıkan elektriksel iletkenlik farkı, morfolojik olarak SEM incelemeleri ile desteklenmektedir. Daha küçük tanecikli yapı ve tanecikler arası korelasyonun olmaması elektriksel direncin artmasına sebebiyet vermiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde (T>300K) yapılan özdirenç ölçümleri sonuçlarında $SrCoO_3$ örneklerinin metalik özellik sergilediği, yaklaşık 410 ve 570K sıcaklıklarında iki tür spin geçişi sergilediği görülmüştür. Yüksek sıcaklık bölgesinde elde edilen özdirenç değerleri yine literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. $SrCoO_3$ örnekleri metalik davranışlarını düşük özdirenç seviyesi ile devam ettirirken $SrCoO_{3-x}$ ve $SrCoO_{2.5}$ fazlı örnekler yarıiletken davranış sergilemişlerdir. Bu durum özellikle 500K sıcaklığından itibaren $SrCoO_{3-x}$ örneklerinin özdirencinde meydana gelen

düşüşün elektriksel iletkenlik ile termoelektrik etki arasındaki ters orantı sebebi ile termoelektrik etki açısından çok iyi bir durum olarak yorumlanmıştır.

T<300K sıcaklık bölgesi için Mn katkılı örneklerin elektriksel davranışları, katkılama ile ortaya çıkan $SrCoO_{2.5}$ fazı ve diğer safsızlık fazlarından etkilenmiştir.Bu örneklerin özdirençleri MΩ.m seviyelerine kadar çıkmıştır. Oda sıcaklığı ve oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda yalıtkan özellik sergileyen bu örneklerin elektriksel iletkenlikleri 270 K sıcaklığına kadar düzgün bir şekilde ölçülebilmiştir. Bu sıcaklık seviyesinden daha düşük sıcaklıklarda direnç seviyesi ölçüm sisteminin kapasitesini aştığı için düzgün bir şekilde ölçülememiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde yüksek özdirenç değerlerine sahip olan Mn katkılı örneklerin yüksek sıcaklık bölgesindeki elektriksel iletkenlik davranışları yine yarıiletken özellik göstermiştir. Oda sıcaklığında MΩ.m seviyesinde olan özdirenç değerlerinin sıcaklık ile birlikte düşüşe geçtiği görülürken Mn-x=0.125-0.75 örneklerinde 1000 K sıcaklığında bu değerin kΩ.m seviyelerine düştüğü görülmüştür. Termoelektrik etki açısından çok yüksek olarak değerlendirilebilecek bu özdirenç değerlerinin yapı içindeki baskın $SrCoO_{2.5}$ ve diğer safsızlık fazlarından kaynaklandığı öngörülmüştür. Mn-x=1 katkılamasında ise yapı tamamen faz değişimi gösterdiği için diğer Mn katkılı örneklere göre daha düşük özdirenç değerleri sergilemiştir. Mn-x=1 katkılaması için oda sıcaklığı özdirenç değeri MΩ.m seviyesinde iken bu değer 1000K sıcaklığında Ω.m seviyelerine düştüğü görülmüştür.

Nikel katkılı örneklerin T<300K sıcaklık bölgesinde elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları yine Mn ile benzer şekilde davranış sergilemiştir. Yapılan katkılamalar sonucu ortaya çıkan $SrCoO_{2.5}$ ve diğer safsızlık fazları direnç artışına sebep olmuştur. Oda sıcaklığında Ni-x=0.25 ve 0.5 katkılamalarının özdirenç değerinin kΩ.m seviyelerinde olmasına karşın sıcaklığın azalması ile birlikte bu değerler MΩ.m seviyelerine çıkmıştır. Ni-x=0.25 ve 0.5 katkılamalarının özdirenç ölçümleri 100K sıcaklığına kadar düzgün bir şekilde alınabilmiştir. Ni-x=0.75 katkılaması, örneknin özdirencini oda sıcaklığında MΩ.m seviyelerine çıkartırken, bu örneknin özdirenç ölçümü ancak 220K sıcaklığına kadar düzgün bir şekilde yapılabilmiştir. Ni-x=1 katkılaması, oda sıcaklığında çok yüksek özdirenç değerine sahip olduğu için elektriksel iletkenliği ölçülememiştir.Ni katkılı örneklerin yüksek sıcaklık bölgesindeki özdirenç ölçüm sonuçları, düşük sıcaklık ölçüm sonuçlarına benzer şekilde yarı iletken özellik sergilediklerini göstermektedir. Özellikle düşük seviye katkılama olan Ni-x=0.25,0.5 ve 0.75 katkılamalarının 1000K sıcaklığındaki özdirenç değerleri Ω.m seviyesine düşerken, daha öncesinde yüksek direnç sebebiyle ölçüm yapılamayan x=1 katkılamasının 1000K sıcaklığında ki özdirenç değeri kΩ.m olarak ölçülmüştür. $SrCoO_3$ fazlı örneklerde ortaya çıkan spin geçişlerinin Ni katkılı örneklerde görülmemesi yine $SrCoO_{2.5}$ ana faz ve diğer safsızlık fazlarından kaynaklanmıştır.

Rutenyum katkılı örneklerin T<300K bölgesindeki elektriksel iletkenlik davranışları Ru katkılama seviyesine göre değişkenlik göstermiştir. Özellikle Ru-x=0.25 ve 0.5katkılamalrında ana fazın $SrCoO_{2.5}$ olması, örneklerin artan direnç trendi ile yarı iletken özellik göstermesine neden olmuştur. Ru-x=0.75 ve 1 katkılamalarında ise bu durum ana fazın $SrRuO_3$ olması ile tamamen değişmiştir. Özellikle Ru-x=0.75 ve 1 katkılamasında özdirencin metalik özellik göstermesi ve değerlerin mΩ.m seviyelerinde olması termoelektrik özellikler bakımında büyük öneme sahiptir. Ru katkılı örneklerin düşük sıcaklık bölgesindeki elektriksel davranışları yüksek sıcaklık bölgesinde de devam etmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde artan katkılma ile birlikte özdirenç seviyelerinde meydana gelen düşüş yapı içerisinde oluşan ana faz $SrCoO_{2.5}$ fazının etkinliğini kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle 500K sıcaklığından itibaren x=0.5, 0.75 ve 1 örneklerinin özdirençlerinin mΩ.m seviyesinde olması ana faz olarak $SrRuO_3$ fazının baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklık bölgesinde termoelektrik özellikler bakımından bu sonuçlar umut vaat edicidir.

Proje kapsamında üretilen tüm örneklerin termoelektrik ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde sıcaklık değişimine bağlı olarak Seebeck katsayısı ölçümü ve termal iletkenlik katsayısı ölçümleri yapılmış, sonrasında termoelektrik güç faktörü ve ZT katsayısı hesaplanarak örneklerin termoelektrik performansı belirlenmiştir. İlk olarak katkılama farklı oksijen miktarına sahip olan $SrCoO_{2.5}$, $SrCoO_{3-x}$ve $SrCoO_3$ örneklerinin Seebeck katsayıları ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda $SrCoO_{2.5}$ ve $SrCoO_{3-x}$örneklerinin düşük sıcaklık bölgesinde (T<300) pozitif Seebeck katsayısına sahip olduğu görülmüştür. Bunun diğer bir anlamı bu örneklerin taşıyıcı yoğunluğu bakımından Hole yani p-tipi özellik sergilediğini göstermektedir. $SrCoO_3$ örneklerinin Seebeck katsayısı değeri -30 ile -10 μV/K aralığında değişmekte olup elektron yoğunluğu bakımından taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklık bölgesinde (T>300) yapılan ölçüm sonuçları ise 300K-500K aralığında Seebeck katsayısının 400K sıcaklığına kadar azaldığı, sonrasında 500K sıcaklığına kadar arttığı görülmüştür. Bu artış sonucu yaklaşık -40μV/K seviyesine ulaşan Seebeck katsayısı değeri, 500-1000K sıcaklık aralığında lineer bir düşüş trendi sergileyerek 700 K' den itibaren pozitif değere geçmiştir. 500 K den itibaren yaşanan bu düşüş, taşıyıcı konsantrasyonu değişiminden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte artan elektron-elektron, elektron-fonon ve safsızlık-elektron etkileşimleri iletimin elektronlar yerine holler ile yapılmasına sebep olmuştur. Özellikle yüksek sıcaklıkta ortaya artan fonon etkileşimleri, Seebeck katsayısının pozitif olmasında etkili olmuştur.

Ni katkılı örneklerin Seebeck katsayısı ölçümlerinde ana faz $SrCoO_3$' ün benzer etkileri görülmüştür. Yüksek direnç nedeniyle tutarlı bir ölçümün yapılamadığı Ni-x=1 katkılaması haricinde diğer Ni katkılı örnekler 5-800K sıcaklık aralığı boyunca negatif

Seebeck katsayısı trendi sergilemiştir. Özellikle artan Ni katkılaması, düşen sıcaklık ile birlikte etkisini Seebek katsayısında düşüş olarak göstermiştir. Bunun en büyük etkeni, düşen sıcaklık ile birlikte hole konsantrasyonunda meydana gelen artıştır. Bu durum aynı zamanda elektriksel iletkenlik ölçümleri ile de desteklenmektedir.Yüksek sıcaklık bölgesinde (T>300) özellikle ~320K sıcaklığından itibaren Ni-x=0.25 ve 0.5 katkılamalarında Seebeck katsayısında düşüş, x=0.75 katkılamasında ise artış gözlenmiştir. Bu durum x=0.25 ila x=0.5 katkılamalarında yapıdaki elektron konsantrasyonun arttığı, x=0.75 katkılamasında ise hole konsatrasyonun artarak elektron konsantrasyonunda düşüşe sebep olduğu görülmüştür. Bu durumun x=0.5 katkılamasından itibaren artan safsızlık fazlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her ne kadar yüksek termoelektrik performans için yüksek Seebeck katsayısı istenilsede Ni-x=0.75 katkılaması ile 700 K civarı elde edilen -75μV/K lik Seebeck katsayısı değeri bir termoelektrik malzeme için ideal sayılabilir.

Ru katkılı örneklerin Seebeck katsayısı ölçüm sonuçları, düşük sıcaklık bölgesinde (T<300K) Seebeck katsayısının çok düşük olduğunu göstermiştir. Ru-x=0.25-0.75 katkılamalarının oda sıcaklığında Seebeck katsayısı ölçüm sonuçları, -3 ila -5μV/K arası değişmesi, termoelektrik performans açısından çok kötü bir durum olarak görülmektedir. Her ne kadar Ru-x=1 katkılamasında bu değer yaklaşık -16μV/K olsa da bu değer de yine bir termoelektrik malzeme için çok düşük bir değerdir. Yüksek sıcaklık bölgesinde alınan ölçüm sonuçları ise 720K sıcaklığında Ru-x=0.5 katkılaması ile en yüksek -28 μV/K değerine ulaşılmıştır. Elde edilen bu değer üzerinde en büyük etkenin safsızlık fazlarından kaynaklandığı görülmektedir. Ru-x=0.25 değerinden itibaren x=0.75 değerine kadar Seebeck katsayısı sıcaklık ile birlikte artmış fakat bu durum x=1 örneklerinde gerçekleşmemiştir. Bunun en büyük nedeni ise safsızlık-elektron etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Mn katkılı örneklerin Seebeck katsayısı ölçümleri yüksek dirençlerden dolayı yapılamamıştır.

Termoelektrik performansın belirlenmesinde gerekli olan son parametre termal iletkenlik katsayısı ölçümleri ilk olarak $SrCoO_3$ ve $SrCoO_{2.5}$ fazları için yapılmıştır. $SrCoO_3$ fazının düşük sıcaklık bölgesinde 300-100K sıcaklık aralığında termal iletkenlik katsayısının 1.35 W/mK ile 1.5W/mKarasında değiştiği, 25K sıcaklığında ise bu değerin 1W/mK kadar düştüğü görülmüştür. Elektriksel iletkenlik bakımından metalik özelliğe sahip olan $SrCoO_3$ örneklerinin, bir metale göre bu kadar düşük termal iletkenlik katsayısı sergilemesi termoelektrik performans açısından büyük önem arz etmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise $SrCoO_3$ örneklerinin termal iletkenlik katsayısın 300-400K sıcaklık aralığında düşüş göstermiş, 0.7 W/mK düzeyine düşen termal iletkenlik katsayısı 800K civarında yaklaşık 1W/mK seviyesine çıkmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde elde edilen bu değerler de yine bir termoelektrik malzeme için çok iyi değerler olarak yorumlanabilir. $SrCoO_{2.5}$ fazı için yapılan

termal iletkenlik katsayısı ölçüm sonuçları 25-800K sıcaklık aralığında yaklaşık 0,1 W/mK değerinde termal iletkenlik katsayısına sahip olduğunu göstermiştir. $SrCoO_{2.5}$ fazının bu kadar düşük seviyede termal iletkenlik katsayısına sahip olması, elektriksel iletkenlik ölçümleri ilede desteklenmektedir. $SrCoO_{2.5}$ fazının sahip olduğu yüksek direnç, diğer bir anlamla taşıyıcı konsantrasyonunun düşük olduğu anlamına gelmektedir. Bu kapsamda taşıyıcı konsantrasyonun düşüklüğü, etkisini düşük elektriksel iletkenlik olarak ve düşük termal iletkenlik katsayısı olarak göstermektedir.

Mn katkılı örneklerin termal iletkenlik katsayısı ölçümleri, katkılama ile birlikte düşüş göstermiştir. Mn-x=0.125 ile 1 katkılamalarının 25-500K sıcaklık aralığında ortalama 2.5W/mKcivarı termaliletkenlik katsayısına sahip olmaları termoelektriksel açıdan büyük önem arz etmektedir. 500-800K sıcaklık aralığında ise bu değerin 5 W/mK değerine çıkması termal iletkenlikte fononların daha etkin bir rol oynadığını göstermektedir.

Ni katkılı örneklerde 25-500K sıcaklık aralığında termal iletkenlik katsayılarında çok fazla bir artışın gerçekleşmediği görülüştür. Ayrıca yapılan Nikatkılamaları ile birlikte $SrCoO_3$ fazına göre termal iletkenlik katsayılarında düşüş, $SrCoO_{2.5}$ fazına göre termal iletkenlikte artış meydana geldiği görülmüştür. Ni-x=0.25 ve 0.5 katkılama seviyelerinde ortalama 1W/mK termal iletkenlik katsayısı elde edilirken, x=0.75 ve x=1 katkılamalarında bu değer artış göstermiştir. XRD ölçümleri göz önünde bulundurulduğu zaman, yapılan x=0.25 ve 0.5 seviyelerindeki Nikatkılamaları ile yapıdaki ana fazın baskın olarak $SrCoO_{2.5}$ olması, $SrCoO_{2.5}$ fazına göre elektriksel dirençte düşüş yani taşıyıcı konsantrasyonunda artışa sebep olduğu görülmektedir. Ni-x=0.75 ve 1 düzeylerinde katkılamalarda yapının tamamen farklı bir faza dönüşmesi sonucunda ise termal iletkenlik katsayılarının arttığı görülmüştür.

Rutenyum katkılı örneklerin termal iletkenlik katsayısı ölçüm sonuçları, Ru-x=0.25 ve 0.5 katkılamalarında 100-500K sıcaklık aralığında ortalama 0.8 W/mK değerinde termal iletkenlik katsayısına sahip olduğu görülmüştür. 500-800 K sıcaklık aralığında bu değer 1.5 W/mK değerine kadar artmıştır. Meydana gelen bu artış, artan sıcaklık ile birlikte fonon titreşimlerinin termal iletkenliğe katkısından kaynaklanmıştır. Ru-x=0.75 ve 1 katkılamasına sahip örneklerin, yapı içerisindeki ana fazın $SrRuO_3$ olmasından dolayı ayrı incelenmesi gerekmektedir. Ru-x=0.75 ve 1 katkılamalarında ana fazın $SrRuO_3$ olması, x=0.75 katkılamasında x=0.25 ve 0.5 ile benzer özellik gösterirken, x=1 fazında termal iletkenlik katsayısı 2 katına kadar çıkmıştır. 100-500 K sıcaklık aralığında termal iletkenlik katsayısının ortalama 1.6 W/mK civarında olması ve daha düşük katkılama seviyelerine göre daha yüksek termal iletkenlik katsayısı elde edilmesi, elektriksel direnç ölçümleri ile de desteklenmektedir. x=1 katkılamasında dirençte meydana gelen düşüş, taşıyıcı konsantrasyonunun arttığını göstermiştir. Bu sonuç etkisini termal iletkenlik katsayısında da göstermiştir.500-800K

sıcaklık aralığında artan sıcaklık ile doğru orantılı artan termal iletkenki katsayısı 800K' de 3.2 W/mK değerine ulaşması termoelektrik performans açısında makul bir değer olarak kabul edilebilmektedir.

Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve termal iletkenlik katsayılarının ölçülmesinin ardından termoelektrik performansı belirleyen ZT katsayısının hesaplaması yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda $SrCoO_3$ fazlı örneklerin en yüksek Seebeck katsayısı değerine $1x10^{-3}$ ile yaklaşık 500 K sıcaklığında ulaşıldığı görülmüştür. ZT katsayısının çok düşük olmasının en büyük etkeni Seebeck katsayısının düşük olmasından kaynaklanmıştır. Bu sonucun bulk malzeme olarak $SrCoO_3$ fazının teknolojik uygulamalar için uygun olmadığını göstermiştir. Yapılan Mn katılamalarındaise ZT katsayısı 10^{-8} seviyelerine kadar gerilemiştir. Bunun en temel nedeni ise oluşan safsızlık fazlarının elektriksel iletkenlik çok büyük miktarda artışa neden olmasından kaynaklanmıştır. Nikel katkılı örnekler de yine benzer şekilde çok düşük ZT katsayısına değerleri göstermiştir. Nikel katkılamalarında elde edilen en yüksek değerin x=0.75 katkılaması ile 750K sıcaklığında 10^{-5} seviyelerine çıktığı görülmüştür.

ZT katsayısı ölçümleri, Rutenyum katkılı örneklerde diğer katkılamalara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Özellikle oda sıcaklığında $SrRuO_3$ örneklerinin 10^{-2} seviyesinde ZT katsayısına sahip olması, Ru-x=0.75 katkılamasında 725K civarında yine 10^{-2} seviyelerine ulaşması termoelektrik performans açısından umut vaat edici olmuştur.

Saf $SrCoO_3$ örneklerinin ZT katsayısı ile Rutenyum katkılı örneklerin ZT katsayısı karşılaştırıldığı zaman 500K sıcaklığında Ru-x=0.75 ve 1 katkılamalarının yaklaşık 10 kat daha yüksek performans sergilediği görülmüştür.

Sonuç olarak, dünya literatüründe ilk defa katıhal reaksiyon metodu modifiye edilerek hacimsel olarak $SrCoO_3$ sistemi, bulk malzeme olarak çok düşük termoelektrik performans sergilemiştir. Yapılan literatür çalışmaları kapsamında bulk malzemelerin düşük termoelektrik performans sergilediği görülürken, özellikle bu sisteme Ru katkılanması ile (x=0.75 ve 1)k atkılamaları ile elde edilen performans artışı da umut vaat edici bir gelişme olmuştur. Bu gelişme, ileriki dönem çalışmalarında ince film ya da micro yapılı malzemelerin sentezlenerek teknolojiye uygun sistemlerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca Ru katkılı örneklerden ince film gibi yüksek ZT katsayısına sahip formda üretilmesi ile patent alınması hedeflenmektedir.

Proje kapsamında manyetik özelliklerin termoelektrik özellikler ile ilişkilendirilmesi hedeflenmiş ve katkı miktarına bağlı olarak manyetizasyon değerlerinin Seebeck katsayısı ile ilişkisi araştırılmış ve aralarında bir bağıntının olduğu gözlenmiştir. Bu elde edilen sonucun

genelleştirilebilmesi için özellikle manyetik iyon içeren oksit bazlı termoelektrik mazlemeler incelenmesi projenin sonlandırılmasından sonra devam edecek çalışmalardandır.

Proje kapsamında yüksek sıcaklık manyetizasyon özelliklerinin de incelenmesi hedeflenmiştir fakat İnönü Üniversitesi İBTAM'da bulunan PPMS sisteminin yüksek sıcaklık atacmanında ortaya çıkan ciddi bir problem ve bu problemin çözülememesinden dolayı bu özellikler incelenememiş olsada manyetizasyon değerlerinin termoelektrik özellikler ile ilişkisinin belirlenmiş olması projenin sonuçları açısından büyük bit önem arz etmemektedir.

Ayrıca proje bilindiği gibi oksijene duyarlı malzemelerin en önemli özelliklerinden birisi de oksijen sensörü olarak kulanılabilmeleridir. Yapılan çalışmada görülmştür ki oksijen miktarı elektriksel, manyetik ve termoelektrik özellikleri ciddi oranda değiştirebilmektedir. Projenin bitiminden sonraki yapılacak çalışmalardan biri de $SrCoO_{3-n}$ malzemesinin sensör özeliiklerinin belirlenmesi olarak öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Aguadero, A., Perez-Coll, D., Alonso, J.A., Skinner, S.J., Kilner, J. 2012. " A new family of Mo-doped $SrCoO_{3-\delta}$ perovskites for application in reversible solid state electrochemical cells". Chemistry of Materials, 24, 2655-2663.

Ammar, Y., Joyce, S., Norman, R., Wang, Y., Roskilly, A.P. 2012. "Low grade thermal energy sources and uses from the process industry in the UK". Applied Energy, 89, 3–20

Balamurugan, S., Takayama-Muromachi, E. 2006. "Structural and magnetic properties of high-pressure/high-temperature synthesized (Sr1-xRx)CoO3 (R=Y and Ho) perovskites". Jornal of Solid State Chem., 179, 2231-2236.

Barnard R. D. 1972. Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor & Francis.

Baszczuk, A., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Chmaissem, O., Avdeev, M. 2012. "Structural and physical properties of Re subtituted B-site ordered and disordered SrCo1-xRexO3-z (x=0.1, 0.25, 0.5)". Journal of Solid State Chem., 186, 240-246.

Caillat, T., Borshchevsky, A., Fleurial, J.P. 1995. "Preparation and thermoelectric properties of p- and n-type CoSb3". ICT, 316, 58-61.

De la Calle C., Alonso, J. A., Fernandez-Dıaz, M. T. 2008. "Polymorphism of Ba1–xSrxCoO3–δ (0≤x≤1) Perovskites:A Thermal and Structural Study by Neutron Diffraction" Z. Naturforsch., 63b, 647 – 654.

Demirel, S., Altin, E., Oz, E., Altin, S., Bayri, A. 2015. "An enhancement ZT and spin state transition of Ca3Co4O9 with Pb doping". Journal of Alloys and Compounds, 627, 430–437.

Demirel, S., Altın, S., Aksan, M. A. 2012. "Low temperature electrical and thermal transport properties of the Ca(3-x)Sb(x)Co4O9 system". J Mater Science: Mater Electron, 23, 2251-2256.

Di Salvo, F. J. 1999. "Thermoelectric Cooling and Power Generation". Science, 285, 703-706.

Grenier, J.C., Ghodbane, S., Demazeau, G., Pouchard, M., Hagenmuller, P. 1979. Mater.

Res. Bull. 14 (1979) 831.

Hicks, L.D., Dresselhaus M.S. 1993. "Thermoelectric merit factor of a one-dimensional conductor". Physical Review B, 47(24), 16631-16634.

Hicks, L.D., Dresselhaus, M.S. 1993. "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric merit factor". Physical Review B, 47, 19, 12727-12731.

Hoffmann, M., Borisov, V. S., Ostanin, S.,Mertig, I., Hergert,W., Ernst, A. "Magnetic properties of defect-free and oxygen-deficient cubic SrCoO3−δ, PACS numbers: 61.72.jd, 71.15.Mb, 71.70.Gm, 75.47.Lx

Istomin, Ya.S., Grins, J., Svensson, G., Drozhzhin, O. A., Kozhevnikov, V. L., Antipov, E. V., Attfield, J. P. 2003. "Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide Sr0.7Y0.3CoO2.62". Chem. Mater,15, 4012-4020.

Jeen, H. Choi, W. S., Biegalski, M. D., Folkman, C. M., Tung, I-C., Fong, D. D., Freeland, J. W., Shin, D., Ohta, H., Chisholm, M. F., Lee, H. N. 2013. "Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized SrCoOx oxygen sponge". Nature Materials, 12, 1057-1063.

Jeffrey, G., Toberer, E. S. 2008. “Complex Thermoelectric Materials”, Nature Publishing Group.

Kittel, C. 1996. Introduction to Solid State Physics. 7th ed.; John Wiley & Sons Inc.: NewYork.

Klein, L., Dodge, J. S., Ahn, C. H., Snyder, G. J., Geballe, T. H., Beasley, M. R., Kapitulnik, A. 1996. "Anomalous Spin Scattering Effects in the badly Metallic itinerant Ferromagnet SrRuO3". Physical Rewiew Letters, 77, 2774.

Leigny, H., Grebille, D., Prez, O., Masset, A.C., Hervieu, M., Raveau, B. 2000. "A five-dimensional structural investigation of the misfit layer compound [Bi0.87SrO2](2)[CoO2](1.82)". Acta. Crystallogr. B 56, 173-182.

Lenov, W., Chunarev, En. 1980. "Properties of alloys the Bi2Te3-Sb3Te3-GeTe-PbTe system". Inorganic materials, 16, 12, 1457-1459

Long, Y., Kaneko, Y., Ishiwata, S., Taguchi, Y., Tokura, Y. 2011. "Synthesis of cubic SrCoO 3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties". Journal of Physics: Condensed Matter, 23, 24

Masset, A.C., Michel, C., Maignan, A., Toulenonde, O., Studer, F., Raveau, B., Hejtmanek, J. 2000. "Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca3Co4O9". Phys. Rev. B 62, 166-175.

Matsuno J., Ogawa N., Yasuda K., Kagawa F., Koshibae W., Nagaosa N., Tokura Y. and Kawasaki M. 2016. “Interface-driven topological Hall effect in SrRuO3-SrIrO3 bilayer” Science Advances 2, 7, e1600304.

Mikami, M., Funahashi, R. 2005. "The Effect of Element Substitution on High-temperature Thermoelectric Properties of Ca3Co2O6 Compounds". Journal of Solid State Chemistry, 178, 1670–1674.

Miyazaki, Y. 2004. "Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides". Solid-State Ionics 172, 463.

Munoz, A., de la Calle, C., Alonso, J.A., Botta, P.M., Pardo, V., Baldomir, D., Rivas, J. 2008. “Crystallographic and magnetic structure of $SrCoO_{2.5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations”. Physical Review B, 78, 054404, 1-8.

Nemudry, A., Rudolf, P., Schollhorn, R. 1996. "Topotactic Electrochemical Redox Reactions of the Defect Perovskite SrCoO2.5+x". Chem. Mater., 8, 2232-2238.

Nolas, G.S., Slack, G.A., Cohn, J.L., Schujman, S.B. 1998. "The next generation of thermoelectric materials". XVI. ICT 98 P. 294-297.

Northwestern,
http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/graphics/thermoelectrics/science-9a.gif. Son erişim tarihi 5 Ağustos 2016

Peltier, J. C. A. 1834. "Nouvelles experiences sur la caloricit des courants electrique". Ann. Chem. Phys., 56, 371.

Pollock, D. D. 1985. Thermoelectricity Theory, Thermometry, Tool; ASTM Publications: Philadelphia, PA.

Ramanujachary, K. V.; Greenblatt, M. J. 1993. "Synthesis and Characterization of a New Modification of the Quasi-Low-Dimensional Compound KMo 4O 6".Solid State Chem., 102, 69-78.

Reynolds, T. K. , Bales, J. G. , Kelley, R. F., DiSalvo, F. J., 2002. In Chemistry, Physics, and

Materials Science of Thermoelectric Materials, Beyond Bismuth Telluride (Eds.: M.G. Kanatzidis, S. D. Mahanti, T. P. Hogan), Kluwer Academic/Plenum Publishers, Traverse City, MI.

Sales, B. C. 2002. "Smaller is Cooler", Science, 295, 1248-1249

Satake, A., Tanaka, H., Ohkawa, T., Fujii, T., Terasaki, I. 2004. "Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by harman method". J. Appl. Phys. 96, 931-933.

Seebeck, T. J. 1821. Ueber den magnetismus der galvenische kette. Abh. K. Akad. Wiss. Berlin, 289.

Slack, G.A., Tsoukala, V.G. 1994. "Some properties of semiconducting IrSb3". Journal of Applied Physics, 76(3), 1665-1671

Snow, G.S. 1981. "Aging Phenomena in a Phossporus-Doped Si-Ge Thermoelectric Alloy". American Ceramic Society Bulletin, 60, 9, 931

Snyder, G. J., Ursell, T. S. 2003. "Thermoelectric Efficiency and Compatibility". Phys. Rev. Lett. 91, 148301.

Subhash, L. Shind´e, Jitendra, Goela, S.2006. High Thermal Conductivity Materials. Springer Science Business Media, Inc.

Subramanian, M.A. 2008. Thermoelectrics, Structural Families of Functional Inorganic Materials, Materials 286G,

Sullivan, E., Hadermann, J., Greaves, C. 2011. "Crystallographic and magnetic characterisation of the brownmillerite Sr2Co2O5". Journal of Solid State Chem., 184, 649-654.

Takeda, T., Yamaguchi, Y., Watanabe, H. 1972. " Magnetic structure of $SrCoO_{2.5}$". Journal of Physical Society of Japan, 33, 970-972.

Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K. 1997. "Large Thermoelectric Power in NaCo2O4 Single Crystals". Phys. Rev. B, 56, 20.

Thermoelectric Cooling Module Application Note: Magaland Technology, Inc

Thermoelectric Modules Guide: Ferrotech, Inc.

Thomson, W. 1852. "On a mechanical theory of thermo-electric currents". Philos. Mag., 3, 529.

Tritt, T. M., Boettner, H., Chen, L. 2008."Thermoelectrics: Direct solar thermal energy conversion, Mrs Bulletin. 33(4), 366-368

Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., O'Quinn, B. 2001. "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit". Nature, 413(6856), 597-602.

Wang, D.L., Chen, L.D., Wang, Q., Li, J.G. 2004. "Fabrication and thermoelectric properties of Ca3-xDyxCo4O9+δ system". Journal of Alloys and Compounds, 376, 58–61

Wang, Y., Sui, Y., Cheng, J., Wang, X., and Su, W. 2007. "The Thermal Properties of the Ca3-xAgxCo4O9 system ($0 \leq x \leq 0.3$)". J. Phys.: Condens. Matter 19, 356216

Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_materials, Son erişim tarihi: 2 Ağustos 2016.

Xu, J., Assoud, A., Soheilnia, N., Derakhshan, S., Cuthbert, H. L., Greendan, J. E., Whangbo M. H., Kleinke H. 2005. " Syntehesis, Structure and Magnetic Properties of the Layered Copper (II) Oxide Na2Cu2TeO6". Inorg. Chem. 44, 5042-5046.

Ytimg, i.ytimg [https://i.ytimg.com/vi/21EC0lZ0imw/maxresdefault.jpg], Son erişim tarihi 1 Eylül 2016.

Ytimg, i.ytimg [https://i.ytimg.com/vi/GpiKKT7t0OM/maxresdefault.jpg]. Son erişim tarihi 1 Eylül 2016.

Zeng, P., Ran, R., Chen, Z., Zhou, W., Gu, H., Shao, Z., Liu, S. 2008. "Efficent stabilization of cubic perovskite $SrCoO_{3-\delta}$ by B-site low concentration scandium doping combined with sol-gel synthesis". Journal of Alloys and Compounds, 455, 165-470.

Öncelikli olarak TUBITAK 115F273 nolu proje kapsamında yaptığımız bu çalışmada Tübitak'a verdiği destekden dolayı teşekür ederiz.

İkinci Hakem raporu sisteme birinci raporun aynısı kopyalanarak yapıştırılmış ve daha sonra ilgili kişi ile iletişime geçildiğinde aşağıdaki maddeleri verilen düzeltmeler e-mail yolu ile tarafımıza iletilmiştir. İstenilen düzeltmeler maddeler haline getirilmiş ve aşağıda sunulmuştur. Ayrıca proje raporunda görülen eksiklikler düzeltilerek rapora (kırmızı renk ile belirtilmiştir) eklenmiştir.

Danışman (ların) Görüşleri:

1) **Sayfa 7'de Es. 1.11 için elektriksel iletkenlik terimi kullanılmıştır. Elektriksel öziletkenlik olarak tanımlamak daha doğru olacaktır. (conductance ve conductivity arasındaki kavram farkı)**

   -İlgili düzeltme yapılmıştır.

2) **Sayfa 19'da 900°C sıcaklıkta ısıl işlemin neden uygulandığı açıklanmamıştır. Projede bu sıcaklık değerleri Kelvin cinsinden yazıldığı halde buradan neden °C ile verildiği belirsizdir. Ayrıca, daha sonraki açıklama ve şekillerde sıcaklık birimi yeniden Kelvin cinsinden verilmiştir. Co için Curie sıcaklığı 1130 °C ve Ni için 358 °C olduğu halde tavlama sıcaklığının ve süresinin (24 saat) belirlenmesi hakkında açıklama verilmemiştir.**

- SrCoO3-x fazının oluşum sıcaklıkları DTA analizlerinden ve literatürde var olan üretim koşullarından belirlenmiştir. DTA ve TG analizlerinde sıcaklık derece cinsinden diğer analizlerde ise Kelvin cinsinden verilmiştir. Burada curie sıcaklığı ile üretim sıcaklıkları arasında bir ilişki mevcut değildir. Temel amaç SrCoO3-x fazının safsızlık oluşmadan veya var olan safsızlıkların giderilerek SrCoO3-x fazının üretilmesidir. Şekil 4.9 ve 4.11 de farklı süre ve zamanlarda SrCoO3-x fazının oluşum durumu ve açıklamalar halihazırda projede mevcuttur. Ayrıca oksit malzmelerin oluşumunda çalışmalarımızda 24 h değeri standart bir değer olarak alınmaktadır. İhtiyaç duyulduğunda bu süre azaltılıp kısaltılabilmektedir.

3) **Sayfa 21'de M-T ve M-H manyetik ölçümlerinde SI birim sistemi kullanılmamıştır. Yüksek sıcaklık manyetik ölçümleri gerçekleştirilmemiştir.**

-TÜBİTAK Proje raporu hazırlanmasında SI birim sisteminin kullanılması ile ilgili bir şart sözkonusu değildir. Proje kapsamında uluslararası kabul görülen M birimi olarak emu/g ve uygulanan manyetik alan olarak Tesla yada Oe kullanılması proje ekibi tarafından uygun görülmüştür. *Yüksek sıcaklık manyetik ölçümler ile ilgili durum ilk raporda bahsedilmiştir.* Ayrıca proje raporunda kullanılan birim sistemi bilimsel saygınlığı en düst düzey olan Nature gibi dergilerde tercih sebebidir, örnekler:

1- Highly thermal-stable ferromagnetism by a natural composite,Tianyu Ma, Junming Gou, Shanshan Hu, Xiaolian Liu, Chen Wu, Shuai Ren, Hui Zhao, Andong Xiao, Chengbao Jiang, Xiaobing Ren & Mi Yan, **Nature Communication,** 13937 (2017)

2- Magnetocaloric effect and negative thermal expansion in hexagonal Fe doped MnNiGe compounds with a magnetoelastic AFM-FM-like transition, Kun Xu, Zhe Li, Enke Liu, Haichun Zhou, Yuanlei Zhang & Chao Jing, ***Scientific Reports*** **7**, Article number: 41675 (2017

4) Sayfa 95'de Şekil 4.69, 4.70 yeterince uygun yazı büyüklüğü ile yazılmadığından okunmamaktadır. ZT yerine sadece Z değeri kullanmak literatüre daha uygun olacaktır. Ayrıca, elde edilen ZT değerleri çok küçüktür. Bu değerler pratikte bir anlam taşımamaktadır.

- şekil 4.69 ve 4.70 de yazı tipleri büyütülmüştür. Termoelectric malzemeler ile ilgili makaleler incelendiğinde literatürde ZT katsayısının daha çok tercih edildiği görülmektedir. Bulk formda üretilen oksit malzemelerin ZT katsayısı genelde düşük elde edilmektedir ve çözüm olarak ince film formunda üretilen malzemelerde ZT nin 1 değerine yaklaştığı görülmektedir. Özellikle saygın dergilerde ZT katsayısı tercih edilmekle birlikte proje yürütücüsünün 10'un üzerindeki SCI-index'e giren makalelerinde de ZT katsayısı kullanılmış ve yayınlanmıştır. Bu konuda proje yürütücüsünün makaleleri incelenebileceği gibi aşağıda verilen Nature veri tabanına ait makaleler de incelenebilir. Dolayısı ile proje ekibi ZT katsayısının kullanımı tercih edilmiştir.
- Örnek makaleler:

1- Spin Seebeck effect and thermoelectric phenomena in superconducting hybrids with magnetic textures or spin-orbit coupling, Marianne Etzelmüller Bathen & Jacob Linder, **Scientific Reports** 7, Article number: 41409 (2017)

2- Resonant level-induced high thermoelectric response in indium-doped GeTe, Lihua Wu, Xin Li, Shanyu Wang, Tiansong Zhang, Jiong Yang, Wenqing Zhang, Lidong Chen and Jihui Yang, ***NPG Asia Materials*** (2017) 9, e343

5) Sayfa 101'de manyetik alan birimleri SI birim sisteminde verilmemiştir. Oe yerine A/m kullanılmalıdır. Ayrıca, ölçümlerin neden 2000 Oe (160 kA/m) değerinde alındığı açıklanmamıştır. 1kA/m değerinin altında mıknatıslanma değeri olan maddeler kolay mıknatıslanabilir maddeler, 10 kA/m üzerinde mıknatıslanma değeri olanlar ise zor mıknatıslanabilir maddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Ölçümler sonucu maddeler hakkında bu şekilde bir yorum yapılmamıştır. Mıknatıslanmanın birimi emu/g yerine A/m cinsinde değerlendirilmelidir. 265 K ve 154 K sıcaklıklarda mıknatıslanma elde edilememiştir.

-3 maddede birim sistemi ile ilgili açıklama yapılmıştır. Manyetik ölçümler bilindiği gibi sıfır alan (ZFC) ve alan altında (FC) şeklinde iki farklı yöntem ile ölçülmektedir. Alan altındaki ölçümlerde proje kapsamında 2000 Oe değeri seçilmiş ve bu değer malzemeyi zorla manyetize edecek bir değer olmayıp yapısal deformasyon olmadan malzemeyi manyetize edecek bir değer olarak seçilmiştir ve literatürde kabul gören bir değerdir (bakınız; yürütücünün makaleleri). Ayrıca 265-154 K arası mıknatıslanma değerinin düşük çıkması deneysel olarak elde edilmiş ve elde edilen sonuçlar proje raporunda yorumlanmıştır. Literatürde de verildiği gibi oksijen miktarı bu değişimi tetikleyen bir durumdur.

6) Sayfa 102'de Tablo 4.7 termal iletkenlik birimi W/K yazılmıştır, W/(mK) olmalıdır.

- İlgili düzeltme yapılmıştır.

7) Sayfa 103'de "Yüksek katkılamalarda malzeme paramanyetik özellik göstermiştir" değerlendirmesi doğru değildir. Paramanyetik maddelerde mıknatıslanma sıcaklık ile doğrusal artış gösterir ve histeresis oluşmaz burada mıknatıslanma sıcaklık ile bir artış göstermemektedir. Mıknatıslanma oluşmamaktadır.

- **İlgili cümle düzeltilmiştir.**

- Bilindiği gibi paramanyetik malzemelerin manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi Curie-Weiss yasası ile açıklanır ve bu yasaya göre manyetizasyon sıcaklığın tersi ile doğru orantılıdır, yani sıcaklık sıfır K değerinden oda sıcaklığına doğru artırıldığında manyetizasyon 1/T ile azalır. İlgili bölümde gerekli düzeltme yapılmıştır.

8) **Sayfa 104'de Şekil 4.79'da "ferromanyetik geçiş sıcaklığı" şeklinde tanımlanmıştır. Ancak, manyetik bir geçiş olması için mıknatıslanmanın değişime uğraması gerekir burada bu durum söz konusu olmadığından mıknatıslanma değişmediğinden bu yorum yapılamaz.**

- Şekil 4.79 da düşük katkılı örneklerin sonuçları yüksek büyütmede şeklin içine yerleştirilmiştir.

9) **Sayfa 104'de Ni elementi ile birlikte yapı içinde düşük sıcaklıklarda ferromanyetizma engellenip paramanyetik özellik gösterdiği ve bunun domain yapıları ile açıklanacağı şeklinde bir yorum yapılmaktadır. Projede örnekler için domain gözlemleri yapılmamıştır. Domain gözlemleri olmadan bu yorum yapılamaz.**

- İlgili kısım silinmiştir.

10) **Sayfa 105'de -9 ve +9 T manyetik indüksiyon değerleri arasında histeresis eğrileri elde edilmiştir. Bu maddeler zor mıknatıslanabilir maddelerdir. 300 K sıcaklıkta mıknatıslanma ve histeresis yoktur. Bu verilere göre madde paramanyetik maddedir şeklinde yorum yapılamaz. Co elementinin doyum mıknatıslanması 1.46 106 A/m dir. Co miktarı bileşimde oldukça az olduğundan doyum mıknatıslanmasının daha küçük değerlerde oluşması gerekir. Bundan dolayı burada daha farklı bir mekanizma bulunmaktadır. Şekil 4.80, 4.81, 4.82, 4.83'de H ekseninde birimi T olarak yazılmıştır. Manyetik alan şiddetinin birimi SI birim sisteminde A/m'dir.**

-Bilindiği üzere Co elementi +2, +3 ve +4 değerliğe sahip ve yapı içerisindeki kristal alan ve değerliğine göre manyetik özelliği değişmektedir. Temel olarak bilinirki Co+3 düşük spin durumunda diyamanyetik özellik gösterirken (negatif mıknatıslık) değerlik durumuna ve spin konfigrasyonuna göre manyetizasyon değeride değişir. Burada elementel anlamda Co'nun verilerini kullanarak yapı içerisindeki davranışı hakkına bir yorum yapılması örnekteki davranışın açıklanmasında problemlere sebep olabilir. İlgili bölümdeki hakemin eleştirdiği bölümler çıkarılmıştır.

11) **Sayfa 106'da benzer sonuçlar Mn katkılaması ile elde edilen örneklerde vardır. Yukarıda açıklandığı gibi bu örneklerin paramanyetik olduğu söylenemez. Mıknatıslanma 100 K ve 300 K sıcaklık değerlerinde değişmemiştir.**

-ilgili kısımı düzeltilmiştir.

12) **Sayfa 108'de Ni katkılı örneklerin paramanyetik olduğu yorumu yapılamaz. Ölçümü alınan tüm sıcaklıklarda domain gözlemleri yapılmamıştır. Domain gözlemleri olmadan bunlara atıfta bulunularak yorum yapılamaz.**

-İlgili kısım düzeltilmiştir.

13) **Sayfa 108'de Ru katkılı örnekler için ferromanyetik madde olduğu yorumu yapılamaz. Çünkü Ferro veya ferri manyetik olarak tanımlanabilmesi için yeterli veri mevcut değildir. Histeresis eğrileri incelenerek bu yorum yapılamaz. Şekil 4.83'de diğerlerine göre oldukça yüksek mıknatıslanma değeri elde edildiği halde bu madde ferrimanyetik olarak sınıflandırılamaz.**

-ilgili kısım düzeltilmiştir.

14) **Sayfa 110'da Termoelektrik ile manyetik özelliklerin birbiri ile ilişkili olduğu mevcut veriler değerlendirilerek söylenemez. Eğer böyle bir ilişki görülüyorsa bunun açık ve net olarak gösterilmesi gerekir.**

-şekil 4.84 de S değeri ile M değeri arasındaki korelasyon ortaya çıkarılmıştır. Elbette bu korelasyonun geçerliliğinin ve fiziksel temellerinin dahat detaylı araştırılması gerekmektedir. Ve bu durum ileriki çalışma konularındandır. Lakin proje kapsamında böyle bir korelasyonun tespit edilmesi ileriki çalışmalarımıza yön verecek niteliktedir. Lakin 1 yıllık bir proje kapsamında çalışmalar ancak bu aşamaya getirilmiştir.

15) **Sayfa 111'de Sonuç bölümünde sıcaklıklar tekrar °C olarak verilmektedir. Isıl işlemin neden yapıldığı net olarak açıklanmamıştır. Eğer iç gerilmeleri gidermek için ise bunun manyetik ve termal özelliklere etkilerinin ne olduğu açıklanmalıdır. Isıl işlemin neden 24 - 72 saat süresince yapıldığı açıklanmamıştır. Literatür incelendiğinde maddeye göre değişmekle birlikte örneğin Curie sıcaklığına ulaşılarak 6 saatlik tavlama işlemi iç gerilmeler için yeterli olmaktadır. Curie sıcaklığı 154 - 265 K civarında ise neden 1100 °C sıcaklığa ulaşılarak ısıl işlem yapıldığı anlaşılamamaktadır.**

-Daha öncede belrtildiği gibi DTA ve TG analizleri ^{0}C cinsinden verilmiştir. Projede SrCoO3-x malzemesi hazır alınmamıştır. SrCO3 ve CoO başlangıç tozları stokiyometrik olarak tartılmış ve önce DTA analizleri ile faz dönüşüm sıcaklıkları

belirlenmiştir. Burda amaç gerekli reaksiyonların tamamlanarak herhangi bir safsızlık fazı olmadan SrCoO3-x fazını üretmekdir. Ayrıca literatürde de bu malzemenin oluşum sıcaklığı bellidir. Bu veriler ışığında üretim sıcaklıkları belirlenmiştir. Dolayısı ile proje kapsamında iç gerilme gibi bir değişken incelenmemiştir. Uzun ısıl işlemler proje raporundada ifade edildiği gibi yapı içerisindeki oksijen miktarını artırmak amacı ile yapılmıştır. Yapılan işlemlerin tavlama veya iç gerilme ile ilgisi bulunmamaktadır. YBCO, BSCCO gibi oksit malzemelerde 24-240 h gibi uzun ısıl işlemler yapılarak malzemenin oksijen miktarının arttığı bilinmektedir (bakınız: yürütcünün makaleleri). 1100 C de ısıl işlem yapılması oksitlenmenin artışının araştırılması ile ilgilidir manyetik özellikler ile ilgisi yoktur.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. SERDAR ALTIN
Proje No:	115F273
Proje Başlığı:	Srcoo2 Bazlı Manyetik Malzemelerde Termoelektrik Özelliklerin Araştırılması
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	ALİ BAYRİ
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İNÖNÜ Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2015 - 01/10/2016
Onaylanan Bütçe:	29960.0
Harcanan Bütçe:	29958.9
Öz:	TÜBİTAK 1002-Hızlı Destek Programı kapsamında 115F273 nolu proje ile SrCoO3 sisteminin termoelektrik performansı üzerine deneysel araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, SrCo1-xRexO3 (Re: Mn, Ru, Ni ; x=0, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1) kompozisyonlu örnekler, daha önce literatür kapsamında yapılmamış olan, katıhal reaksiyon metodu ile üretilmiş ve yapısal, elektriksel, manyetik ve termal karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen saf SrCoO3 ve katkılı örneklerin termoelektrik sonuçları arasında Ru x=0.75 katkılaması ile 725K sıcaklığında elde edilen 10-2 seviyesindeki ZT katsayısı, bu malzemenin teknolojik uygulamalar bakımından umut vaat edici olduğunu göstermiştir. Ayrıca, proje kapsamında üretilen örneklerin manyetik ve termoelektrik özellikleri arasındaki ilişkide ortaya konulmuştur.
Anahtar Kelimeler:	SrCoO2, Termoelektrik, Rutenyum, Manganez, Nikel, Manyetik
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK