

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Bi_{1-x}Sb_x, Bi_{2-x}Sb_xTe₃, Bi_{2-x}Sb_xSe₃ ve Pb_{1-x}Sn_xTe
TERMOELEKTRİK İNCE FİLMLEİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mustafa BİÇER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN

Aralık 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


$Bi_{1-x}Sb_x$, $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$, $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ ve $Pb_{1-x}Sn_xTe$
TERMOELEKTRİK İNCE FİLMLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

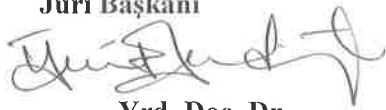
DOKTORA TEZİ

Mustafa BIÇER



Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 19 / 12 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa Şahin DÜNDAR
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr.
Ümit KADİROĞLU
Üye


Doç. Dr.
Uğur Tamer
Üye


Doç. Dr.
İlkay ŞİŞMAN
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Adil BAŞOĞLU
Üye

TEŞEKKÜR

Doktora döneminde konunun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip, doktora tez çalışması esnasında bende maddi, manevi desteği hiçbir zaman esirgemeyen, tezimin deneysel çalışmalarına büyük katkısı olan danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN' a,

Doktora tez kapsamında değerli bilgilerinden faydalandığım Sayın Prof.Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR' a ve Yrd.Doç.Dr. Adil BAŞOĞLU' na

Doktora dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığımız tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine,

Doktora eğitimi boyunca çalışmamı 2012-50-02-027 proje numarası ile destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na

Son olarak; bugünlere gelmemi sağlayan, büyük emekler sarf eden ve her zaman maddi ve manevi destekçim olan annem, babam ve kardeşlerime ebedi teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xviii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xx

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

YARIİLETKENLER VE TERMOELEKTRİK MATERYALLER.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. İletkenler, Yalıtkanlar ve Yarıiletkenler.....	5
2.3. Yarıiletken Maddelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	7
2.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	10
2.5. Yarıiletken İnce Filmler.....	12
2.6. Termoelektrik Materyaller.....	15
2.7. Termoelektrik Materyallerin Gelişimi.....	15
2.8. Seebeck, Peltier ve Thomson Etkileri.....	18
2.8.1. Seebeck etkisi.....	18
2.8.2. Peltier etkisi.....	19
2.8.3. Thomson etkisi.....	20
2.9. Termoelektrik Materyallerin Yapısı.....	21
2.10. Termoelektrik Uygulamaları.....	25

2.11. Termoelektrik Materyallerde Verimlilik.....	26	
2.12. ZT Değer Katsayısını Arttırma.....	29	
2.12.1. Boyutsuz nanoteller.....	30	
2.12.2. Bir boyutlu nanotel ve nanotüp yapılar.....	30	
2.12.3. İki boyutlu termoelektrik nanoyapılar.....	31	
2.12.4. İnce filmler.....	32	
2.12.4. Üç boyutlu termoelektrik yığın materyaller.....	32	
2.13. Termoelektrik Materyallerde Kuantum Boyut Etkisi.....	34	
BÖLÜM 3.		
ELEKTROKİMYASAL TEMEL PRENSİPLER.....		37
3.1. Giriş.....	37	
3.2. Elektrokimyasal Sistemler	38	
3.2.1. Elektrokimyasal hücre.....	38	
3.2.2. Elektrotlar	40	
3.3. Elektrokimyasal Teknikler.....	42	
3.3.1. Voltametri.....	43	
3.3.1.1. Doğrusal taramalı voltametri (LSV).....	44	
3.3.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi.....	44	
3.3.1.3. Kare dalga voltametrisi.....	45	
3.3.1.4. Üçgen (dönüşümlü) voltametri.....	45	
3.3.2. Elektroliz.....	49	
3.3.3. Kronoamperometri.....	51	
3.3.4. Kronokulometri.....	52	
3.3.5. Elektrokristalizasyon.....	53	
BÖLÜM 4.		
LİTERATÜR ÖZETİ.....		58
4.1. Termoelektrik İnce Filmlerin Sentez Yöntemleri.....	59	
4.1.1. Moleküler ışın epitaksi (MBE).....	59	
4.1.2. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD).....	60	
4.1.3. Püskürtme yöntemi.....	62	

4.1.4. Mekanik alaşımlama yöntemi.....	63
4.1.5. Hidrotermal sentez.....	64
4.1.6. Kimyasal indirgeme.....	64
4.1.7. Atomik tabaka epitaksi.....	65
4.1.8. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE).....	66
4.1.9. Elektrodepozisyon tekniği.....	66

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	102
5.1. Materyaller.....	102
5.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller.....	102
5.1.2. Kullanılan reaktifler.....	105
5.2. Deneysel Kısım.....	105
5.3. İnce Filmlerinin Karakterizasyonu.....	107
5.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi.....	107
5.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	111
5.3.3. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM).....	114
5.3.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS).....	118
5.3.5. FT-İnfrared (FT-IR) spektroskopisi.....	118

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	121
6.1. $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Çalışmaları.....	121
6.1.1. Dönüşümlü Voltametri ile $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ 'ün Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	122
6.1.2. $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ Filmlerinin Kristal Yapıları ve Morfolojik Karakterizasyonu.....	128
6.2. $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Çalışmaları.....	136
6.2.1. Dönüşümlü Voltametri ile $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ 'ün Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	136

6.2.2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ Filmlerinin Kristal Yapıları ve Morfolojik Karakterizasyonu.....	142
6.2.3. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ Filmlerinin Optik Özellikleri.....	146
6.3. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Çalışmaları.....	148
6.3.1. Dönüşümlü Voltametri ile $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 'ün Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	149
6.3.2. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Filmlerinin Morfolojik, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu.....	154
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	164
KAYNAKLAR	168
ÖZGEÇMİŞ	181

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Aktif konsantrasyon
A	: Amper
A	: Elektrot yüzey alanı (cm ²)
A	: Optik absorbans
Å	: Angstrom
AES	: Auger elektron spektroskopisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
α	: Seebeck katsayısı
a^*_{Mads}	: Denge şartları altındaki atomların yüzey aktivitesi
a_{Mads}	: Adsorplanmış atomların yüzey aktivitesi
atm	: Atmosfer
ALE	: Atomik tabaka epitaksi
BE	: Geri saçılmış elektronlar
BFT	: Bewick, Fleischmann, Thirsk
c	: Işık hızı (3×10^8 m/s)
C	: Konsantrasyon
CE	: Karşıt elektrot
CV	: Dönüşümlü voltametri
CRT	: Katot ışın tüpü
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
CVD	: Kimyasal Buhar Depozisyonu
d	: Filmin kalınlığı
d	: Atom Düzlemleri Arasındaki Uzaklık
d	: Yoğunluk (g/mL)
1D	: Bir boyutlu
2D	: İki boyutlu

3D	: Üç boyutlu
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e	: Elektron yükü
E	: Enerji
E_e	: Dengedeki elektrot potansiyeli
E°	: Standart elektrot potansiyeli
E_f	: Üst banttaki son durum enerjisi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_i	: Alt banttaki elektronun enerjisi
E_p	: Pik potansiyeli
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	: Katodik pik potansiyeli
η	: Aşırı potansiyel
ΔE	: Potansiyel değişimi
ΔE	: Puls genliği
$E_{M/M^{z+}}$: Nernst denge potansiyeli
ECALE	: Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
EQCM	: Elektrokimyasal kuarz kristal mikrobalans
F	: Faraday sabiti
g	: Gram
h	: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)
hkl	: Miller indisleri
I	: Akım
I_p	: Pik akımı
I_{pa}	: Anodik pik akımı
I_{pc}	: Katodik pik akımı
K	: Kelvin
K_e	: Elektronik termal iletkenlik
K_L	: Örgü termal iletkenliği
K_T	: Toplam termal iletkenlik
L_o	: Lorenz numarası

LEED	: Düşük enerjili elektron difraksiyonu
LSV	: Doğruasal taramalı voltametri
λ	: X-ışınının dalga boyu
M	: Molekül ağırlığı
M	: Metal
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
M/ ρ	: Molekül ağırlığı/tabaka yoğunluğu
MBE	: Molekül ışın epitaksi
ML	: Tek tabaka
μ A	: Mikroamper
μ m	: Mikrometre
n	: Transfer edilen elektron sayısı
n	: Mol sayısı
nm	: Nanometre
N_o	: Deneysel olarak belirlenen aktif bölge sayısı
$N_{(t)}$: Toplam çekirdek miktarı
OPD	: Potansiyel üstü depozisyon
Ox	: Yükseltgen madde
PVD	: Fiziksel buhar depozisyonu
PVP	: Polivinil prolidon
P(E)	: Seviye yoğunluğu
ρ	: Elektriksel özdirenc
p	: Yoğunluk
π	: pi sayısı
ρ	: Tabaka yoğunluğu
Q	: Yük
Red	: İndirgen madde
r_c	: Kritik yarıçap
s	: Saniye

S	: Substrat
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SCE	: Doymun kalomel elektrot
SE	: İkincil (sekonder) elektronlar
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SHE	: Standart hidrojen elektrot
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskopisi
σ	: Elektriksel iletkenlik
μ	: Taşıyıcı hareketlilik
γ	: Molar yüzey serbest enerjisi
θ	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
Ω	: Elektriksel direnç (ohm)
t	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
UPD	: Potansiyel altı depozisyon
UHV	: Ultra yüksek vakum
UHV-EC	: Yüksek vakumlu-elektrokimyasal hücre
V	: Potansiyel
v	: Tarama hızı
XRD	: X-ışını kırınımı
Z	: Materyallerin termoelektrik özelliğini belirleyen katsayı
ZT	: Değer katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	İletken, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları.....	6
Şekil 2.2.	Yarıiletken türleri	8
Şekil 2.3.	N tipi yarıiletken.....	9
Şekil 2.4.	P tipi yarıiletken.....	10
Şekil 2.5.	Üst ve alt bantlardaki enerji durumları.....	11
Şekil 2.6.	Boyutlarına bağlı olarak yarı iletken materyallerin seviye yoğunluklarının (E) enerjilerine karşı grafikleri.....	14
Şekil 2.7.	Yarıiletken ısı çift Seebeck etkisi.....	18
Şekil 2.8.	Yarıiletken ısı çift Peltier etkisi.....	19
Şekil 2.9.	Thomson etkisi.....	21
Şekil 2.10.	Termoelektrik modülün yapısı.....	22
Şekil 2.11.	P tipi elemanların çalışma prensibi.....	23
Şekil 2.12.	N tipi elemanların çalışma prensibi.....	23
Şekil 2.13.	Termoelektrik materyal yapısı.....	24
Şekil 2.14.	Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonla değişimi.....	33
Şekil 2.15.	(a) N tipi ve (b) p tipi termoelektrik materyaller için ZT değer katsayısı.....	34
Şekil 2.16.	Nano yapılarının boyutu ile bant enerjisi ilişkisi.....	35
Şekil 3.1.	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre.....	39
Şekil 3.2.	Tipik bir gümüş/gümüş klorür referans elektrotu.....	41
Şekil 3.3.	Tipik Pt tel karşıt elektrotlar	41
Şekil 3.4.	Voltametriye kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	46
Şekil 3.5.	Tipik bir voltamogram gösterimi.....	47
Şekil 3.6.	Kronoamperometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım-zaman grafiği.....	51

Şekil 3.7.	Kronokulometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen yük zaman grafiği.....	53
Şekil 3.8.	Bir substrat üzerinde metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları.....	54
Şekil 3.9.	Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram.....	56
Şekil 3.10.	Au(111) elektrodu üzerinde bir metalin UPD ve OPD özelliklerini gösteren dönüşümlü voltamogramı.....	57
Şekil 4.1.	Moleküler demet epitaksi sistemi.....	60
Şekil 4.2.	Kimyasal buhar depozisyonun şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.3.	Püskürtme şekillendirme yönteminin şematik gösterimi.....	62
Şekil 4.4.	Mekanik alaşımlama yöntemi.....	63
Şekil 4.5.	UPD esaslı elektrodepozisyon tekniğinin şematik gösterimi.....	70
Şekil 4.6.	0,1M HClO ₄ içeren 1 mM Bi ³⁺ 'ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=10 mV/s.).....	72
Şekil 4.7.	Bizmutun çıplak Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=10 mV/s.).....	73
Şekil 4.8.	0,1M HNO ₃ içeren 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ 'ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.).....	74
Şekil 4.9.	0,5 M H ₂ SO ₄ içeren yaklaşık 1 mM Sb ₂ O ₃ 'ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=5 mV/s.).....	75
Şekil 4.10.	0,1 mM Sb ₂ O ₃ + 0,8 M HClO ₄ içeren çözeltinin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (pH = 0,5 ve tarama hızı = 20 mV/s.).....	76
Şekil 4.11.	10 mM H ₂ SO ₄ içeren 0,4 mM TeO ₂ 'in Au(111), Au(100) ve Au(110) elektrotları üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=10 mV/s.).....	77
Şekil 4.12.	20 mM H ₂ SO ₄ içeren 0,25 mM HTeO ₂ ⁺ 'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (pH=2,1 ve tarama hızı =10 mV/s.).....	78
Şekil 4.13.	Perklorik asit içeren farklı konsantrasyondaki TeO ₂ 'in Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama	

	hızı=20 mV/s).....	79
Şekil 4.14.	0,1 M HNO ₃ içeren 2 mM TeO ₂ 'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s).....	80
Şekil 4.15.	Atomik miktar yönünden (a) %5 (b) %10 (c) %20 ve (d) %50 oranında Sb içeren elektrolitlerden elde edilen Bi _{1-x} Sb _x filmlerinin SEM fotoğrafları	81
Şekil 4.16.	(a), (b) -0,28 V'ta elektrodepozit edilen Bi _{0,84} Sb _{0,16} ve (c) -1,02 V'ta elektrodepozit edilen Bi _{0,10} Sb _{0,90} alaşımlarının SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.17.	Farklı potansiyelerde elektrodepozit edilen Bi _{2-x} Sb _x Te ₃ filmin ESEM görüntüleri (a) -0,1 V, (b) -0,3 V ve (c) -0,5 V.....	83
Şekil 4.18.	-0,5 V'ta elektrodepozit edilen Bi _{2-x} Sb _x Te ₃ filmin XRD spektrumu.....	83
Şekil 4.19.	(a) -0,5 V'ta elektrodepozit edilen filmin sıcaklık bağımlılığı, (b) Bi _{2-x} Sb _x Te ₃ filmlerinin depozisyon potansiyeli ile Seeback katsayıları arasındaki ilişki.....	84
Şekil 4.20.	20 mM H ₂ SO ₄ içerisindeki 1 mM SeO ₂ 'e daldırılmış Au(111) elektrotunun dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=5 mV/s).....	85
Şekil 4.21.	0,5 mM HClO ₄ içeren 2 mM SeO ₂ 'in Au elektrotu üzerindeki (a) dönüşümlü voltamogramı ve (b) Δm-E profili (tarama hızı=5 mV/s.).....	87
Şekil 4.22.	0,1 M HNO ₃ içeren farklı konsantrasyondaki SeO ₂ 'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.).....	89
Şekil 4.23.	pH'ı 2,5 olan 12 mM EDTA ve 2,5 mM Na ₂ SeO ₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s)	91
Şekil 4.24.	(a) Çeşitli Sb miktarı içeren Bi _{2-x} Sb _x Se ₃ filmlerinin XRD spektrumları, (b) Bi ₂ Se ₃ fazına ait (015) pikinin kayması ve (c) Sb ₂ Se ₃ fazına ait (211) pikinin kayması.....	92
Şekil 4.25.	(a) Farklı Sb içeriğine sahip Bi _{2-x} Sb _x Se ₃ filmlerinin absorpsiyon spektrumları ve (b) Bant aralığı enerjileri.....	93

Şekil 4.26.	pH'ı 3 olan ve 0,1 M NaClO ₄ içeren 0,5 mM Pb(ClO ₄) ₂ 'in Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=10 mV/s.).....	94
Şekil 4.27.	0,01 M NaCl + 0,01 M HNO ₃ içeren 5,0.10 ⁻⁵ M Pb ²⁺ 'nin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=50 mV/s.).....	95
Şekil 4.28.	0,01 M NaCl + 0,01 M HNO ₃ içeren 1,0 10 ⁻³ M Pb ²⁺ 'nin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=50 mV/s.).....	95
Şekil 4.29.	0,5 M H ₂ SO ₄ içeren 1mM SnSO ₄ 'in Au elektrotu üzerindeki (a) dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=50 mV/s.) ve (b) sıyrılma voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.).....	96
Şekil 4.30.	1 M HCl içeren (a) 5,00 x 10 ⁻⁴ mol/l Sn ²⁺ ve (b) 1,36 x 10 ⁻³ mol/l Sn ²⁺ çözeltilerinin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=20 mV/s.)	97
Şekil 4.31.	0,2 M H ₂ SO ₄ içeren 10 mM SnCl ₂ 'in Au(111) elektrotu üzerindeki (a) dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.) ve (b) Sn'nin UPD bölgesinin on kat büyütülmüş hali.....	98
Şekil 4.32.	PbTe dendrit yapısının oluşum şablonu.....	99
Şekil 4.33.	(a) Yığın materyaller ve (b) nanokristal için 300 K'de x=0,67 iken Pb _{1-x} Sn _x Te sisteminin band aralığı enerji diyagramının sistematik gösterimi	100
Şekil 5.1.	Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	103
Şekil 5.2.	Au(111) elektrotunun 1,0 M H ₂ SO ₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 100 mV/s.).....	104
Şekil 5.3.	Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin STM görüntüsü.....	104
Şekil 5.4.	Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.....	109
Şekil 5.5.	Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	110
Şekil 5.6.	Taramalı elektron mikroskobu.....	113
Şekil 5.7.	Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü.....	114

Şekil 5.8.	Atomik kuvvet mikroskopunun manivelasının ve sivri ucunun görüntüsü.....	116
Şekil 5.9.	Atomik kuvvet mikroskopunun blok diyagramı.....	116
Şekil 5.10.	IR cihazının blok diyagramı.....	119
Şekil 6.1.	0,1 M HNO ₃ içeren 2,0 ve 0,2 mM Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.).....	122
Şekil 6.2.	0,1 M HNO ₃ , 0,2 M C ₄ H ₆ O ₆ ve 1 mM SbCl ₃ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.).....	123
Şekil 6.3.	0,1 M HNO ₃ , 0,2 M C ₄ H ₆ O ₆ , 1 mM SbCl ₃ ve 0,2 mM Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.).....	125
Şekil 6.4.	0,1 M HNO ₃ içeren 3 ve 0,3 mM TeO ₂ 'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.).	126
Şekil 6.5.	0,2 mM Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 1 mM SbCl ₃ , 0,3 mM TeO ₂ , 0,2 M C ₄ H ₆ O ₆ ve 0,1 M HNO ₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.).	127
Şekil 6.6.	-100 mV'ta ve 3 saatte sentezlenen Bi _{1-x} Sb _x filminin XRD spektrumu.....	128
Şekil 6.7.	S1 çözeltisinden -100 mV'ta (a) 1, (b) 2, ve (c) 3 saat süre ile depozit edilen Bi _{1-x} Sb _x çubuklarının SEM görüntüleri.....	129
Şekil 6.8.	S2 çözeltisinden -100 mV'ta (a) 0,5 saat (b) ve (c) 3 saat süre ile depozit edilen Bi _{1-x} Sb _x filmlerinin SEM görüntüleri.....	130
Şekil 6.9.	(a) S1 ve (b) S2 çözeltilerinden -100 mV'ta depozit edilen Bi _{1-x} Sb _x ince filmlerinin EDS spektrumları.....	131
Şekil 6.10.	(a) -0,10 V ve (b) -0,22 V'ta depozit edilen Bi _{2-x} Sb _x Te ₃ ince filmlerinin XRD spektrumları.....	132
Şekil 6.11.	(a) -0,10 V ve (b) -0,22 V'ta S3 çözeltisinden depozit edilen Bi _{2-x} Sb _x Te ₃ ince filmlerinin EDS spektrumları.....	133
Şekil 6.12.	-100 mV'ta (a) 0,5 (b) 1 ve (c) 3 saat sürelerde depozit edilen Bi _{2-x} Sb _x Te ₃ ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	134

Şekil 6.13.	-220 mV'ta (a) 0,5 (b)1 ve (c) 3 saat sürelerde depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	135
Şekil 6.14.	0,1 M HNO_3 içeren 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.).....	137
Şekil 6.15.	0,1 M HNO_3 ve 2,3 mM SeO_2 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.).....	138
Şekil 6.16.	0,1 M HNO_3 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 1 mM SbCl_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.).....	139
Şekil 6.17.	0,1 M HNO_3 , 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,3 mM SeO_2 içeren çözeltilerin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.).....	140
Şekil 6.18.	0,1 M HNO_3 , 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2,3 mM SeO_2 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve farklı konsantrasyondaki SbCl_3 içeren çözeltilerin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.).....	141
Şekil 6.19.	Ç_4 çözeltilisinden depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filminin EDS spektrumu.....	143
Şekil 6.20.	$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filminin XRD spektrumu.....	143
Şekil 6.21.	-210 mV'ta (a) 5, (b) 45 ve (c) 150 dakikalık sürelerde depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ($x=0,2$) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	144
Şekil 6.22.	-210 mV'ta 40 dakika süre ile depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri: (a) $x=0,02$ (b) $x=0,1$ ve (c) $x=0,3$...	145
Şekil 6.23.	-210 mV'ta Au(111) elektrotu üzerinde farklı kompozisyonlarda $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filmlerinin (a) FT-IR absorpsiyon spektrumları ve (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği.....	147
Şekil 6.24.	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşımlarının surfaktansız ve surfaktanlı ortamda, elektrodepozisyonlarının şematik gösterimi.....	148
Şekil 6.25.	0,5 M HNO_3 ve 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı(tarama	

	hızı=100 mV/s.).....	149
Şekil 6.26.	0,5 M HNO ₃ ve 5 mM TeO ₂ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)...	150
Şekil 6.27.	0,5 M HNO ₃ , 10 mM Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 5 mM TeO ₂ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.).....	151
Şekil 6.28.	0,5 M HNO ₃ ve 1,5 mM SnCl ₂ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.).....	152
Şekil 6.29.	0,5 M HNO ₃ , 10 mM Pb(CH ₃ COO) ₂ , 5 mM TeO ₂ ve çeşitli konsantrasyonlarda SnCl ₂ içeren çözeltilerin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.)	153
Şekil 6.30.	(a) 1 ve (b) 2 nolu çözeltilerden depozit edilen Pb _{1-x} Sn _x Te ince filmlerinin EDS spektrumları.....	155
Şekil 6.31.	(a) 1, (b) 2 ve (c) 3 nolu çözeltilerinden depozit edilen Pb _{1-x} Sn _x Te ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	156
Şekil 6.32.	Dendrit yapıdaki a) 5x5 µm ve b) 1x1µm boyutlardaki Pb _{0,8} Sn _{0,2} Te ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	157
Şekil 6.33.	(a) 4 (b) 5 ve (c) 6 nolu çözeltilerinden depozit edilen Pb _{1-x} Sn _x Te ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	158
Şekil 6.34.	(a) SDS ve (b) PVP varlığında elektrodepozit edilen Pb _{1-x} Sn _x Te ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	159
Şekil 6.35.	(a) 1 (b) 2, (c) 3 ve (d) 6 nolu çözeltilerinden 30 dakikada -500 mV'ta depozit edilen Pb _{1-x} Sn _x Te ince filmlerinin XRD spektrumları.....	160
Şekil 6.36.	(a) 3, (b) ve (c) 6 nolu çözeltilerinden 30 saniyede -500 mV'ta depozit edilen Pb _{0,3} Sn _{0,7} Te ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	161
Şekil 6.37.	Pb _{0,3} Sn _{0,7} Te ince filmlerinin (a) FT-IR spektrumları ve (b) (ahv) ² 'ye karşı hv grafiği.....	162

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Ticari termoelektrik soğutucuların kullanım alanı ve uygulamaları.....	26
Tablo 2.2. Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların değer katsayıları ile ilgili parametreler.....	28
Tablo 4.1. Elektrot potansiyeli ve EQCM kullanarak bölgelere göre reaksiyon mekanizmaları.....	88
Tablo 5.1. Işık mikroskobu ile elektron mikroskobunun özelliklerinin karşılaştırılması.....	112
Tablo 5.2. IR spektral bölgeleri.....	119
Tablo 6.1. Farklı konsantrasyon ve potansiyelerde hazırlanan $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ filmlerinin atomik yüzdeleri.....	129
Tablo 6.2. $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ filmlerinin atomik yüzdeleri ve bant aralığı enerjileri	142
Tablo 6.3. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ filmlerinin hazırlandığı çözeltilerin kompozisyonu ve filmlerin atomik yüzdeleri.....	154

ÖZET

Anahtar kelimeler: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, Elektrokimya, Yarıiletkenler, Termoelektrik Materyaller, Elektrodepozisyon, İnce Filmler ve Nano Yapılar

Termoelektrik $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ve $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşım ince filmler oda sıcaklığında Au(111) ve Au substratlar üzerinde elektrodepozisyon metodu ile sentezlendi. İnce filmlerin depozisyon potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile tespit edildi. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmleri hem potansiyel altı depozisyon (UPD) hem de potansiyel üstü depozisyon (OPD) şartları altında seçici bir elektrodepozisyon yardımıyla elde edildi. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ve $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ince filmlerinin sentezinde ise elektrodepozisyon yöntemi ilk kez uygulandı. Filmlerin yapısal, morfolojik ve kompozisyon analizleri sırasıyla XRD, SEM ve EDS teknikleri ile gerçekleştirildi. Öte yandan $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ve $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ince filmlerinin bant aralığı enerjileri (optik özellikleri) FT-IR tekniği ile gerçekleştirilirken $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ince filmlerinin morfolojik analizinde ise ayrıca AFM tekniği de kullanılmıştır.

Farklı morfolojilerde bizmutça zengin $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ince filmlerinin sadece elektrolit kompozisyonunun değiştirilmesiyle elde edilebileceği bulundu. Öte yandan Bi^{3+} , Te^{4+} ve Sb^{3+} 'nın UPD potansiyellerinde $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ kompozisyondaki filmler elde edildi. Ancak OPD şartlarında yani daha negatif potansiyellerde ise $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ kompozisyondaki filmlerin oluştuğu görüldü. Ayrıca filmlerin büyüme mekanizmalarının da elektrolit kompozisyonundan ve depozit potansiyelinden etkilendiği tespit edildi.

Elektrolit kompozisyonun ayarlanmasıyla farklı kompozisyonlardaki $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ filmlerinin elde edilebileceği gösterildi. Filmlerin tercihli olarak (015) düzlemi boyunca kristallendiği bulundu. Morfolojik analizlere göre film büyüme mekanizması sırasıyla çekirdekleşme, film tabakası oluşumu ve küresel partiküllerin film tabakası üzerinde oluşumu şeklinde olmaktadır. Absorpsiyon sonuçlarına göre filmdeki Sb içeriği 0,0'dan 0,2'ye değiştiğinde alaşımın bant aralığı enerjisi 0,24'ten 0,38 eV'a kaymaktadır. Öte yandan surfaktan yokluğunda ve varlığında yapılan elektrodepozisyonlar neticesinde sırasıyla dentrit ve nano yapıdaki $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ince filmleri elde edildi. XRD analizine göre filmdeki Sn miktarı artıkça kırınım piklerinin büyük açılara kaydığı yani alaşım oluştuğu tespit edildi. Depozisyon çözeltisine surfaktan eklendiğinde ise filmlerin bant aralığı enerjilerin 0,21'den 0,35 eV'a kaydığı tespit edildi.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ THERMOELECTRIC THIN FILMS

SUMMARY

Key Words: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Electrochemistry, Semiconductors, Thermoelectric Materials, Electrodeposition, Thin Films and Nanostructures

Thermoelectric $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloy thin films were synthesized onto Au(111) and Au substrates at room temperature via the electrodeposition technique. Deposition potentials of the thin films were determined by cyclic voltammetry. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ and $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ thin films were obtained by a selective electrodeposition under both under potential deposition (UPD) and over potential deposition (OPD). During the synthesis of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ thin films, electrodeposition method was performed for the first time. Films' structural, morphological and compositional analysis were accomplished by XRD, SEM and EDS techniques, respectively. On the other hand, while the band gap energies (optical properties) of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ thin films were performed by FT-IR technique and also AFM technique was used for morphological analysis of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ thin films.

It was found that $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ thin films, rich in terms of bismuth in different morphologies, could be only obtained by changing the electrolyte composition. On the other hand, at UPD potentials of the Bi^{3+} , Te^{4+} and Sb^{3+} , the composition films $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ were obtained. However, at OPD conditions; in other words, at more negative potentials, the composition of the films $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ was obtained. Moreover, growth mechanism of the films was found to be affected by electrolyte composition and deposit potential.

It was shown that different compositions of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ films could be obtained by adjusting the electrolyte composition. The films were found to have crystallized along preferably (015) plane. According to morphological analysis, the film growth mechanism is in the form nucleation, film layer formation and on film layer formation of spherical particles, respectively. When Sb content changed from 0.0 to 0.2, the absorption shift energy band gap of the alloy increased from 0.24 to 0.32 eV. On the other hand, in the absence and presence of the surfactant as a result of electrodepositions, dendrite and nanostructured $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ thin films were obtained, respectively. According to XRD analysis, as the greater amount of Sn was, it was detected that diffraction peaks shifted to larger angles; in other words, alloy occurred. It was also determined that when surfactant was added to deposition solution, band gap of the films shifted from 0.21 to 0.35.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde modern bilgi toplumunun; teknoloji, sanayi, ulaşım, iletişim gibi hayatın vazgeçilmez parçaları haline gelmiş ve her faaliyeti için ihtiyaç duyulan enerji, günümüzün en kıymetli ve en önemli bir kaynağı haline gelmiştir. Enerji ihtiyacının sürekli artması buna karşın mevcut kaynakların kısıtlı ve tükenbilir olması insanoğlunu alternatif enerji kaynaklarını bulma ve geliştirme yoluna teşvik etmektedir. Söz konusu çevre dostu ve daha verimli enerji teknolojileri gün geçtikçe daha çok ilgi görmeye başlamıştır. Enerji teknolojileri içinde, en iyi, en umut verici adaylardan biri termoelektrik materyaller olarak karşımıza çıkmaktadır.

Termoelektrik materyaller, bir nesnenin sıcaklığını elektrik enerjisine çevirerek çevredeki sıcaklık ne olursa olsun, nesne sıcaklığını dengede tutarlar. Söz konusu bu materyaller, küçük bir soğutucu gibi çalışırlar. Kısaca, termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen özel bir yarıiletken türüdür [1]. Bizmut tabanlı yarıiletkenler; termoelektrik jeneratörler [2], soğutucular [3] ve optik depo sistemleri [4] gibi cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bi_2Te_3 ve türevi olan bileşikler, oda sıcaklığında çalışan termoelektrik soğutucularda en iyi performans gösteren termoelektrik materyaller olarak düşünülmektedir [5,6]. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve yığın formda iken bu bileşikler en yüksek termoelektrik performansı gösterirler [7]. Öte yandan termoelektrik cihazların performansı materyalin değer katsayısı denilen bir parametreye (ZT) bağlıdır. Termoelektrik ince film materyallerin, termoelektrik yığın materyaller ile karşılaştırıldığında termoelektrik performanslarının daha yüksek olduğu bulunmuştur [8].

Günümüzde sağlam, güvenilir, küçük boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyette, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutuculara ihtiyaç giderek artmaktadır. Özellikle yeni ve daha küçük boyutta imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışarıya yaydığı ısının bertaraf edilmesi için alternatif

soğutma cihazlarına gereksinim çok yoğundur. Termoelektrik materyaller askeri ve elektronik uygulamalardan bireysel soğutma ihtiyacına kadar birçok alanda kullanılan ve ısı pompası özelliği olan cihazlardır [9,10].

Termoelektrik materyaller, sıcaklık farklarının elektriğe, elektriğin de sıcaklık farkına dönüşmesi ile oluşan bir sistemlerdir. Termoelektrik çeviricinin iki yanına sıcaklık farkı uygulandığında bir gerilim farkı oluşur, ya da biz gerilim uygularsak, termoelektrik çeviricinin her iki yanına sıcaklık farkı meydana gelir. Bunu elektrik üretmek, cisimleri soğutmak cisimleri ısıtmak ya da cisimlerin sıcaklığının ölçmek için kullanabiliriz.

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların hazırlanmasında çok sayıda ince film oluşturma metodu kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) [11], kimyasal buhar depozisyonu (CVD) [12], flaş buharlaştırma [13], birlikte buharlaştırma [14] ve püskürtme [15] gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu metotlar genellikle vakum altında yapılan ve reaktantlar ile substratların ısıtılmasıyla bileşik oluşumunu gerçekleştiren termal metotlardır. Söz konusu yukarıda verilen metotların yanında, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi de alternatif bir metottur. Çünkü elektrokimyasal sentez, hem düşük maliyetli hem de oda sıcaklığında kolayca gerçekleştirilebilen bir sentez metodudur [16-18]. Ayrıca, termoelektrik materyallerin kompozisyonu elektrodpozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.

Elektrokimyasal sentez yöntemlerindeki birçok önemli elektrot reaksiyonu ya metal depozisyonunda olduğu gibi çözeltideki iyonların indirgenmesinin ya da anodik bir film oluşturmak için elektrotun oksidasyonunun ve anyonlarla ardışık reaksiyonu ile katı bir faz oluşur. Bu tür elektrot prosesleri elektrokristalizasyonla açıklanır. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon, difüzyonla yüzeye gelen çözelti iyonlarının elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturmasıdır.

Bu çalışmada $Bi_{1-x}Sb_x$, $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$, $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ ve $Pb_{1-x}Sn_xTe$ termoelektrik ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi çalışılmıştır. Birinci aşamada Au(111) substratlar üzerinde hem UPD hem de OPD şartları altında $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ 'ün ince

filmlerinin seçici elektrodpozisyonları gerçekleştirilmiş ve büyüme mekanizmaları incelenmiştir. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ince filmleri, bizmut ve antimonun OPD bölgesinde elde edilirken $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ ince filmleri ise filmi oluşturan her bir elementin UPD bölgelerinde sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ termoelektrik ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi ilk kez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ termoelektrik ince filmleri kompozisyon, yapısal, optik ve yüzey morfolojisi yönlerden incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşımlarının surfaktansız ve surfaktanlı ortamda, ince filmler halinde elektrokimyasal olarak ilk kez sentezlenmiştir. Surfaktan yokluğunda elde edilen filmlerin 0,24 eV'luk bant aralığı enerjisine sahip dentritlerden ibaret olduğu görülürken surfaktan varlığında ise 0,35 eV'luk bant aralığı enerjisine sahip nanopartiküllerden olduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 2. YARIİLETKENLER VE TERMOELEKTRİK MATERYALLER

2.1. Giriş

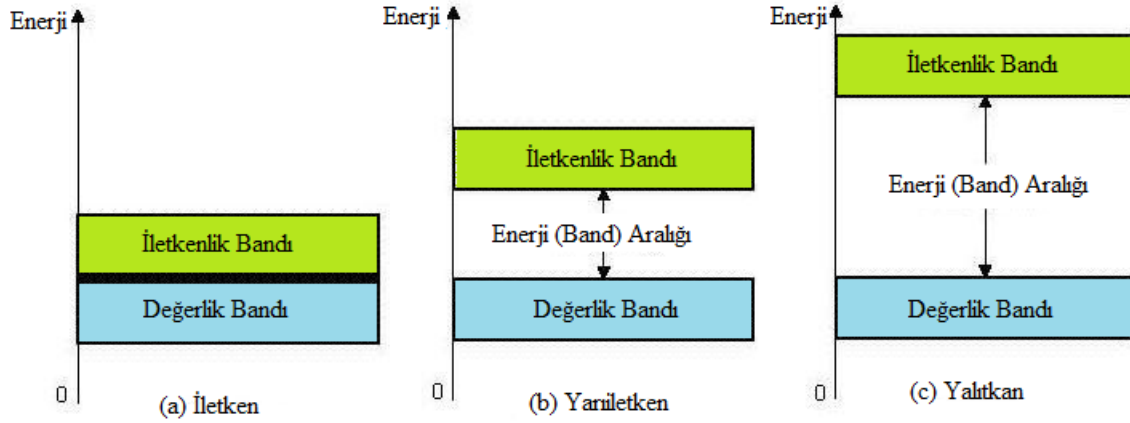
Günümüzde sandık büyüklüğündeki radyolar cepte taşınabilecek kadar küçülürken, buna paralel bilgisayarlar için bir oda hacmi ihtiyacı yerini küçük hacimlere bırakmakta ve böylece kullanım kolaylığı ve cihaz ömürlerinde artma sağlanmaktadır. Teknolojinin bugünkü seviyeye gelmesi elementlerin çok iyi tanınıp buradan kimya ve malzeme ilminin geliştirilmesi ile de önemli derecede alakalıdır. Yeryüzündeki bütün maddeler atomlardan oluşmaktadır. Atom ise merkezinde bir çekirdek ile çekirdek etrafındaki farklı enerji düzeylerinde hareket eden ve negatif elektrik yüküne sahip olan elektronlardan meydana gelmektedir [19]. Bir etkime ile atomdan ayrılan elektronların bir devre içerisinde hareketi elektrik akımını meydana getirir. Elektronların her madde içerisindeki hareketi aynı değildir [20]. Elektronların hareketine göre maddeler iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler şeklinde üçe ayrılmaktadır [21].

Günümüzde modern bilgi toplumunun; teknoloji, sanayi, ulaşım, iletişim gibi hayatın vazgeçilmez parçaları haline gelmiş ve her faaliyeti için ihtiyaç duyulan enerji, günümüzün en kıymetli ve en önemli unsuru haline gelmiştir. Enerji ihtiyacının sürekli artması buna karşın mevcut kaynakların kısıtlı ve tükenebilir olması insanoğlunu alternatif enerji kaynaklarını bulma ve geliştirme yoluna teşvik etmektedir. Söz konusu çevre dostu ve daha verimli enerji teknolojileri gün geçtikçe daha ilgi görmeye başlamıştır. Enerji teknolojileri içinde, en iyi umut verici adaylardan biri termoelektrik materyaller olarak karşımıza çıkmaktadır. Termoelektrik materyaller elektronik soğutucular, lazer diod soğutucular, buzdolapları, kalorimetreler, nem gidericiler, entegre devre soğutucuları, IR dedektörler, gece görüş ekipmanlarında kullanılmaktadır.

Bu tür malzemeler hassas ısı kontrolü, kompakt boyut ve düşük ağırlık, kontrollü ısı transferi, katı yapıları nedeniyle yüksek güvenilirlik, sessiz çalışması ve elektrik üretme avantajlarına sahiptir.

2.2. İletkenler, Yalıtkanlar ve Yarıiletkenler

İletkenler: Bir atomun en dış yörüngesinde az sayıda (1-2-3) elektron varsa, bu elektronları çekirdeğe bağlayan güç zayıftır. Örneğin bakır atomunun son yörüngesinde 1 elektron vardır ve bu çekirdek tarafından kuvvetlice çekilmediğinden çok kolayca serbest hale geçebilir. Bakırdan yapılmış bir iletkenin iki ucuna belli bir gerilim uygulanırsa, elektronlar pilin eksi (-) ucundan artı (+) ucuna doğru gitmeye başlar. İşte bu elektron hareketi "elektrik akımıdır". Gerilim kaynağının artı ucu elektronları yakalarken, eksi ucu maddeye elektron verir. Burada gerilimi, bir çeşit elektron pompası olarak düşünebiliriz. Gerilimin büyüklüğü artarsa, elektronlar daha hızlı bir şekilde ilerlerler. Yani ortalama hızları artar. Başka bir deyişle son yörüngesinde (valans bandı) 1-2-3 elektron bulunduran maddeler az ya da çok elektrik akımını iletirler. Bu durum metallerin değerlik elektronlarının az olması ya da boş orbitallerinin çok olması, birbiriyle etkileşime giren atom sayısının çok olmasına imkan verir. Böylece her bir atomun değerlik elektronu komşu atomların çevresinde boş yörüngeler bulur ve oralarda dolaşarak bu atomları birbirine bağlar. Elektronlar her ne kadar düşük enerjili orbitale girmeyi tercih etseler de yan yana gelebilen atomlar çok sayıda olacağı için söz konusu bantlar birbirine girer ve kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar. Metallerdeki değerlik elektronları bantın boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için elektrik iletkenliğini çok iyi sağlayabilmektedirler. Bir metalin bir ucundan elektronlar gönderildiğinde, giriş noktasındaki elektronların bir kısmı yeni gelen elektronlarla yer değiştirir. Yer değiştiren elektronlar komşu elektronları ileriye iterek yeni konumlar alır ve bu etki metal boyunca iletılarak elektronlar diğer uçtan dışarı atılıncaya kadar devam eder. Böylece akım iletilmiş olur (Şekil 2.1.a).



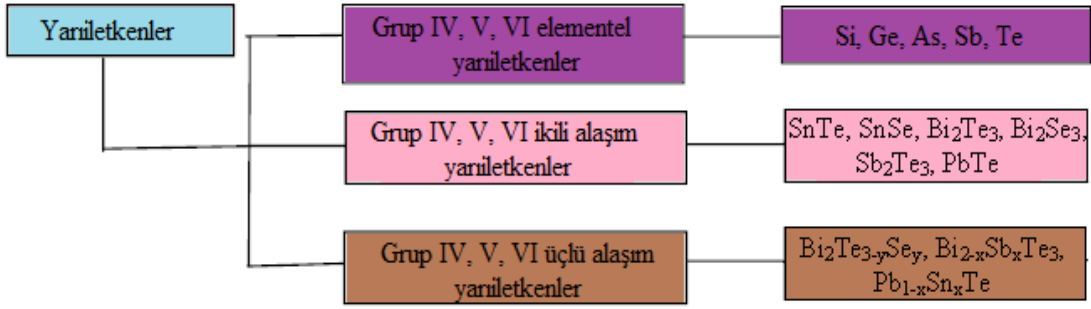
Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant diyagramları

Yalıtkanlar: Gerilim uygulandığında iletkenliği çok alçak düzeyde olan malzemelere yalıtkan denir. Başka bir deyişle, elektrik akımını "iletmeyen" maddeler yalıtkanlardır. Atom yapısı açısından bakıldığında, son yörüngelerinde (valans bandı) 5-6-7-8 elektron bulunduran tüm maddeler az ya da çok yalıtkanlardır. Yalıtkanlarda atomlar arası boşlukta serbest elektron bulunmaz. Dolayısıyla, elektronların değerlik bandı içinde serbestçe hareket edebilme imkanı olmadığı gibi, bir üst düzeydeki bant ile bir örtüşme de olamayacağından, iletkenlik bandına geçemezler (Şekil 2.1.c). Elektronlar çekirdeklere sıkı bağlarla bağlıdır. Yani, her atom nötr durumdadır. Bir yalıtkana "fazladan yüklenen şarj", yalıtkanın o bölgesinde statik olarak kalır. Yükler atomdan atoma iletilmediği için yalıtkan üzerinde başka bir bölgeye geçip söz konusu değildir. Örneğin plastik, cam, kauçuk, mermer, kağıt, tahta gibi yalıtkanlık düzeyi yüksek olan maddelerin atomlarının son yörüngelerinde 8 adet elektron vardır. Yani bu atomlarda son yörünge elektron bakımından doymuş durumdadır. Dışarıya elektron verme ya da dışarıdan elektron alma çok zordur. Yalıtkanların çok yüksek direnç göstermeleri madde içindeki serbest elektronların ya da diğer akım taşıyıcıların olmamasındandır. Yani yalıtkanlarda atom bağ yapısı elektronların yörüngesinden çıkmasına izin vermez. Bu durumu enerji bandı yönünden ele alırsak, iletim bandı ile valans bandı arasındaki yasak bölge dışarıdan uygulanacak enerji ile aşılamayacak kadar geniştir.

Yarıiletkenler: Son yörüngelerinde (valans bandı) 4 elektron bulunduran maddelere yarıiletken denir. Yarıiletkenlerin direnci iletkenlerin direncinden yüksek, yalıtkanların direncinden düşüktür. Yani iletkenlik bakımından iletken ve yalıtkanlar arasında yer alırlar. Bu tip maddelerin dirençleri sıcaklık ile düzgün değişme göstermez. Yarıiletkenlerin bazıları "bileşik", bazıları "elementdir". Yarıiletkenler kristal yapıdadır. Yani atomları belirli bir sistemle sıralanmıştır. Bu yapı tekli kristal (mono kristal) ya da çoklu kristal (poli kristal) olabilmektedir. Yarıiletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında Şekil 2.1.b'deki gibi fakat daha dar bir bant aralığı mevcuttur. Bu enerji aralığı elektronların ancak ısı enerjisi olarak aşabilecekleri kadardır. Diğer bir deyişle, yarıiletkenlerin çoğu 0 K'de yalıtkan gibi davranırken, 298 K'de (oda sıcaklığında) iletken gibi davranır. Dolayısıyla metallerin aksine yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artar [22]. Sonuç olarak, uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı boşluklar, değerlik bandında kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini sağlar. Bu şekilde iletkenlik bandına geçen elektronlar da elektriksel iletkenliği sağlamış olur [23].

2.3. Yarıiletken Maddelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

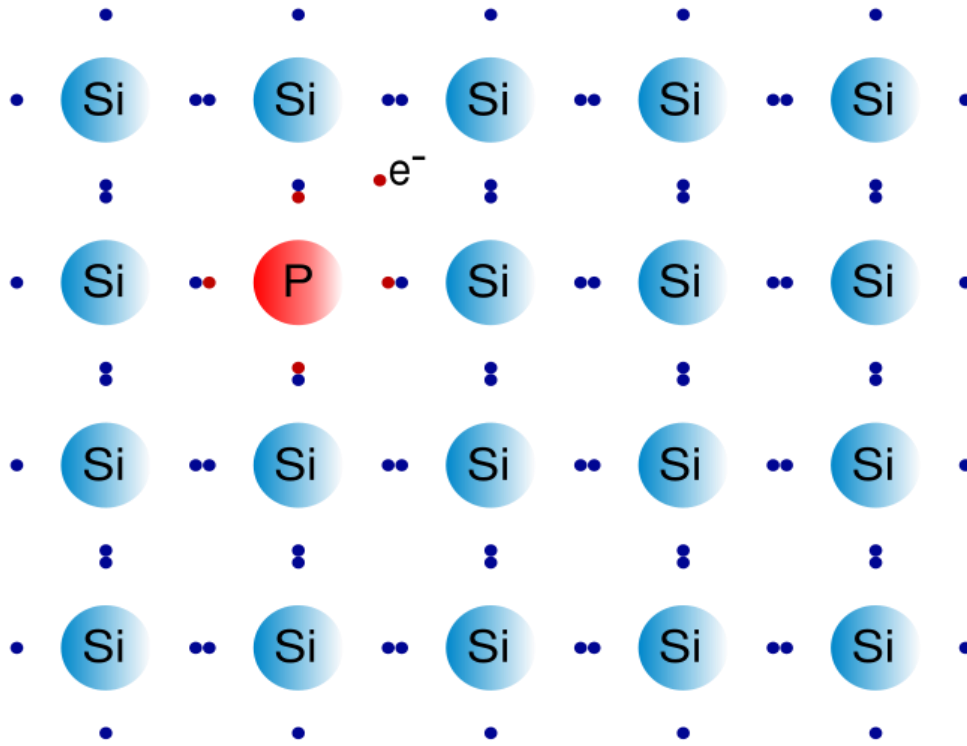
Yarıiletkenlerin öz dirençleri (oda sıcaklığında) 10^{-2} ile 10^9 ohm.cm arasındadır. Buna karşılık, öz direnci 10^{14} ohm.cm'den büyük olan maddeler yalıtkan sınıfında kabul edilmektedir. Bant aralığı genişliğine göre ise, yaklaşık olarak 0-4 eV arasındaki bant aralığı değerlerine sahip olan maddeler yarıiletken kabul edilmektedir. Yarıiletkenler genellikle üç ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır ki böyle bir sınıflandırma Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Organik yarıiletkenler hariç tutulmuş olan bu sınıflandırma sadece inorganik elementleri kapsamaktadır [22].



Şekil 2.2. Yarıiletken türleri

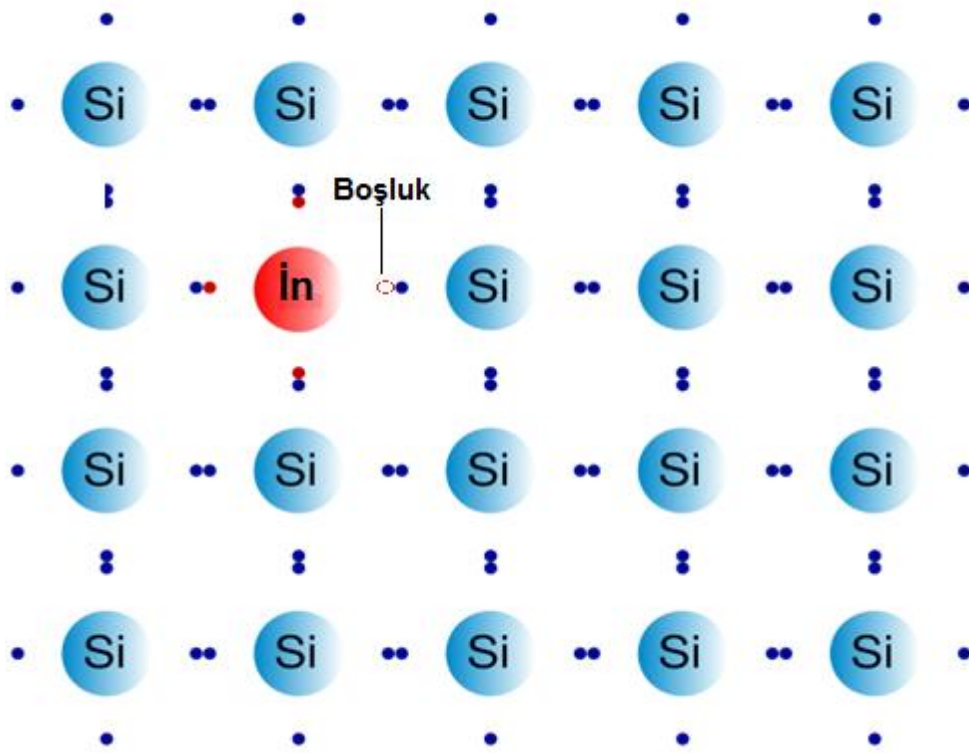
Bazı katkı maddeleri ve örgü bozuklukları bir yarıiletkenin elektrik özelliklerini çok şiddetli etkiler. Katkılama (doplama) işlemi sonucuna göre n tipi ve p tipi adı verilen iki farklı yarıiletken türü elde edilebilir.

N tipi yarıiletken oluşumunda son yörüngesinde 4 elektron bulunduran silisyum ya da germanyumun içine son yörüngesinde 5 elektron bulunduran fosfor (ya da arsenik, antimon) maddesi karıştırılırsa, fosforun 4 elektronu komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Bir elektron ise boşta kalır. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi serbest hale geçen beşinci fosfor elektronu, kristal yapıdaki madde içinde dolaşır. İşte elektron yönünden zengin olan bu karışıma n tipi yarıiletken denir. Kristal yapı içine katılan 5 elektronlu madde bir elektronunu yitirdiği için elektrikselsel olarak pozitif (+) yüklü iyon duruma geçer. Bu elektrikselsel durum basit olarak gösterilirken, çekirdek (+) yüklü, serbest halde dolaşan elektronlar ise (-) yüklü olarak ifade edilir. N tipi yarıiletkenin oluşumunda kullanılan maddeler elektron çoğalmasına neden olduklarından, bunlara verici (donör) adı verilir. N tipi yarıiletken haline gelmiş olan maddenin serbest hale geçmiş elektronları çok olduğu için, bunlara "çoğunluk taşıyıcılar" denir. Yani, n tipi maddede elektrik akımının taşınması işinde "çoğunluk" olan elektronlar görev yapar.



Şekil 2.3. N tipi yarıiletken

P tipi yarıiletken oluşumunda son yörüngesinde 4 elektronu bulunan silisyum ya da germanyumun içine son yörüngesinde üç elektron bulunan indiyum ya da galyum karıştırılırsa, indiyumun üç elektronu komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi silisyum ya da germanyumun elektronlarından birisi ise bağ yapacak indiyum elektronu bulamaz ve dışarıdan elektron kapmak ister. İşte elektron yönünden fakir olan bu karışım elektriksel olarak pozitif yüklü iyon kabul edilir. Elektronu ihtiyaç olan yer bir "oyuk (hole, delik, boşluk)" ile ifade edilir ve bu pozitif yüklü kabul edilir. Zira hole, her an "elektron çekmeye uygun" durumdadır. Hole yönünden zengin olan bu tip karışıma da p tipi madde denir. P tipi maddenin durumu basitçe gösterileceği zaman, çekirdek eksi (-) yüklü, oyuklar ise artı (+) yüklü olarak ifade edilir. P tipi yarıiletkenin oluşumunda kullanılan maddeler (indiyum, galyum, bor) elektron azalmasına neden olduklarından, bunlara alıcı (akseptor) adı verilir.

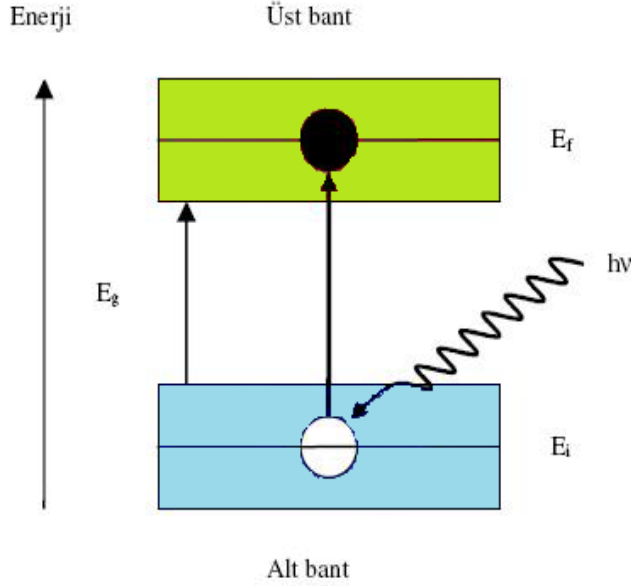


Şekil 2.4. P tipi yarıiletken

2.4. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarı iletkenler, morötesi, görünür bölge veya kızılötesine yakın spektrum bölgelerinde temel soğurma sınırına sahiptirler. Soğurma sınırının nedeni, malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasında elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bu işlemin tersine, yani elektronların uyarılma durum bantlarından foton salarak geri gelmesi işlemine ise bantlar arası ışımaya denir. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlenir. Bir malzemenin soğurma spektrumu, o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla ilgilidir. Bantlar arası soğurma, kuantum mekaniğindeki ışık-madde etkileşiminin, katılarda bant geçiş durumlarına uygulanmasıyla anlaşılır. Bir atomun enerji seviye diyagramı, o atomun kuantum enerji seviyelerinden (kesikli enerji seviyeleri) oluşur. Bu seviyeler arasındaki optik geçişler, soğurma (absorbans) ve yayılma (emisyon) spektrumlarında düz ve net çizgiler meydana getirirler. Geçiş enerjileri ve salınım

değerleri kuantum mekaniği kullanarak hesaplanır. Soğurma katsayısının frekansa bağlı olduğu görülür.



Şekil 2.5. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları

Şekil 2.5’de bir yarıiletken için iki ayrı bantın oldukça basitleştirilmiş enerji diyagramı gösterilmektedir. Bantlar arasındaki enerji boşluğu yasak enerji aralığı veya bant aralığı enerjisi olarak adlandırılır ve E_g olarak gösterilir. Seçim kurallarına bağlı olarak bantlar arası optik geçiş mümkündür. Geçiş esnasında, bir elektron düşük enerjili banttan yüksek enerjili banda foton soğurarak atlar. Bu geçiş sadece, düşük enerjili bantın ilk durumunda bir elektron varken meydana gelir. Pauli dışarlama prensibi ise, üst enerji bandındaki son durumun boş olmasını sağlar. Şekil 2.5’de gösterilen bantlar arası geçişlere enerji korunum kuralı uygulanırsa,

$$E_f = E_i + h\nu \quad (2.1)$$

eşitliği elde edilir. Burada E_i alt banttaki elektronun enerjisi, E_f üst banttaki son durumun enerjisi, h ise soğrulan fotonun enerjisidir. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları sürekli olduğu için, bantlar arası geçiş, sürekli frekans aralığında mümkün olmaktadır. Şekil 2.5’den görüleceği üzere $E_f - E_i$ ’nin minimum değeri E_g ’dir. Bantlar arası geçişlerin, $h >$

E_g olması durumunda gerçekleşmesi, soğurmanın bir eşik davranışı gösterdiğine işaret eder. Bu yüzden bantlar arası geçişler, alt eşik enerjisinden, bir üst eşik enerjisine doğru sürekli bir soğurma spektrumu oluşturur. Kesikli enerji seviyelerindeki atomların soğurma spektrumları ile bu spektrum çelişmektedir. Çelişkinin nedeni, bantlar arası geçiş işlemi elektron-delik çifti oluşumudur. Bant aralıkları arasındaki fark, optik özellikler için çok önemlidir. Temel soğurma bölgesinde, direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki çeşit bant geçişi gözlenir [24].

Direkt bant geçişinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarı iletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bantta bir delik meydana gelir. Doğrudan bant geçişlerinde enerji korunmaktadır. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler direkt bant yapısına sahiptirler. İndirekt bant geçişlerinde elektron, değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğrulması ve ardından da bir fotonun salınması veya saçılması gerekir [24].

2.5. Yarıiletken İnce Filmler

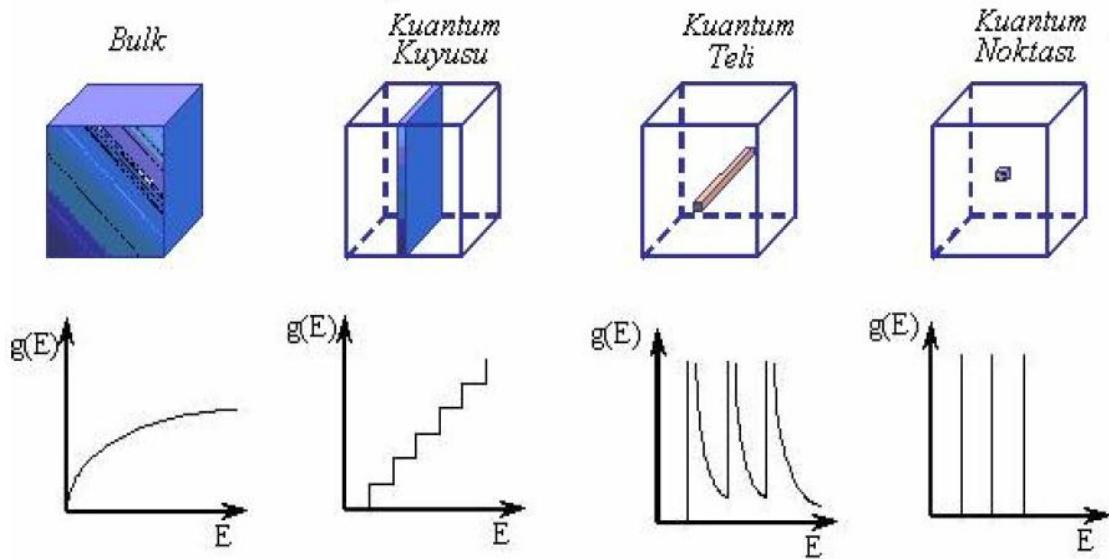
Bileşik yarıiletken tek kristal ince filmlerinin sentezi günümüzde hem teknolojik hem bilimsel bakımdan optoelektroniklerdeki ve yüksek verimli güneş pillerindeki birçok uygulamadan dolayı çok önemlidir. Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren yarıiletken teknolojisi üzerine olan ilgiyi günümüze kadar devam ettirmiştir. Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince film bilimi bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmiştir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, bir taban üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 μm civarında olan yarıiletken malzemelerdir [25].

Son yıllarda nanometre büyüklüğünde özellikle ince film formatında yarıiletken yapıda malzeme üretimi kayda değer bir ilgi alanına sahiptir. Güneş pilleri, süper kapasitörler, fotovoltaik araçlar ve elektrokromik pencerelerde kullanılan materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabilirliği, yarıiletken ince film ve nanoteknolojisi içeren çalışmalara olan ilgiyi artıran nedenlerden biridir. İnce film formatında nanokristal yarıiletken materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân verir. Bu tip malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenir. Bir yarıiletkenin nanokristal büyüklüğü, yarıiletkenin bant yapısını etkilediği için, yarıiletkeni oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olur. Nanometre büyüklüğündeki yarıiletken malzemelerin özelliklerinden biri de, yarıiletkenin sahip olduğu değerlik bandının (E_g) değeri artarken, yarıiletkenin nanokristal yapı çapının azalmasıdır [26].

Yarıiletkenlerin boyutu küçültülerek elektrik, optik ve termoelektrik özelliklerinde teknolojik mana ifade eden değişiklikler meydana getirilebilir. Kuantum sınırlama etkisi olarak bilinen bu etkinin bir sonucu olarak, yarıiletken materyallerin sahip oldukları elektronların hareket alanları, dolayısıyla da orbitallerinin bulunma ihtimallerinin olduğu bölgeler sınırlandırılabilir. Buna göre bir yarıiletkenin boyutunun değiştirilmesiyle elektronik yapısı, elektronik enerji seviyeleri ve bant aralığı değiştirilebilir. Boyutun, orbitallerin enerjisi üzerine yaptığı bu etki “kutudaki parçacık-dalga” modeli ile açıklanmaktadır [27]. Bu model, bir elektron içeren kutunun en küçük kutu olduğunu ve enerji seviyelerinin de birbirinden en uzak konumda bulunduğunu ifade eder. En yakın komşu etkileşiminin zayıf veya kuvvetli olmasına bağlı olarak elektronik bantların genişliği de değişecektir. Şayet etkileşim zayıf ise bantlar dar, kuvvetli ise bantlar geniş olacaktır. Metaller ve moleküler kristallerde en yakın komşu etkileşimi yok denecek kadar zayıf olduğundan yapıda mevcut olan bantlar dardır ve boyutun küçültülmesi ile optik, elektrik ve termoelektrik özelliklerde çok büyük bir değişim beklenmez. Metallerde fermi seviyesi süreklilik gösteren bandın merkezinde olup enerji düzey aralığı da çok küçük olduğu için, elektrik özellikler süreklilik gösterirler [28].

Yarıiletkenlerde ise fermi seviye, sınırları düşük enerjili optik ve elektriksel özelliklere sahip bantların arasındadır. Bundan dolayı, on binlerce atom büyüklüğüne sahip yarı iletkenlerde dahi optik uyarılmalar materyalin boyutuna bağlıdır. Boyut küçüldükçe elektronik uyarılmalar yüksek enerjilere kayar ve osilatör direnci çok küçük geçişlere kadar yoğunlaşır. Bu kuantum hapsolme, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi elektronik hallerin yoğunluğundaki değişmelerin sonucu olarak ortaya çıkar [29].

Tanecikler doğal olarak sadece yarı iki boyutlu bir sistem olan kuyu içinde hareket edebileceklerdir. Boyut küçüldükçe söz konusu seviyeler birbirinden ayrılacak ve belirgin hale gelecektir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki optik geçişler ise sadece bu sınırlı enerjilerde meydana gelecektir. Partikül boyutunun en önemli özelliği, tanecik boyutunun azalması ile birlikte kuantum alan etkisinin görülmesi ve elektronik absorpsiyon ile emisyon spektrumlarının önemli derecede mavi absorpsiyon dalga boyuna kaymasıdır. Bu elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumlardaki bazı farklılıklar, özellikle partikül boyutunun Bohr yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda göze çarpmaktadır [30].



Şekil 2.6. Boyutlarına bağlı olarak yarı iletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($g(E)$) enerjilerine karşı grafikleri

2.6. Termoelektrik Materyaller

Termoelektrik materyaller yarıiletkenlerin özel bir türü olup ısıyı direk elektrik enerjisine çevirirler [1]. Günümüzde sağlam, güvenilir, küçük boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyette, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutuculara duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Özellikle yeni ve daha küçük boyutta imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışına yaydığı ısının bertaraf edilmesi için alternatif soğutma cihazlarına gereksinim çok yükündür. Termoelektrik materyaller askeri ve elektronik uygulamalardan bireysel soğutma ihtiyacına kadar birçok alanda kullanılan ve ısı pompası özelliği olan cihazlardır [9,10].

Termoelektrik materyaller, ısı pompaları ve güç jeneratörleri uygulamalarına benzer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yeni materyaller geleneksel olarak kullanılan bütün soğutucular ve güç jeneratörleri yapımında kullanılabilir. En azından daha küçük boyutta soğutucular elde edilebilir [31]. Bu materyallerin sahip olduğu güç yoğunluğu ve hızın, çeşitli teknolojik uygulamalara önderlik etmesi beklenmektedir. Bu uygulamalara örnek olarak; bir çip üzerinde termokimya uygulamaları, DNA mikro dizileri, fiber-optik anahtarlar ve mikroelektrotermal sistemler verilebilir.

Termoelektrik aygıtların performansı ZT şeklinde ifade edilen değer katsayısı ile ölçülmektedir. Z materyallerin termoelektrik özelliklerini ortaya koyan bir değerdir ve T mutlak sıcaklık olmaktadır [32].

2.7. Termoelektrik Materyallerin Gelişimi

Termoelektrik materyaller, bir nesnenin sıcaklığını elektrik enerjisine çevirerek çevredeki sıcaklık ne olursa olsun, nesne sıcaklığını dengede tutarlar. Söz konusu bu materyaller, küçük bir soğutucu gibi çalışırlar. Termoelektrik materyallerin keşfi bilindiği kadarıyla 100 yıl öncesine dayanmaktadır. Manyetik alan yokluğunda termoelektrik materyaller Seebeck, Peltier ve Thomson etkileri ile açıklanmaktadır.

Termoelektrik materyallerin açığa çıkması, elektromanyetik ile neredeyse aynı döneme denk gelmektedir. Fakat bu alanda yapılan çalışmalar periyodik olarak hala sürmektedir.

Hans Christian Oersted derslerinde bu iki terimin birbirleriyle bağlantılı olduğunu kanıtladığında, 1820 yılına kadar elektrik ve manyetizma ayrı ayrı ele alınırdı [33]. Oersted, elektrik akımı iletken maddeden geçtiğinde, bir tel ile pusula iğnesinin hareket ettiğini tespit etmiştir. Sadece bir yıl sonra 1821 yılında, Thomas Johann Seebeck termoelektrik olgusunu göstermek için Oersted'in deneyinde değişiklik yapmıştır. Seebeck, kapalı bir devre sisteminde iki farklı metali birleştirerek uç kısmı ısıtarak pusula iğnesinin hareket ettiğini gösterdi [34]. Bu durumda, devrenin ısıtılmalı ve ısıtmasız bağlantılar arasındaki ısı akışı daha sonra Oersted'in deneyi gibi pusula iğnesi saptırıcı bir manyetik alan etkisi ile bir elektrik akımı meydana geldi. Ne yazık ki Seebeck, Seebeck etkisi olarak bilinen bir elektrik akımına sebebiyet veren sıcaklık gradyanını yanlış yorumladı. Aslında Seebeck, ısının doğrudan manyetizma haline dönüştüğünü vurguladı.

1834'de 30 yaşında başarılı bir bilim adamı olan Jean Charles Anthanase Peltier, Seebeck etkisinin çift taraflı keşfiyle [35] modern mirasa sahiplik etti [36]. Peltier elektrik akımını gönderdiğinde, iki farklı metal bağlantıları arasında sıcaklığın değiştiğini buldu. Fakat Peltier, deneysel kanıtının etkilenmediği favori bir hipoteze sahipti. Peltier joule ısıtma yasasını küçük akımlar için uygulamadığından yanlış ifade etti. Bundan 4 yıl sonra Heinrich Friedrich Emil Lenz, Peltier etkisini doğru anlayarak tercüme etti.

Clausius tarafından 1850 yılında termodinamiğin matematiksel teorisinin geliştirmesiyle birlikte, bilim adamları enerji dönüşümü üzerine çalışmalara başladı. 1851 yılında termodinamik prensipler ile Seebeck ve Peltier etkileri arasındaki ilişkiyi önce William Thomson daha sonra da Lord Kelvin el aldı. Söz konusu bu olay Kelvin bağlantısı olarak anılmaktadır. Thompson etkisi bir elektrik akımı ve sıcaklık basamağı aynı anda

uygulanırken, tek bir iletkenin geri ısıtma veya soğutmasından meydana gelmektedir [37].

1911 yılında Altenkirch tarafından materyallerin termoelektrik özelliklerini ortaya koyan bir değer katsayısı termoelektrik çalışmalarda önemli gelişmeydi [38]. Değer katsayısı kantitatif bir termoelektrik malzemeye sahip olmalıdır, istenen özellikleri özetler ve çeşitli potansiyel malzemeleri değerlendirmek ve karşılaştırmak için bir araç sağlamaktadır.

1927 yılında Lars O.Grondahl ve P.H. Gelger bakır levhanın oksitlemesiyle oluşan elektrik akımını doğru akıma çevirerek kaydettiler [39]. Bu çalışma ve benzeri buluşlarda metallere yük taşıma olayları cereyan etti. Daha sonraki yıllarda yarıiletkenlerin, metallere daha yüksek büyüklükte termoelektrik etkileri gösterdiği bulunmuştur [40].

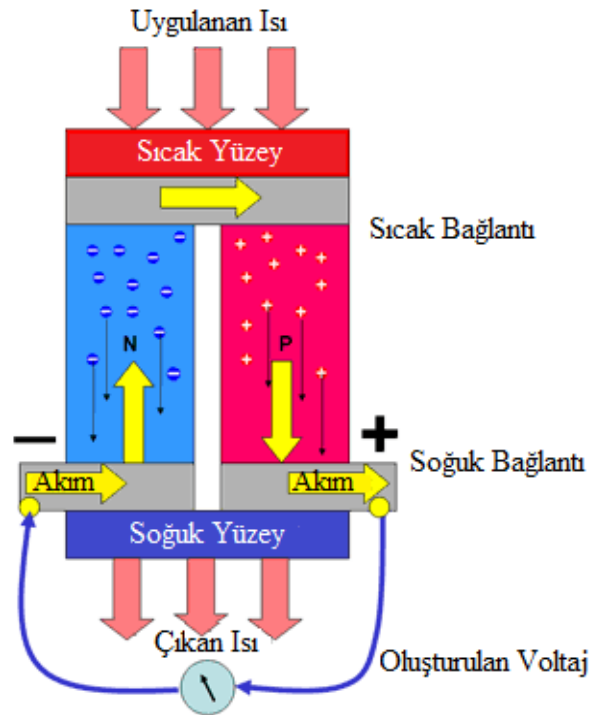
1949'da Abram Fedorovich Ioffe değer katsayısını kullanarak modern termoelektrik teorisini geliştirmiştir [5]. Ioffe, bizmut, antimon ve kurşunun tellürle yaptığı yarıiletken bileşiklerin metallere daha yüksek termoelektrik performans gösterdiğini tespit etmiştir. Öte yandan bizmut tellür ve kurşun tellürün alaşımlarının ise çok daha yüksek termoelektrik performans gösterdiğini bulmuştur. Ayrıca ticari termoelektrik jeneratör ve soğutucuların ülkesinde (bugünkü Rusya) kullanıma ön ayak olmuştur.

1990 yıllarının başlarında termoelektrik ilgi tekrardan yenilendi. Motivasyon bu kez çok yönlü olmuştur; alternatif katı hal enerji dönüşüm yöntemleri, yeni uygulamalar, yeni sentez teknikleri ve materyallerin sınıflandırılmasıyla daha iyi teorik anlayış ve deneysel karakterizasyonun tümü daha iyi termoelektrik kullanım için hareket etmektedir [41].

2.8. Seebeck, Peltier ve Thomson Etkileri

2.8.1. Seebeck etkisi

1821 yılında, Thomas Johann Seebeck kapalı bir devre sisteminde iki farklı metali birleştirerek uç kısmı ısıtarak pusula iğnesinin hareket ettiğini gösterdi [34]. Söz konusu bu durumda, devrenin ısıtmalı ve ısıtmasız bağlantılar arasındaki ısı akışı bir manyetik alan etkisi ile elektrik akımını oluşturdu. Fakat Seebeck, yapmış olduğu deneyde elektrik akımına sebebiyet veren sıcaklık faktörünün esas önemini yanlış yorumlamıştı. Esasında Seebeck, ısının doğrudan manyetizma haline dönüştüğünü ifade etmişti.



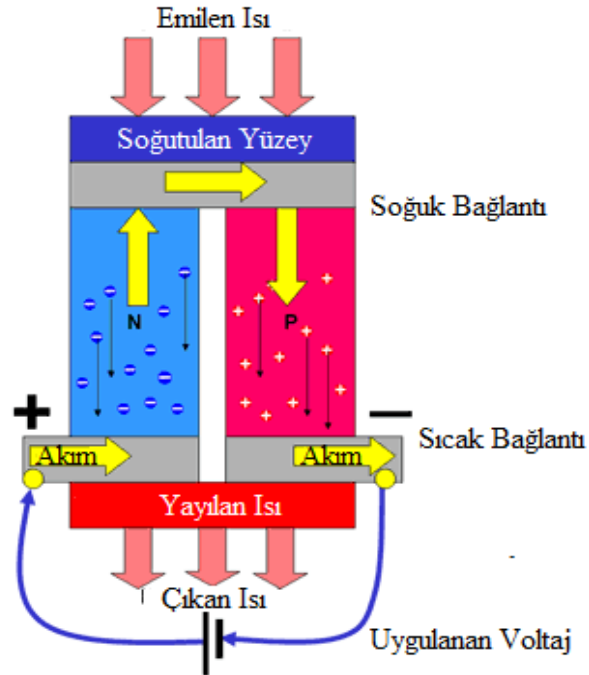
Şekil 2.7. Yarıiletken ısıl çift Seebeck etkisi

Isı, bir yarıiletken ısıl çiftin üzerine uygulandığında, ısı enerjisi iletken bandının içine aktarılmasıyla yük taşıyıcılar P tipi materyallerde deliklerin N tipi materyallerinde ise elektronların oluşmasına neden olur. N tipi materyallerde bu elektron akışı soğuk taraftan sıcak tarafa akan bir akım oluşturur ve orada elektron açığı nedeniyle

elektronların hareketi sıcak tarafa karşılık gelen pozitif yük ile soğuk tarafta oluşturmak için bir negatif yüke neden olur. P tipi materyallerde delikler göçe karşı yönde akan bir akım oluşturur. Soğuk tarafında inşa edilecek bir pozitif yük ve sıcak tarafında karşılık gelen negatif yük meydana gelir. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi, metalik bağlantılar yardımıyla oluşan akım bir dış devreye akacaktır. Oluşan akım sıcak ve soğuk birleşme yerleri arasındaki sıcaklık gradyanı ile ve voltajda sıcaklık farkı ile orantılıdır. Bir iletkenen geçen gelen ısı akımından elektrik enerjisi üretimi Seebeck etkisi olarak bilinmektedir [42].

2.8.2. Peltier etkisi

1834’de Jean Charles Anthanase Peltier, Seebeck etkisinin çift taraflı olduğunu bularak modern mirasa sahiplik etti [35,36]. Peltier, elektrik akımını gönderdiğinde, iki farklı metal bağlantıları arasında sıcaklığın değiştiğini buldu. Aslında Peltier, deneysel kanıtının etkilenmediği bir hipoteze sahipti. Peltier yapmış olduğu deneyi joule ısıtma yasasını küçük akımlar için uygulamadığından yanlış ifade etti.



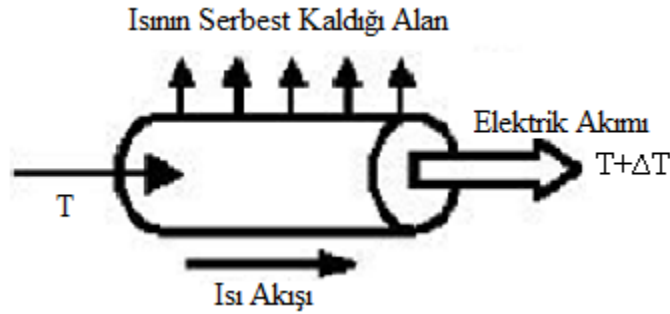
Şekil 2.8. Yarıiletken ısı çift Peltier etkisi

Şekil 2.8’de bir voltaj yarıiletken ısı çift üzerinde uygulandığı zaman, herhangi bir artı yük taşıyıcıları yarı iletkende mevcut zıt kutup ile bağlantı uçlarına doğru çekilecektir. Bu bir iletken üzerinden akım akış mekanizmasını vermektedir. Böylece n tipi materyallerde elektronlar, cihazın negatif kısmından pozitif ucuna doğru hareket ederler. Benzer şekilde p tipi materyallerdeki delikler negatif uca doğru göç ederler. Diğer bir deyişle yük taşıyıcılar cihazın uçları arasındaki voltaj ile oluşturulan elektrik alanı nedeniyle hızlanan materyal ile süpürülür ve onların artan kinetik enerji ısı olarak ortaya çıkar. Cihaz içindeki sıcaklık yük taşıyıcıların sayısına ve kinetik enerjiye bağlıdır. O bölgede yük taşıyıcıları konsantre edilir ve daha da azalır. Onlar yük yoğunluğu daha düşük olan bölgelere boşalmıştır. Böylece, uygulanan akımın büyüklüğü ile orantılı bir sıcaklık gradyanı, cihaz arasında oluşur. Isı sıcak bağlantı yerinden uzaklaştırılırsa, sıcaklık gradyanı ancak korunabilmektedir. Devam eden akım akışı cihazın aşırı ısınmasına neden olur. Bağlantı bölgelerinde oluşturulan ya da emilen ısı elektrik akımı ile orantılıdır ve orantılılık sabiti Peltier katsayısı olarak bilinir. Joule ısıtmanın (I^2R) aksine, Peltier etkisi akımın yönüne bağlı olarak tersine çevrilebilir. İletken boyunca elektrik akımının geçmesine neden olan bir ısı transferi Peltier etkisi olarak bilinmektedir [42].

2.8.3. Thomson etkisi

1851 yılında William Thomson termodinamik prensiplerden yararlanarak Seebeck ve Peltier etkileri arasındaki ilişkiyi bulmuştur. Thomson etkisi bir elektrik akımı ve sıcaklık basamağı aynı anda uygulanırken, tek bir iletkenin geri ısıtma veya soğutmasından meydana gelmektedir [37]. Söz konusu etki bir iletkenin iki ucunun farklı sıcaklıklarda tutuluyor olduğu durumda uygulanan akımın yönüne bağlı olarak enerjinin iletken üzerinde soğurulması ya da birikmesi olayına verilen isim olarak da karşımıza çıkmaktadır. Thomson etkisi ısıtmada veya soğutmada homojen bir iletken üzerinden akım geçtiği sürece sıcaklık gradyanının meydana geldiğini ifade etmektedir.

İki farklı metal iki uçlarından birleştirilmiş olsun. Bu durumda iken, eğer uçlarından birisi T_1 sıcaklığında çıkarılır ve diğer uç ise daha düşük bir T_2 sıcaklığında bırakılırsa devre içerisinde bir akım oluşur. Oluşan bu etki iki farklı metalin birleşim noktasında bir elektriksel gerilim meydana gelmesinden ötürü ortaya çıkar. Bu elektriksel gerilim, birleşme noktasının sıcaklığına bağlı olup metallerin farklı elektriksel ve termik özelliklerinden ileri gelir (Şekil 2.9).



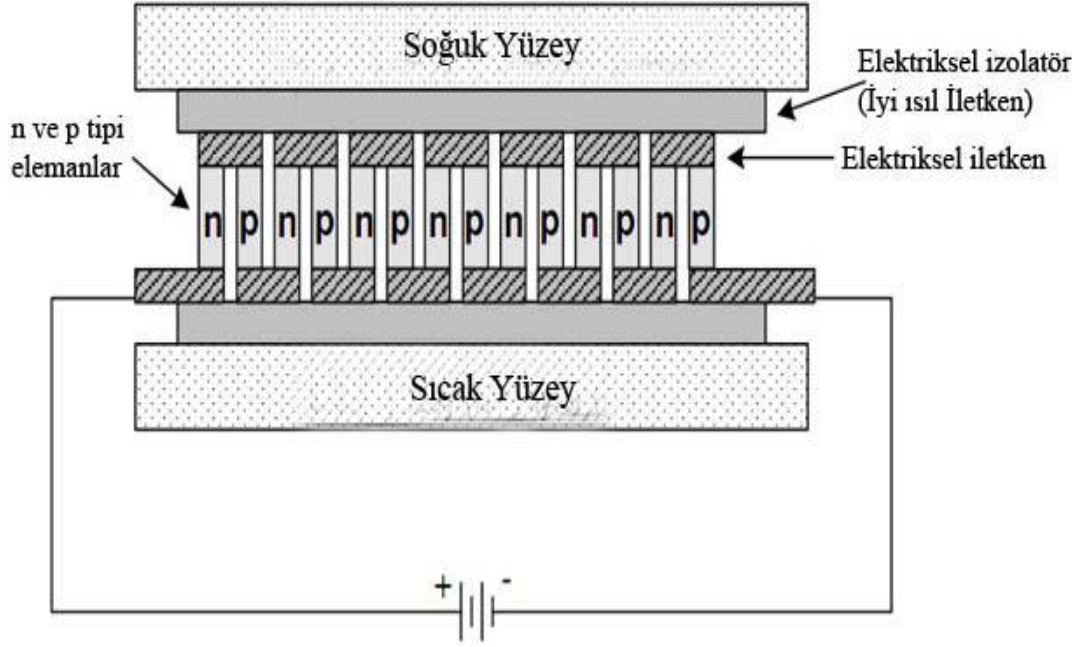
Şekil 2.9. Thomson etkisi

Biraz daha basite indirgenmiş olarak, daha yüksek bir sıcaklık derecesi olan T_1 'de elektronlar daha az sıcak olan uçta bulunan, her iki metaldeki elektronlara kıyasla daha yüksek termik enerji içermekte ve elektronlar, T_2 sıcaklık derecesine sahip uca doğru hareket etmektedir. Tanımda da bahsedildiği gibi Thomson etkisi enerjinin iletken üzerinde birikmesi olayıdır [43].

2.9. Termoelektrik Materyallerin Yapısı

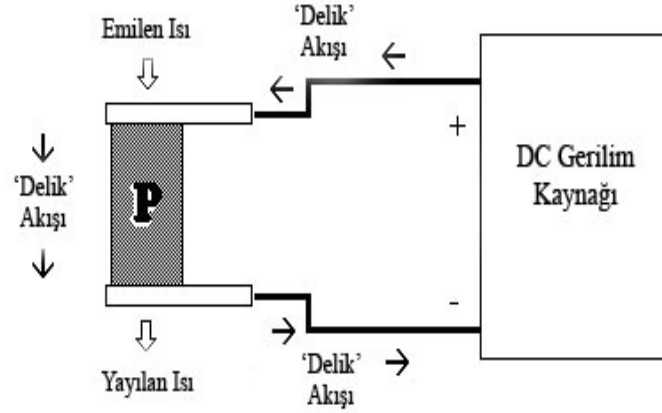
Termoelektrik materyaller, sıcaklık farklarının elektriğe, elektriğin de sıcaklık farkına dönüşmesi ile oluşan bir sistemdir. Termoelektrik çeviricinin iki yanına sıcaklık farkı uygulandığında bir gerilim farkı oluşur, ya da biz gerilim uygularsak, termoelektrik çeviricinin her iki yanına sıcaklık farkı meydana gelir. Bunu elektrik üretmek, cisimleri soğutmak cisimleri ısıtmak yada cisimlerin sıcaklığının ölçmek için kullanabiliriz. Çünkü ısıtma ya da soğutma işlemini uyguladığımız voltajın yönüne göre belirleyebiliriz. Termoelektrik çeviriciler sıcaklık kontrolleri için çok uygundur. Söz konusu termoelektrik materyaller bir n-tipi ve bir p-tipi yarı iletken çiftinden meydana

gelir. Termoelektrik soğutma, n ve p tipi yarı iletken metal çiftlerinden oluşmuş bir veya daha çok çiftten doğru akım geçirilmesiyle meydana gelir.



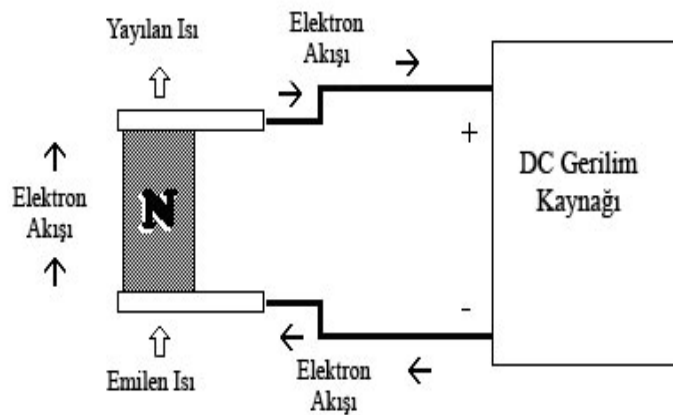
Şekil 2.10. Termoelektrik modülün yapısı

Şekil 2.10'da bir n ve p yarıiletken çiftinden meydana gelmiş bir termoelektrik soğutma modülü gösterilmiştir. N ve p tipi termoelemanlar elektriksel olarak seri, ısısalsal olarak paralel şekilde seramikler arasında bağlanırlar. Şekil 2.10'dan da görüleceği gibi soğutma durumunda, doğru akım n tipi yarıiletkeninden p tipine geçmektedir. Akım, düşük enerji seviyesindeki p tipi yarı iletken malzemeden yüksek enerji seviyesine geçtiğinde soğutulacak ortamdan ısı çekerek soğutma meydana getirmektedir. Soğuk ortamdan çekilen bu ısı, yüksek sıcaklıktaki ortama elektronlar vasıtasıyla transfer edilir. Böylelikle ısı, bir ortamdan çekildiği gibi başka bir ortama da terk edilmektedir. Dolayısıyla termoelektrik modül ısı pompası vazifesi de gösterir [44]. Termoelektrik modüller genelde alan sınırlamasının olduğu, güvenilirliğin önemli olduğu ve zararlı soğutucu gazların kullanılmasının istenmediği ortamlarda tercih edilirler. Termoelektrik soğutucu, DC (doğru akım) gerilimle çalışmakla beraber akım yönünün değiştirilmesiyle soğutma veya ısıtma rejimine kolayca geçebilmektedir [45].



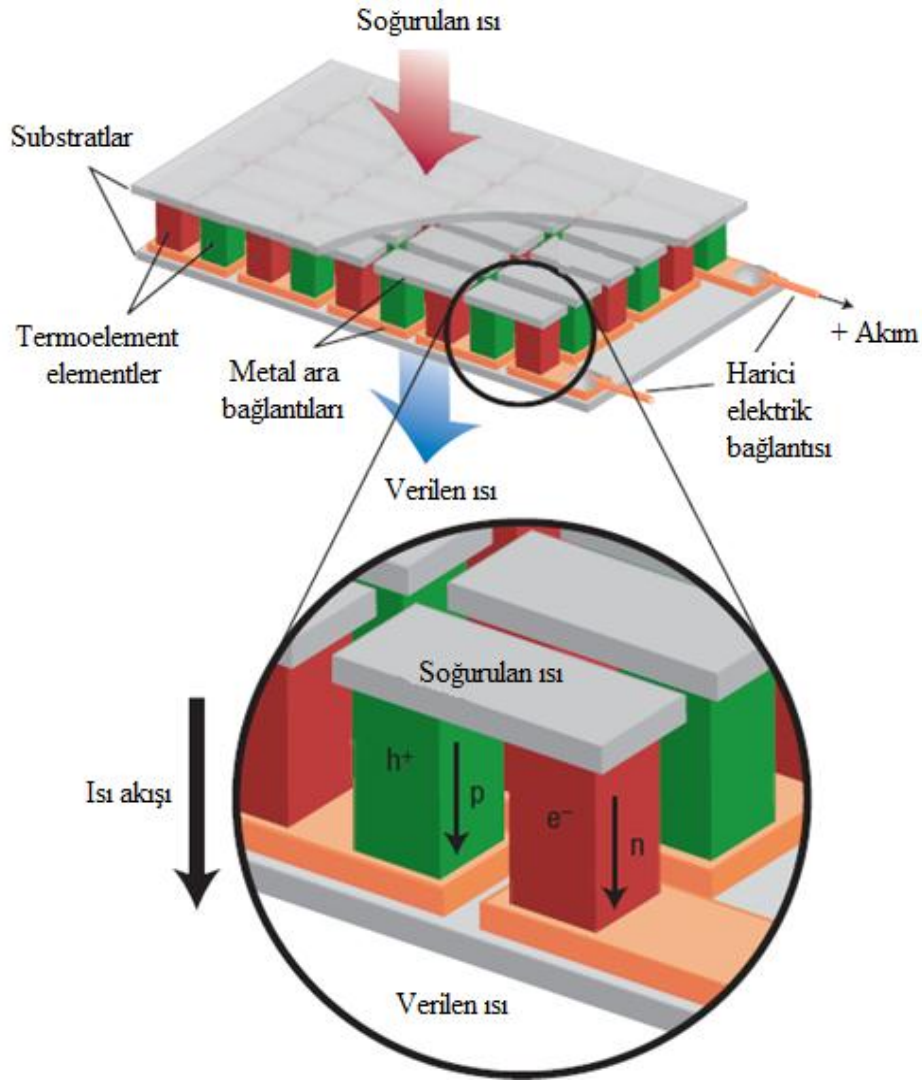
Şekil 2.11. P tipi elemanların çalışma prensibi

P tipi elemanlarda; elektrik akımı serbest “boşluklar” tarafından taşınır. Isı akımı, delik hareketiyle aynı yöndedir ve N-tipi elemanla seri bağlanınca ısıyı ters yönde iletir. N tipi elemanlarda ise; bol miktardaki serbest elektronlar hareket ederken, ısıyı da beraber taşırlar ve ısı akımı, elektrik akımıyla aynı yöndedir. Hem ısı akımını, hem de gerilimi artırmak için birden fazla eleman, birbirine seri bağlanır. Isı akımı aynı yönde kalmalıdır. Bağlantı kolaylığı için p ve n tipi elemanlar ardışık olarak kullanılır. Elektrik akımı zikzak çizerken, ısı akım yönü aynı kalır (Şekil 2.11-12) [45].



Şekil 2.12. N tipi elemanların çalışma prensibi

Metal tellerden oluşan termoçiftler ucuz ve güvenilir olup, sıcaklık ölçmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir termoçift iki farklı tel ya da yarıiletkenin katılımıyla tamamlanan ve bağlantı noktalarındaki sıcaklığın ölçümünde kullanılan basit bir elektrik devresidir. Bu iletkenler devreye katıldığında sıcaklık farklılıklarından kaynaklanan bir voltaj oluşturur. Fakat termoçiftler sadece voltaj oluşturmaktan daha fazlasını yapabilir. Isı motoru operatörü gibi ısıyı elektrik enerjisine dönüştürebilir (Seebeck etkisi) ya da bunun tam tersini yaparlar (Peltier etkisi). Yani elektrik akımının devreden geçirilmesiyle ısı kaybı oluşturulabilir ve termoçiftler soğutucu görevini üstlenir. Şekil 2.13’de termoelektrik materyallerin gerçekleştirebileceği aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Termoelektrik materyal yapısı [46]

Enerji dönüşümünün verimliliği termoelektrik materyallerin (n tipi ve p tipi yarıiletkenlerin) geometrisinden çok elektriksel ve termal özellikleri ile belirlenmektedir. Şekil 2.13’de gösterildiği üzere modern termoelektrik aygıtlar binlerce ayrı termoçiftten oluşabilir. Elde edilen bu aygıtların elektriksel ve termal özellikleri spesifik uygulamalarla uygun hale getirilebilir. Bu spesifik uygulamalar serilerdeki termoçiftlerin sayısı ayarlanarak ve geometrik faktörler değiştirilerek yapılır. Venkatasubramanian ve çalışma grubu tarafından geliştirilen yeni termoelektrik materyaller var olan termoelektrik teknolojinin daha yaygın kullanımı için ana basamağı oluşturmaktadır [32].

2.10. Termoelektrik Uygulamaları

Termoelektrik materyaller askeri ve elektronik uygulamalardan bireysel soğutma ihtiyacına kadar birçok alanda kullanılan ve ısı pompası özelliği olan cihazlardır [9, 10]. Termoelektrik materyaller bazı avantajları nedeniyle geleneksel sistemler yerine tercih edilebilirler: Sessiz ve titreşimsiz çalışmaları, güvenilir olmaları, emisyon yaymamaları, ozon, kloroflorokarbonlar gibi kimyasallara ihtiyaç duymadıkları için çevre dostu olmaları, kompakt olmaları ve sıcaklık kontrolünün kolayca yapılabilmesi [47]. Bu avantajları dolayısıyla sağlık, askeri, uzay ve özellikle bilgisayar çipleri gibi mikro aygıtlarda ısı kontrolü gibi çeşitli uygulamalar için ideal aygıtlardır. Tablo 2.1’de ticari termoelektrik soğutucuların kullanım alanları özetlenmiştir [48].

Tablo 2.1. Ticari termoelektrik soğutucuların kullanım alanı ve uygulamaları

Kullanım Alanı	Uygulamalar
Endüstriyel sıcaklık kontrol	Kritik elemanları sert çevre şartlarından korunması, PC mikroişlemcileri, mikroişlemci ve bilgisayarların nümerik kontrollerinde ve robotiklerde, yazıcı ve fotokopilerde mürekkep sıcaklığının dengelenmesi.
Bireysel	Dinlenme taşıt soğutucuları, mobil ev soğutucuları, araba soğutucuları, taşınabilir piknik soğutucuları, bira, şarap veya su soğutucuları, içecek kutu soğutucuları, motosiklet kasketi soğutucusu, taşınabilir insulin soğutucusu.
Askeri/ Uzay Araştırmaları	Elektronik soğutma, soğutulan elbise, taşınabilir soğutucu, kızılötesi sensörlerin soğutulması, lazer diyotların soğutulması, telsiz istasyonları için kabin soğutma, uzay teleskoplarında.
Laboratuar ve bilimsel cihazlar	Kızılötesi sensörlerin soğutulması, lazer diyot soğutucuları, entegre devrelerin soğutulması, laboratuar soğuk plaka, karıştırıcı soğutucu, soğuk oda, donma noktası referans banyosu, elektroforesis hücre soğutucusu.
Restoran cihazları	Krema dağıtıcısı, tereyağı dağıtıcısı.
Çeşitli Amaçlar	İlaç soğutucuları (sabit veya taşınabilir) , otel odaları soğutucuları, otomobil mini soğutucuları, otomobil koltuk soğutucuları, uçak içme suyu soğutucuları, yolcu otobüsü soğutucuları, gemi soğutucuları, karavan soğutucuları, DNA döngülerinde, tıbbi teşhis cihazları, masaj veya tedavi amaçlı sıcak/soğuk yataklarda.

2.11. Termoelektrik Materyallerde Verimlilik

Bir termoelektrik materyalin verimliliği bağıl olarak kullanılan malzeme ile ilgilidir. Tam anlamıyla tasarlanmış bir termoçiftin nasıl etkili bir materyal olacağı boyutsuz termoelektrik değer katsayısı olarak bilinen ve genellikle ZT şeklinde yazılan materyal özelliklerinin birleşimi ile ölçülmektedir. ZT , verimliliğin kısaltılmışı olarak düşünülebilir. ZT tanımı, hiç enerji dönüşümü olmadan ve tam bir aygıt kurmadan tek

bağlantı üzerinde ölçüm yapabilme avantajına sahiptir. ZT sonsuza doğru arttığı zaman termoelektrik aygıt olağan Carnot verimlilik limitine asimptotik olarak yaklaşır. Sonuç olarak termoelektrik aygıtların performansı, materyalin değer katsayısına (ZT) bağlıdır. ZT değeri aşağıdaki denklemlerle bulunmaktadır.

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho K_T} \quad (2.2)$$

Burada α , T, ρ ve K_T sırasıyla, Seebeck katsayısı, mutlak sıcaklık, elektriksel özdirenç ve toplam termal iletkenliği göstermektedir. Z materyal katsayısı; örgü termal iletkenliği (K^L), elektronik termal iletkenlik (K_e) ve taşıyıcı hareketlilik (μ) terimleri ile ifade edilebilir. Ayrıca verilen taşıyıcı yoğunluk (p) ve α ile ilişkili olarak ikinci. bir eşitlik elde edilmiştir. Burada bozulmamış yarıiletkenlerde Lorenz numarası (L_0) yaklaşık olarak $1,5 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ olmakla beraber, q elektronik yük ve σ elektriksel iletkenliktir.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{K_L + K_e} = \frac{\alpha^2}{\left(\frac{K_L}{\mu p q} \right) + L_0 T} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.2'ye göre; iyi bir termoelektrik materyalin maksimumu enerji dönüşümü için; Seebeck katsayısı büyük, ısınmanın az olması için elektriksel iletkenliğinin yüksek ve ısı transferinin az olması için termal iletkenliğinin küçük olması gerekmektedir [49]. İletken, yarıiletken ve yalıtkanlar için bu parametrelere ait değerler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir [50].

Tablo 2.2. Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların değer katsayıları ile ilgili parametreler

İlgili Parametre	Metaller	Yarıiletkenler	Yalıtkanlar
Seebeck Katsayısı α ($\mu\text{V/K}$)	1-10	100-500	1000
Elektriksel İletkenlik σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\geq 10^6$	$10^3 - 10^4$	$\leq 10^{-8}$
Termal İletkenlik K_T (W/m.K)	10 - 1000	1-100	0,01 - 1
Değer Katsayısı ZT	$\sim 10^{-3}$	1	10^{-10}

Genellikle bütün materyaller çok küçük değer katsayısına sahiptir. Bu durumda “termoelektrik materyal” terimi muhtemelen $ZT > 0,5$ olan materyaller için kullanılmalıdır. Yaklaşık 40 yıldır, en iyi termoelektrik özelliklere sahip olduğu bilinen materyallerin ZT değerleri 0,75 ve 1,0 arasında belirlenmiştir. Fakat Venkatasubramanian ve grubu tarafından yapılan çalışma çok ilginç bir raporla sonuçlanmıştır. Bu raporda $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ yarıiletkenlerinin ince filmlerinde ZT değeri 2,4 olarak ölçülmüştür. Yarıiletkenlerin değişen tabakaları ile oluşan bir süperkafes halindeki bu materyallerin alışılmadık yapıları sayesinde böyle yüksek ZT değerlerini sağlayabileceği görülmektedir. Oda sıcaklığında alınan önceki ZT değerleri, Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 bazlı bir yarıiletken yığın alaşımından elde edilmiştir. Görülmektedir ki, süperkafes yapısı ısı taşıyıcı fononların (kristal kafesinin kuantize titreşimleri) transferini önleyerek, akım taşıyıcı elektronların (ve boşlukların) transferini arttırmıştır. Her iki etki de ZT değerini arttırmaktadır [32].

Modern cihazların yapımında en çok yararlanan termoelektrik materyal türleri Bi_2Te_3 ve türevi olan bileşikler olup özellikle n tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ve p tipi $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, oda sıcaklığında çalışan termoelektrik soğutucularda kullanılan en iyi materyaller olarak düşünülmektedir [6]. Bu bileşikler 25 °C’de ve yığın (bulk) formda en etkili

termoelektrik materyal olma özelliğini hala sürdürmektedir [7]. Termoelektrik yığın materyalleri ile karşılaştırıldığında, termoelektrik ince film materyalleri ZT değerini arttırarak muazzam bir faaliyet sahası sunmaktadır [8]. Belirli alaşımlar için ZT değerinin arttırılması ile K_L değerinin μ değerinden daha çok azalması sağlanabilir [5]. Yaklaşık 40 yıl önce yapılan bir çalışmada, 300 K sıcaklıkta p tipi $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ ($x \approx 1$) için ZT değeri 0,75 olarak belirtilmiştir [51]. Ardından 300 K civarında termoelektrik materyallerin ZT değeri için birtakım gelişmeler sağlanmıştır. 300 K ve 2 GPa hidrostatik basınç altında $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ alaşımı için $ZT > 2$ şeklinde tahmin edilmiştir. Benzer bir çalışmada ise, 300 K'de p tipi $(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ alaşımı için herhangi bir yığın termoelektrik materyaldeki en yüksek ZT değeri $\sim 1,14$ olarak belirlenmiştir [52, 53]. Alaşım oluşumuna dayalı olan $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ve $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ termoelektrik materyallerinin ZT değeri, oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1'dir [54].

Değer katsayısı ZT ile ölçülen materyal özelliklerinin, günümüzdeki modern materyallerden daha iyi olduğu, birden fazla metot ile doğrulanmıştır. Ölçümler sonucunda bu materyallerin oda sıcaklığında kullanışlı olduğu da ispatlanmıştır. Bu teknolojinin gelişi uzun zaman almıştır ve güvenilir biçimde kullanılması da zaman alacaktır. Bu teknolojinin gelişimi giderek artmakta ve daha büyük ZT değerlerine sahip materyaller sentezlenmektedir [31].

2.12. ZT Değer Katsayısını Arttırma

ZT değer katsayısı yaklaşık 1 olan materyaller hakkındaki araştırmalara ilgi 1960'lerden sonra 30 yıl kadar yavaş yavaş azaldı. Fakat 1990'larda termoelektrik alana ilgi yeniden canlandı. Kafes termal iletkenliği azaltarak; diğer güç faktörlerini arttırmak birçok araştırmacının odak noktası oldu. Fosil yakıtlara bağımlılığı azaltacak alternatif enerji teknoloji araştırmaları, yüksek ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeyi hedeflemektedir. Buna göre yüksek ZT değer katsayısına sahip malzemeler özelliklerine göre belirlenmiştir.

2.12.1. Boyutsuz nanoteller

Boyutsuz nanoteller veya süper kafes yapısı nanoteller; 2-boyutlu süper kafes yapısı ince filmler ve 1-boyutlu karakteristik nanotellerden daha avantajlıdır. Boyutsuz nanotellerin ZT değerleri; 1-boyutlu nanotellerden daha iyidir. Teorik model; 77 K'de ZT değeri 6'dan büyük, 5 nm çapında PbTe/PbSe süper kafes örgülü nanotel üretilebileceğini öngörmektedir [55]. Bu ZT değeri; 1-D nanotellerden önemli ölçüde büyüktür. Bu da bu süper kafes yapısı nanotellerin termoelektrik aygıtların sistemlerinde kullanılmasına izin verir. Ancak şimdiye kadar süper kafes yapısı nanotellerin ZT değerlerinin arttırıldığına dair deneysel bir sonuç yoktur. Deneysel çalışmalar daha çok yüksek kalitede süper kafes yapısı nanotel sentezine odaklanmıştır. Son zamanlarda araştırmacılar Si/SiGe gibi kristal yarıiletken süper kafes yapılar; pahalı ve düşük depozit oranı olan buhar sıvı- katı büyüme tekniğiyle başarıyla sentezlemişlerdir. Fakat bu süper kafes yapısı nanoteller oda sıcaklığındaki termoelektrik cihazlar için çok uygun değildir. Çünkü oda sıcaklığı civarındaki ZT değerleri düşüktür [56].

2.12.2. Bir boyutlu nanotel ve nanotüp yapılar

1-D nanoteller araştırmacıların ilgisini çok fazla çekmektedir. Çünkü ZT değerleri daha büyüktür. 1-D nanotellerde tel eksenine normal yük taşıyıcılarının kuantum hapsolması; seebeck katsayısını arttırır. Eş zamanlı olarak güç faktörünün artması ve termal iletkenliğin azalması sonucu; ZT değeri önemli ölçüde artar. Şimdiye kadar 1-D nanotellerin ZT'sinde deneysel bir gelişme görülmemiştir. Nanotellerin şekil ve yüzey oksidasyonu problemleri; termoelektrik performans optimizasyonunu ve deneysel çalışmaları yavaşlatmıştır [57]. Tek boyutlu nanotelleri üretmek için uygun ve çok yönlü bir yöntem Martin-Gonzalez ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [58]. Bu teknikte eşit yarıçaplı, silindirik gözenekli kalıp istenilen nanosilindir yapının temelini oluşturur. Çoğunlukla kullanılan iki tip kalıp vardır: asitte tutulmuş polikarbonat membran ve gözenekli anodik alüminadır. Membranlardaki gözenekleri doldurarak nanotel oluşturmak için farklı yöntemler vardır: Basınç enjeksiyonu, buhar depozisyonu ve elektrodepozisyon. Bunlardan elektrodepozisyon nanotellerin üretiminde en kolay

yoldur. Düşük maliyet, fiziksel boyutun kontrol edilebilirliği ve yapısal yoğunluk nedeniyle tercih edilir. Nanotüp yapıda termal iletkenlikte; hesaplanan teorik değerden daha fazla azalma görülür. Çünkü fonon-yüzey dağılımı nanotellere kıyasla daha kuvvetlidir [54].

2.12.3. İki boyutlu termoelektrik nanoyapılar

Üç boyutlu bulk materyallerde; üç parametreden herhangi birindeki değişiklik diğerlerini de etkiler ve Z değeri çok fazla arttırılamaz. Daha az boyutlu nano yapılarda (Örneğin 2-D süper kafes yapısı, 1-D nanoteller ve nanotüpler, yarı 0-D süper kafes yapısı nanoteller) üç parametre bağımsız bir şekilde kontrol edilebilir. Nano yapılar aynı zamanda sınırlı fonon dağılımıyla elektriksel iletkenlikten çok termal iletkenliği azaltırlar. Son derece verimli termoelektrik enerji dönüşümü için ideal adaylar; düşük boyutlu, üç parametresi de kontrol edilebilen termoelektrik malzemelerdir [59].

Hick ve Dresselhouse termoelektrik güç üretimi için; boyutu küçültülmüş süper kafes yapılarının enerji aralığındaki elektron yoğunluğunu arttırmada avantajlı olduğunu ve bazı araştırmacılar süper kafes yapılarıdaki termal iletkenliğin saf bulk (yığın) materyalden, hatta alaşımlardan da düşük olabileceğini söylemektedir [60].

P tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ süper kafes yapıları birkaç nanometre kalınlığında N tipi Bi_2Te_3 tabaka ve p-tipi Sb_2Te_3 tabakasından oluşmaktadır. Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 her ikisi de rombohedral yapıdadır ve hegzagonal hücre ile gösterilebilir. Hegzagonal hücre; tabakaların c-eksenine dik; Bi_2Te_3 için $-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ - ve Sb_2Te_3 için $-\text{Te}^{(1)}-\text{Sb}-\text{Te}^{(2)}-\text{Sb}-\text{Te}^{(1)}$ - şeklinde sırayı izleyen benzer atomların dizilmesiyle oluşur. Böylece sadece düzen (veya moleküler ağırlık) modülasyonu vardır ve süper kafes yapının büyüme yönü boyunca kristal kafes modülasyonu yoktur. Yük taşıyıcıları ara birimler boyunca kolayca girebilir, çünkü kristal kafes yapısına uyur. Fakat fonon taşımada molekül ağırlığının uymaması nedeniyle $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ara birimlerden yansımış olacaktır. Bu yüzden süper kafes yapıda bu fonon engeli/elektron iletimiyle elektriksel

iletkenlikte kayıp olmazken, termal iletkenlik azalır. Sonuç olarak ZT değerleri önemli ölçüde artar [54]

2.12.4. İnce filmler

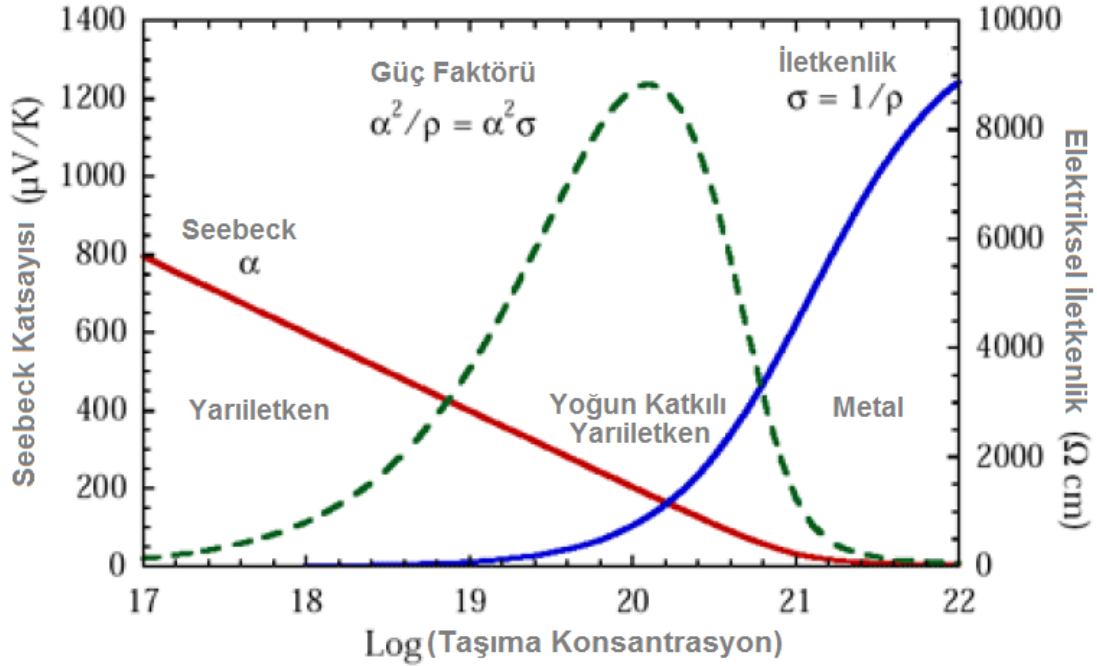
Mikro ve nano yapılı optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konulardan biridir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak 1 μm 'nin altında olan malzemelerdir [25]. İnce filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır [61].

Termoelektrik ince film cihazları, termal yük için soğutma cihazlarının izlerini eşleştirerek lokalize soğutma kavramına olanak sağlar. Bu da mikro elektronik prosesin kombinasyonu ile yapılır ve ilgi noktalarında termoelektrik cihazlar yerleştirme yeteneği; akımının tersine ısıtma ile gerçekteşir. Gerektiğinde, soğutma gücü, bu ince film süper kafes termoelementler, bulk (yığın) materyal cihazlardan daha hızlı hareket ettiğinden yaklaşık 23.000 kat daha hızlıdır. Bu durum ince filmlerin bulk (yığın) materyallerden ısı taşıma ile ilgili tepkime süresinin bir sonucudur [32].

2.12.5. Üç boyutlu termoelektrik yığın materyaller

Hem yığın (bulk) materyaller hem de düşük boyutlu nano yapılı materyallerde yeni gelişmeler meydana gelmektedir. Yığın materyallerde kafes termal iletkenliği azaltmak için fononlar kullanılmaktadır. Bu fononlar ana materyaldeki atomlar arası boşluklara eklenir. Onların titreşimleri ana materyal atomları ile uyumlu değildir. Böylece orijinal

kafes yapısında fononlar dağılır. Bu mantıkla oluşturulmuş birkaç sınıf yeni termoelektrik materyal keşfedilmiştir [62].

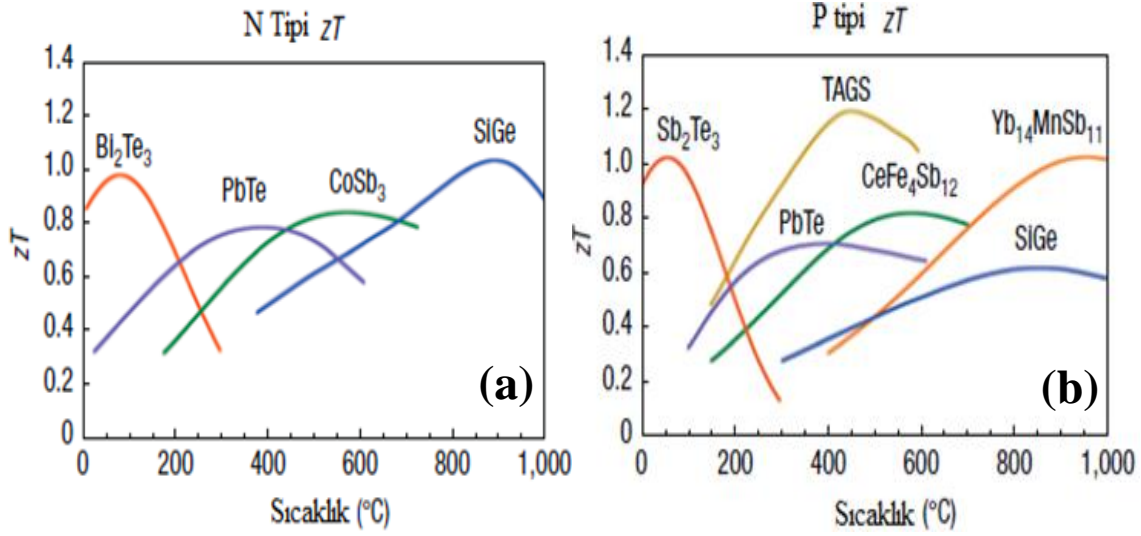


Şekil 2.14. Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonla değişimi

Termoelektrik malzemelerin araştırılmalarındaki ana amaç; ZT değer katsayısını geliştirecek malzeme kompozisyonu ve yapıları üretmektir. Fakat yığın materyallerde yüksek ZT değerlerinin önündeki engel α , σ , K_T parametreleridir. α 'nın artmasıyla; σ azalır veya σ 'nın artmasıyla α azalır veya K_T 'nin azalmasıyla α ve σ değişir. Düşük taşıyıcı konsantrasyonunda seebeck katsayısı büyür, fakat güç faktörü ($\alpha^2\sigma$) azalır, çünkü σ azalmaktadır. Taşıyıcı konsantrasyonu yüksek (örneğin metaller) olduğunda; σ büyük fakat α küçüktür. Güç faktörü eğrisinin tepe noktasında safsızlık katılmış (atomik olarak %1'den fazla yabancı element) yarı iletkenin taşıyıcı konsantrasyonu 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} 'tür (Şekil 2.14) [63].

Yarıiletkenler en yüksek değer katsayısını ulaşması yığın termoelektrik materyaller olarak kullanımı için en uygunudur [64]. Bu prensipleri kullanarak, yüksek ZT değer katsayısına sahip çeşitli materyaller geliştirilmektedir. Tek bir madde, tüm sıcaklık

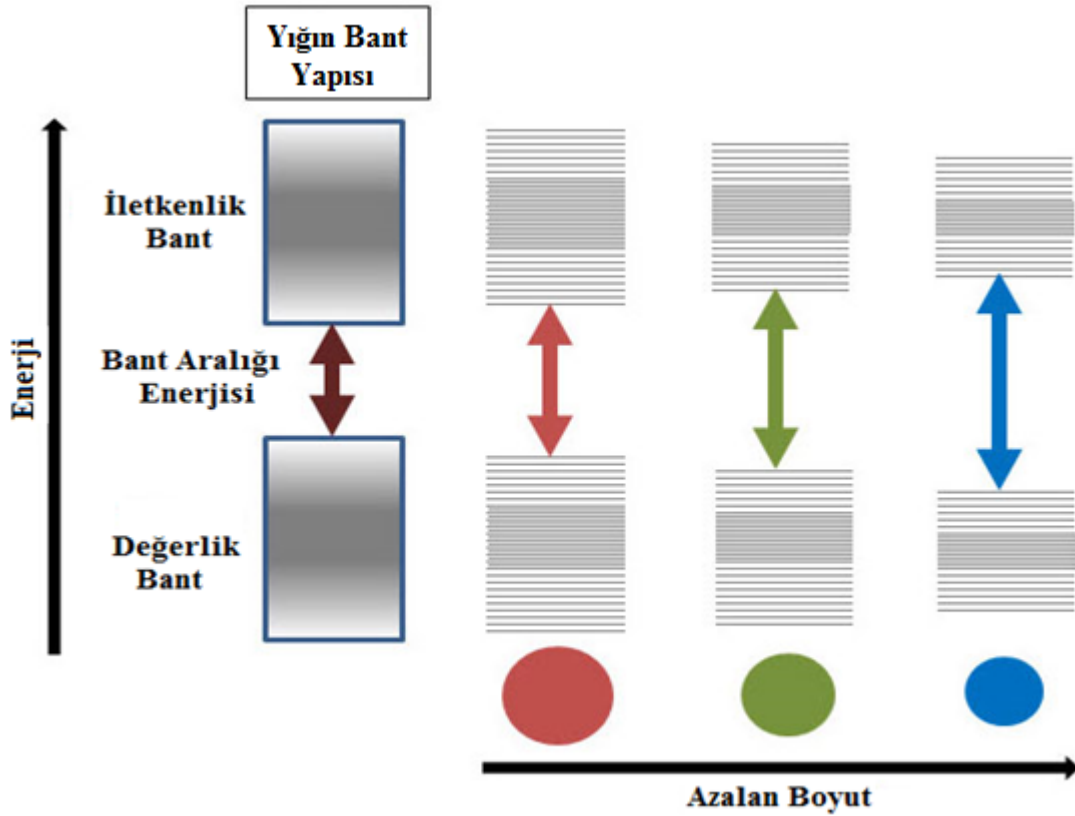
aralıkları için uygun olmamaktadır. Bu yüzden farklı materyaller çalışma sıcaklığına dayalı farklı uygulamalar için seçilmelidir. Söz konusu sıcaklığa göre n tipi ve p tipi olarak oluşan materyallerin ZT değerleri Şekil 2.15'te belirtilmiştir.



Şekil 2.15. (a) N tipi ve (b) p tipi termoelektrik materyaller için ZT değer katsayısı [47]

2.13. Termoelektrik Materyallerde Kuantum Boyut Etkisi

Termoelektrik materyaller genellikle 100 nanometre olarak kabul edilen sınırın altında kuantum yapıların özelliklerini göstermeye başlar. Kuantum yapılar periyodik cetvelde neredeyse bütün yarıiletken-metal bileşiklerinden elde edilebilir. Materyalin boyutu küçüldükçe elektronik uyarılmalar yüksek enerjilere kayar (Şekil 2.16). Ayrıca osilatör direnci de çok küçük geçişlere kadar yoğunlaşmaktadır. Bu kuantum hapsolme, elektronik hallerin yoğunluğundaki değişmelerin sonucu ortaya çıkar [29]. Bu olay ince film nanoyapılı materyallerin kuantum sınırlama etkisi olarak adlandırılmaktadır. Nano yapılı materyallerin boyutları ayarlanarak yüksek potansiyel uygulamalı cihazlar üretilebilir.



Şekil 2.16. Nano yapılarının boyutu ile bant enerjisi ilişkisi [65]

Termoelektrik yığın materyallerin kristal boyutları Bohr yarıçapından çok daha büyüktür. Kristalin bu mesafeden daha küçük hale gelmesi halinde ise, enerji seviyeleri artık sürekli şekilde davranmak yerine kesikli şekilde davranırlar. Aralarında küçük ve sonlu ayrımlar olur. Bu ayırık enerji seviyelerine sahip duruma kuantum sınırlaması denir. Bu durumdaki materyaller artık yığın materyalin özelliklerini göstermezler ve materyale gösterdiği kuantum özellikleri ve boyutları nedeniyle kuantum yapılar denilmektedir [66].

Yığın bir materyalde sınırlandırma yoktur, kuantum kuyusunda tek boyutta, kuantum telde iki boyutta ve kuantum noktada ise üç boyutta sınırlandırma söz konusudur. Kuantum noktada uç boyutta da sıkışan elektron enerjisini üst seviyelere çıkararak harcamadığı için kinetik enerjisi artmaya başlar. Bundan dolayı dalga boyunu kısaltır.

Bunun sonucunda elektronun yaptığı ışımanın rengi değişir ve bununla birlikte daha yüksek enerjiye sahip olduğu için değer katsayısı ZT değeri artmaktadır.

Bizmut tabanlı materyallerin, süperkafes yapıları [32] nanofilmler [67], nanoçubuklar [68] ve nanoteller [50] gibi çalışmalar nano boyutlarda sentezlenmesi halinde ZT değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Kuantum sınırlama etkisinden kaynaklandığına inanılan bu gibi gözlemlerin bir sonucu olarak araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Boyutun küçültülmesi ile elektrik ve optik özelliklerde olduğu gibi termoelektrik özelliklerde de değişiklikler gözlenmektedir. Boyutun küçültülmesi ile termoelektrik özelliklerin çok daha iyi değerlere ulaşacağı tespit edilmiştir. Bu durum termoelektrik bizmut tabanlı bileşik yarıiletken üzerinde yapılan hesaplamalar ile ortaya konulmuştur. Örneğin, oda sıcaklığında yığın haldeki üç boyutlu Bi tabanlı bileşiğin ZT'si yaklaşık olarak 1'dir. Yaklaşık 5 Å kalınlığında elde edilen iki boyutlu ince filmin kuantum kuyusunun hesaplanan ZT değeri ise yaklaşık 5 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde, 5 Å kalınlığında elde edilen kuantum çubuk yapısının ZT değerinin yaklaşık 14 olduğu tespit edilmiştir [68]. Bu harikulade değerler araştırmacıları termoelektrik Bi tabanlı bileşik yarıiletkenler üzerine çekmiştir. Sonuçta termoelektrik özelliklerin boyut bağımlılığı kuantum sınırlama etkisinin bir sonucudur. Bu etkinin bir sonucu olarak optiksel ve elektriksel özellikler de boyuta bağımlıdır.

Sonuç itibariyle ince film nanoyapılar, yığın hallerinden farklı olarak, dalga fonksiyonlu elektronların çok yönlü hareket alanlarını kısıtlayarak onların tek yönlü hareket etmelerini sağlarlar [69]. Böylece dalga fonksiyonuna sahip elektronların söndürücü girişim sayısının azaltılması sağlandığından, nano ölçekli cihazlar kısa zaman ve yüksek frekans gibi avantajlara sahip olurlar. Bu da elektronik cihazlarda daha hızlı data transferi ve daha fazla kayıt yoğunluğu sağlar.

BÖLÜM 3. ELEKTROKİMYASAL TEMEL PRENSİPLER

3.1. Giriş

Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalına elektrokimya denir. Elektrot çözelti sistemine bir elektrikselsel etki uygulandığında sistemin verdiği cevap elektrokimyasal tekniklerle ölçülür. Bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerini inceleyen bir grup kalitatif ve kantitatif yöntemler elektroanalitik kimya yöntemlerindedir. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına kadar ulaşabilmektedir. Ayrıca, maddelerin ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri hakkında bilgiler vermektedir [70].

Elektrokimyasal yöntemler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağı için spesifik, kullanılan cihazların ucuz, kimyasal türlerin derişimlerinden çok, aktiviteleri hakkında bilgi vermesi (bazı çalışmalarda, bazı elementlerin aktiviteleri derişimlerinden daha fazla önemlidir) ve yöntemlerde daha çok doğru akım kullanılması gibi diğer yöntemlere göre üstün durumdadır. Ancak reaksiyonlar için özel hücre gerekmekte, elektrokimyasal reaksiyonlar kimyasal reaksiyonların aksine heterojen reaksiyonlar olması ve reaksiyon ortamında kullanılan elektrolitin işlem sonunda geri kazanımı bazen çok zor olması nedeniyle diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları da bulunmaktadır [70].

Elektroanalitik kimya teknikleri temelde potansiyometrik ve potansiyostatik olmak üzere iki temel prensibe dayanmaktadır. Her iki türde de en azından elektrokimyasal hücreyi teşkil eden iki elektrot (iletken) ve elektrolit çözeltisi gerekmektedir. Potansiyometri pratik uygulamalarda büyük öneme sahip olan statik (akımın sıfır

olduğu) bir tekniktir. Numune bileşimi hakkındaki bilgi bir membran ile ayrılmış iki sistem arasındaki potansiyelin ölçümünden edinilmektedir. Çeşitli iyon-tanım prosesleri tarafından kontrol edilen olaylar için yüksek seçicilik vermesi amacıyla farklı membran materyalleri geliştirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan potansiyometrik probalar; protonlar ya da kalsiyum, florür ve kompleks örneklerdeki potasyum iyonları gibi iyonik türlerin tespiti için uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Potansiyostatik (potansiyel kontrollü) teknikler ise dinamik şartlara dayalı (akımın sıfır olmadığı) tekniklerdir. Burada, elektrot potansiyeli elektron transfer reaksiyonunu türetmek için kullanılır ve oluşan akım ölçülür. Potansiyometrik bir uygulamada, örneğin, pH-metre ile çözeltideki protonlar ölçülebilmektedir. Buna karşılık potansiyostatik tekniklerde elektrot-çözelti arayüzeyinde yük-transfer prosesleri (redüksiyon ve/veya oksidasyon) gerçekleştirilir [71].

3.2. Elektrokimyasal Sistemler

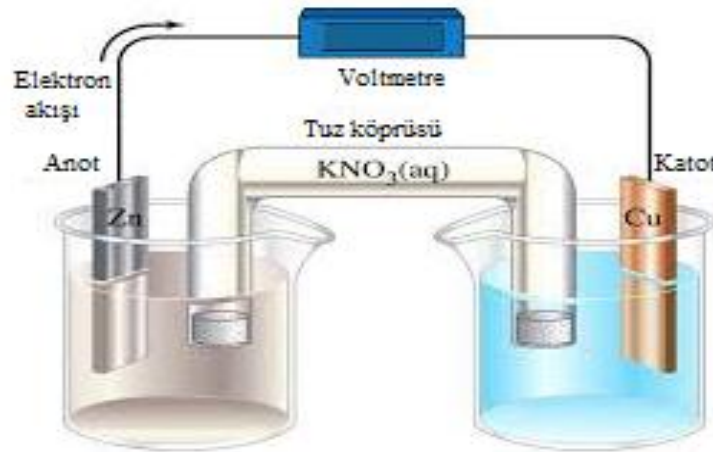
Elektrokimyasal işlemler elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal dönüşümlerin yapıldığı elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücreyi oluşturan bölümler; işlem yapılacak madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devreden meydana gelmektedir.

3.2.1. Elektrokimyasal hücre

Bir elektrokimyasal hücre her biri uygun bir elektrot çözeltisine daldırılmış, elektrot olarak adlandırılan iki elektriksel iletken oluşmaktadır. İndirgenme reaksiyonunun olduğu elektrot katot olup, yükseltgenme reaksiyonunun olduğu elektrot ise anotdur. Bir hücrede bir akım oluşabilmesi için; elektrotların bir metal iletkenle dış bağlantılarının sağlanması, çözeltiler arasında birinden diğerine iyon geçişine imkan verecek bir temas olması ve her iki elektrotun her birinde bir elektron aktarım reaksiyonunun cereyan etmesi gereklidir.

İçinde yürüyen iyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücelere ‘galvanik hücre’, ‘voltaik hücre’ ya da ‘kimyasal pil’ adı verilmektedir. Galvanik veya voltaik hüceler elektrik enerjisi üreten pillerdir. Bu hücelerde elektrotlardaki reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir. Tersine, içinde yürüyen iyonik tepkimelerle dışarıdan aldığı elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren hücelere ise ‘elektrolitik hücre’ denilmektedir. Bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır [72].

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan, reaksiyonların gerçekleştiği hüceler iki veya üç elektrotlu sistemlerdir. İki elektrot bulunduran hüceler, bir elektrolit çözeltisine daldırılan, anot ve katot adı verilen elektrotlardan oluşmaktadır. Anot, yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği, katot ise indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan bazı metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitleneceğinden anot olarak kullanılmazlar. Elektrokimyasal reaksiyon, güç kaynağının pozitif ucuna anodun, negatif ucuna da katodun bağlanmasıyla gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücelerin çoğunda, reaktifler arasındaki doğrudan reaksiyonun önüne geçmek amacıyla anot ve katot ayrı çözeltilere daldırılır. Şekil 3.1’de görüleceği üzere ayrı hücelerdeki anot ve katot bölmeleri cam ya da plastikten yapılmış bir tuz köprüsü vasıtasıyla dışarıdan birleştirilmektedir [22].



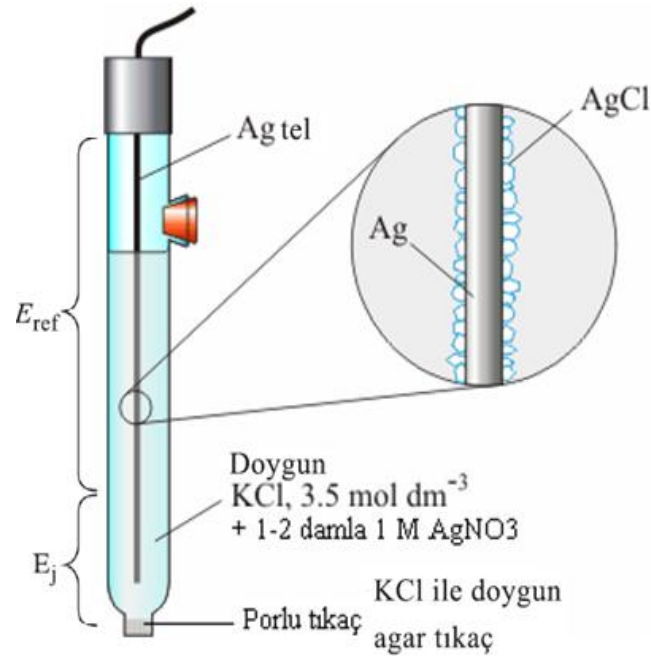
Şekil 3.1. İki elektrotlu elektrokimyasal hücre

İki elektrotlu hücrede, elektrot potansiyeli ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli tam olarak belirlenemediğinden genellikle üç elektrotlu hücreler kullanılır. Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrota göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Üç elektrotlu hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir [73].

3.2.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücrede; referans, çalışma ve karşıt olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

a) Referans elektrotlar: Pek çok elektroanalitik uygulamada elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit olması ve ortamdaki çözeltinin bileşiminden etkilenmemesi arzu edilir. Böyle uygun bir elektrota Referans elektrot denilmektedir. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının, ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, geriliminin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. En çok kullanılan referans elektrotlar; standart hidrojen elektrodu (SHE), doymuş kalomel elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür elektrotlarıdır (Ag/AgCl) [70]. Gümüş-gümüş klorür elektrotların ucu AgCl ile kaplanmış 1 M AgCl (KCl ile doymuş) çözeltisi içerisine daldırılmasıyla oluşur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Tipik bir gümüş/gümüş klorür referans elektrotu

b) Karşıt elektrotlar: Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Karşıt elektrotta elektroliti teşkil eden iyonlardan kaynaklanan küçük bir akım (faradayik olmayan akım veya kapasitif akım) gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır [74]. Farklı şekillerde platin karşıt elektrotlar Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3. Tipik Pt tel karşıt elektrotlar

c) Çalışma elektrotları: Elektrokimyasal türlerin reaksiyonlarının gerçekleştiği ve bu reaksiyonların incelendiği elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli

değiştirilebilmelidir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu; redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği anot materyali olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin ve altın gibi metaller kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılmaktadır. Katot olarak kullanılan çoğu metaller, oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılmazlar. Bahsi geçen elektrotlardan altın metali, (111) düzlemine sahip tek kristal formundadır ve çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Dolayısıyla Au(111) elektrotu laboratuvar şartlarında kolayca hazırlanabilmektedir [74].

Çalışmalarımızda Au(111) ve Au substratı kullanıldı. Au(111) kristal yapısının hazırlanışı şu şekildedir: Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin altın telin (%99,999 saflıkta) uç kısmı H₂-O₂ alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutularak damla üzerinde ortalama 3000 µm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyi elde edilir [75]. Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapı 100 µm'den büyük olan makroelektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip mikroelektrotlardır. Mikroelektrotlarda yarıçap 10 Å değerine kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak için de voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır [76].

3.3. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Örneğin, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri

gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları vardır. Bu tekniklerin bazıları aşağıda ifade edilmiştir.

3.3.1. Voltametri

Voltametri, Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir.

Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam konsantrasyon polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Potansiyometrik ölçümler, akımın sifıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Ayrıca elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek için kullandığı tedbirler daha değişiktir. Ayrıca bu iki yonteme göre voltametride analit minimum miktarda harcanır. Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametride yüzey alanı birkaç mm² den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır [70].

Voltametride elektroda, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale, akım cevapları alınır. Buna karşın 4 tip uyarma sinyali bulunmaktadır.

Bunlar;

- 1- Doğrusal Taramalı
- 2- Diferansiyel puls
- 3- Kare dalga
- 4- Üçgen (dönüşümlü).

3.3.1.1. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V'dan fazla olarak zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Buna voltamogram (uygulanan potansiyele karşı akım grafiği) denir. Potansiyostatta reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir. Bağımsız değişkenin mikroelektrodun referans elektroda karşı potansiyeli olduğunu yani mikroelektrot ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polografi ve hidrodinamik voltametri bu uygulamaya dayanır. Doğrusal taramalı voltametri için kullanılan potansiyostada (çalışma elektrodunun potansiyelini sabit bir değerde tutan cihazdır) bağlı olan elektrokimyasal hücrede 4 bileşen bulunur.

3.3.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi

Diferansiyel puls teknikleri birçok elektroaktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. En çok tercih edilen puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametrisi olup, bu teknikte yavaşça yükselen bir DC sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının biniştirilmesi ile oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir. Her bir analite ait yarı dalga potansiyeli;

$$E_p = E_{\frac{1}{2}} - \Delta E \quad (3.1)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada; ΔE , puls genliğidir. Puls genliğinin ve potansiyelin iyi seçilmesiyle duyarlılık artırılabilir. Birçok durumda 50 mV'lık bir potansiyel farkı ile pikler birbirinden ayırt edilebilir. Tersinmesiz redoks sistemlerinde daha düşük ve daha yayvan akımlar elde edilmektedir.

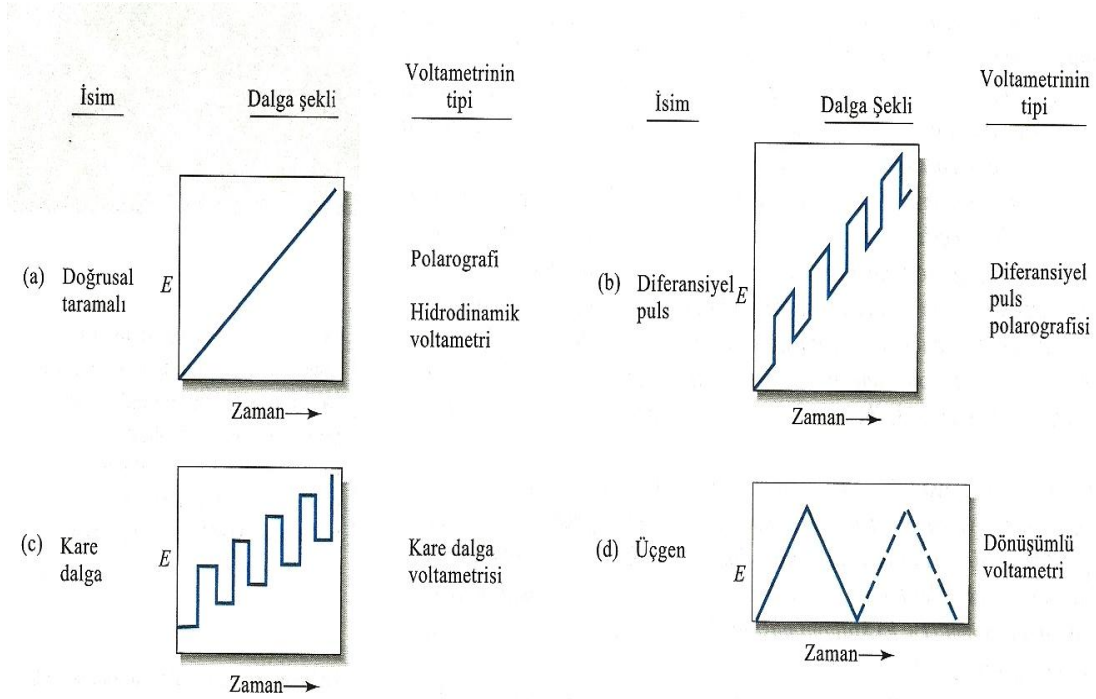
Diferansiyel puls tekniğinin avantajı, akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, 10^{-7} – 10^{-8} M derişimlerin tayinine imkân vermektedir.

3.3.1.3. Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametri geniş genlikli bir diferansiyel tekniktir. Basamakların üst üste biniştirildiği simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklidir. Her bir kare dalga dönüşümü için bir ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir de ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez örneklenir. Voltamogram mükemmel bir duyarlılık ve etkin bir ayırmayla sonuçlanır. Tayin sınırı yaklaşık 10^{-8} M'dir. Kare dalga voltametrisinin en büyük avantajı hızlı olmasıdır. Sonuç olarak analiz süresi çok belirgin bir şekilde azalır ve tüm polarogram birkaç saniye içinde kaydedilir. DPV ile karşılaştırılırsa; DPV'de analiz süresi yaklaşık üç dakikadır. Hızlı tarama sayesinde tek bir cıva damlası üzerinde tüm voltamogram kaydedilir. Tekniğin hızı, pek çok klinik uygulamalarında istenildiği gibi analizlenen örnek sayısını artırmasına izin verir.

3.3.1.4. Üçgen (dönüşümlü) voltametri

Potansiyel, üçgen şeklinde dalga verirken iki değer arasında devreder, ilkinde maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve aynı mutlak sayısal eğimle eski değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem zamanın fonksiyonu olarak kaydedilen akımla defalarca tekrarlanır. Tam bir devir 100 saniye veya daha fazla sürede tamamlanır. Dönüşümlü voltametri kullanılan yöntemdir. Çeşitli şartlar altında yükseltgenme – indirgenme reaksiyonları hakkında bilgi verir.



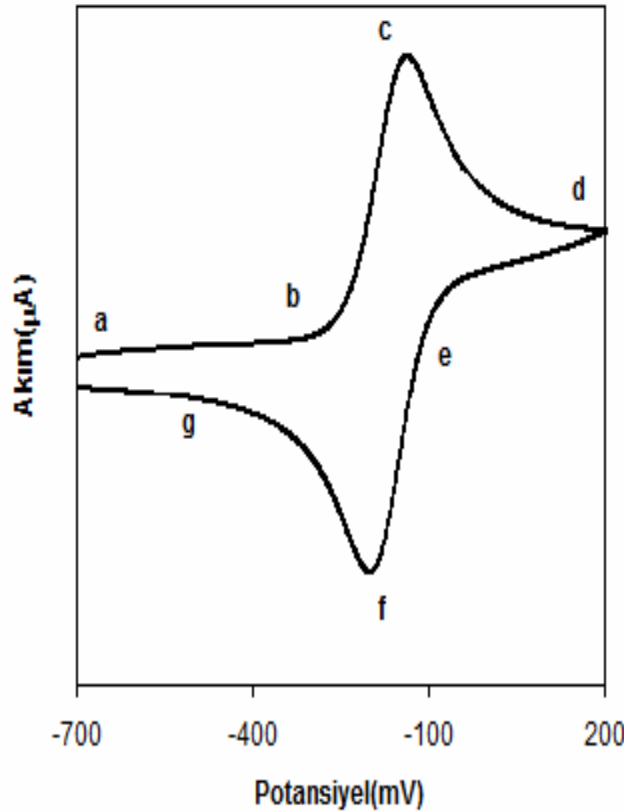
Şekil 3.4. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

Genellikle elektrokimyasal bilgiler, dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak elde edilen voltamogram adı verilen potansiyele karşı akım değerlerinin alındığı grafikler şeklinde verilir. Bir elektrokimyasal hücrede reaksiyon gerçekleşirken oluşan akım ve potansiyel değerleri aynı anda ölçülebilir. Şekil 3.4'de d grafiği dönüşümlü voltametri de görülmektedir.

Voltametri de, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali mikroelektrot bulduran elektrokimyasal hücreye uygulanır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametri de çok değişik uyarma sinyalleri kullanılır.

Dönüşümlü voltametrimin bir örnek üzerinde açıklanması amacıyla Şekil 3.5'te tipik bir voltamogram gösterilmiştir. Bu voltamogram bir A maddesi için -700 mV ile $+200$ mV arasında 50 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel -700 mV'tan başlanıp b noktasına ulaşınca kadar tarandığında herhangi bir akım gözlenmemektedir. Demek ki A maddesinin yükseltgenmesi için gerekli potansiyel bu aralıkta değildir. Ayrıca bu aralıkta indirgenip yükseltgenecek herhangi

bir tür bulunmamaktadır. Potansiyel b noktasına gelince A türünün A^+ türüne yükseltgenmesi nedeniyle bir anodik akım gözlenir. Akımın maksimum olduğu c noktasına kadar A türünün yüzey derişimi giderek azalırken akımda ani bir artış meydana gelir.



Şekil 3.5. Tipik bir voltamogram gösterimi

Daha sonra akım, difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesi sonucu hızla azalır. d noktasında tarama yönü ters çevrildiğinde bu defa reaksiyon tersine döner. Yani A^+ türü A türüne indirgenir. Dolayısıyla f noktasında bir katodik akım gözlenir. Yine aynı şekilde difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesine paralel olarak g noktasına kadar akım azalır [71].

Dönüşümlü voltametriye elektrot reaksiyonlarının oluşabileceği potansiyel sınırlarını belirlemek çok önemlidir. Bunun için önce belirlenen potansiyelden itibaren taramaya başlayarak, oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenir. Bu bölgeleri belirleyecek en iyi tarama hızını da bu esnada belirlenmesi gerekir. Taramalar

yapılırken yalnızca 1. tarama kinetik parametrelerin ölçülmesinde kullanılır (1. tarama için başlangıç şartlarını tanımlamak mümkündür), n. Taramaya doğru elektrot yüzeyinde ürün birikmeleri olduğundan piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca tepkenlerin derişimleri, pH ve sıcaklık gibi değişimleri de takip etmek gerekir. Elektrotlarda değişikliğe uğrayan maddeler göç, konveksiyon ve difüzyon hareketleri ile taşındıklarından bunlardan yalnız difüzyon etkisini inceleyebilmek için elektrolite, göçü üzerine alan, ama elektrot reaksiyonlarına katılmayan bir destek elektroliti eklenir. Kararlı hale erişmek için konveksiyonunda sabit olması gerekir, bu ise ya elektroliti sabit hızla karıştırmak ya da döner elektrotlar kullanmakla sağlanır. Dönüşümlü voltametri de en uygun sonuçlar karıştırmadan elde edilmektedir. Bu koşullarda elektrot reaksiyonu yalnızca elektrotta değişikliğe uğrayacak iyonların elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözelti içine difüzyon hızına bağlı olur. Gerek karıştıran ve gerekse karıştırılmayan elektrolit çözeltilerinde, elektrot yüzeyinde hemen hemen hareketsiz halde bulunan bir sıvı tabakasının bulunduğu kabul edilir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak değişikliğe uğrayan maddeler bu sıvı tabakası arasından elektrot yüzeyine ancak difüzyonla geçebilirler [77].

Dönüşümlü bir voltamogram aşağıdaki gibi bir dönüşümlü reaksiyonu göstermektedir.



İleri yöndeki taramada bir elektroredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile oluşmuştur.

İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı (I_{pa}) katodik pik akımına (I_{pc}) eşit olur. Eğer çözeltide yalnız oksidant maddesinin bulunduğu ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyonun bulunmadığı kabul edilirse, tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir [78]. Bir elektrokimyasal reaksiyon için Randles-Sevcik eşitliği,

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.3)$$

şeklinde. I_p , pik akımı (amper); n , transfer edilen elektronların sayısı; A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Pik akımı tarama hızı ile doğru orantılı olarak artmasına rağmen pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır ve dönüşüm potansiyeli ile tarama sayısına bağımlıdır. Dönüşümlü bir elektrot reaksiyonu için anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasında $(0,059/n)$ V değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E_o) eşittir. Gerçek deneylerde tek elektron transferi için beklenen 59 mV, çözeltinin gösterdiği direnç ve datanın elektronik veya matematiksel düzenlenmesi nedeniyle oluşan küçük bozulmalar sonucu nadiren gözlenmektedir. Tarama hızı sabit olduğunda I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanarak nicel analiz yapılabilir.

Dönüşümlü bir voltamogram için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı yaklaşık olarak $I_{pa}/I_{pc} \cong 1$ olup, tarama hızının arttırıldığı durumlarda bile bu oran değişmemektedir [79].

3.3.2. Elektroliz

Elektroaktif maddenin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelendikten sonra maddenin verdiği reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınması, ayrıca deney şartlarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz; akım kontrollü ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemlerden akım kontrollü elektroliz deneysel olarak basit olmakla beraber daha önceleri tercih edilen bir metot idi. Günümüzde ise akım kontrollü elektroliz tek ürünlü reaksiyonlarda ve kompleks olmayan sistemlerde kullanılmaktadır. Eğer birden fazla elektron transfer basamağının söz konusu olduğu kompleks sistemler mevcutsa seçici reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi uygulanmalıdır.

a) Akım kontrollü elektroliz: değişken voltaj kaynağı veya değişken direnç kullanılarak anot ile katot arasından sabit doğru akımın geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Çalışma elektrotu ve karşı elektrottan oluşan iki elektrotlu sistem kullanılır. Elektroliz olayı toplam bir reaksiyon olarak gösterilebilir.

Bu redoks reaksiyonu için Nernst denklemine göre oksidant konsantrasyonu zamanla azalacaktır. Buna bağlı olarak potansiyel de zamanla değişecektir. Ortamdaki oksidant tamamen tüketildiğinde potansiyel kısa bir süre için sabit değerde kalıp negatif değerlere doğru kayma gösterecektir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (3.4)$$

Ancak, bir sistemde birden fazla ürün farklı potansiyellerde oluşuyorsa bu yöntem ile seçici bir elektroliz gerçekleştirmek çok güçtür. Örneğin, sistem iki tane redoks sistemi ihtiva ediyor olabilir. Eğer bu redoks sistemlerinin potansiyelleri birbirine çok yakın ise elektrolizi sona erdirmek ve seçici reaksiyon yapmak mümkün olmayabilir. Böyle bir dezavantaja sahip olsa da, sabit akım elektrolizi reaktiflerin elektrokimyasal metotla oluşturulup ortamdaki reaktantlarla reaksiyona girmesinde çok kullanılır.

b) Potansiyel kontrollü elektroliz: Bu yöntemde potansiyostat yardımıyla elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon gerçekleştirilir. Bu sistemde çalışma ve karşı elektrotun yanı sıra referans elektrot da kullanılmaktadır. Elektroliz sırasında potansiyostat anot ile katot arasındaki toplam voltaj farkını sabit tutmak için devamlı olarak voltajı ayarlar. Böylece, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyeli istenilen bir değerde daima sabit tutulur. Bunun sonucu olarak seçici bir reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır.

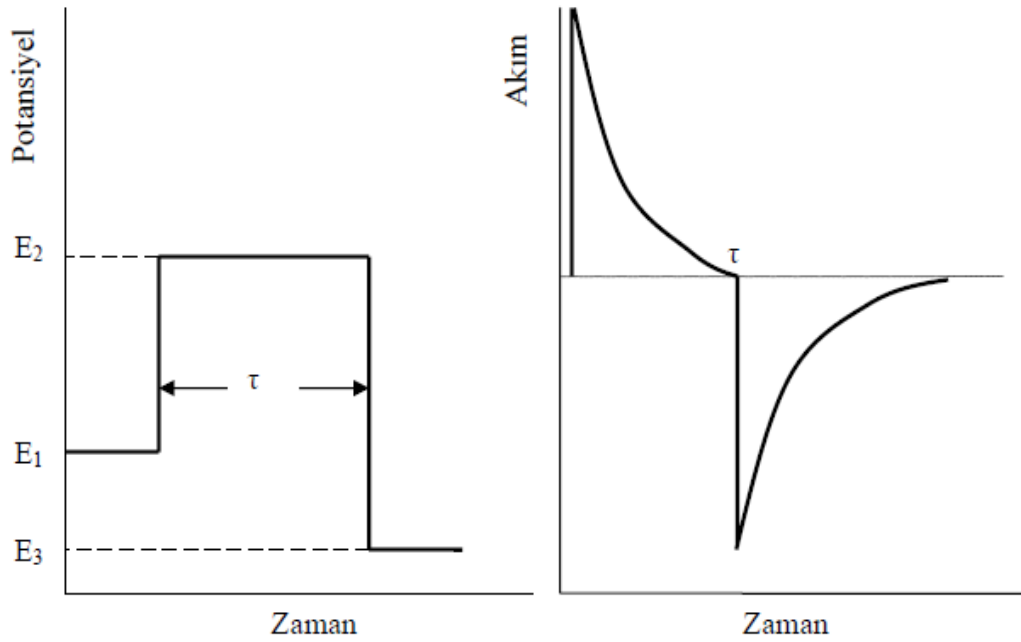


Eşitlik 3.5'teki reaksiyona göre zamanla yüzeye gelen oksidant miktarı azalacağından akım düşecek ve reaksiyon bitecektir. Nernst denklemine göre

elektroaktif maddelerin konsantrasyonları reaksiyona göre zamanla deęiŒecektir. Bu yöntem ile elektrot potansiyellerinin uygun bir Œekilde kontrol edilmesi ve istenilen elektrokimyasal depozisyonlar, ayırmalar ve/veya sentezler kolaylıkla gerekleŒtirilebilmektedir [79].

3.3.3. Kronoamperometri

Kronoamperometri tekniğinde, karıŒtırılmayan bir çözeltide, alıŒma elektrotunun potansiyeli τ süresi için reaksiyonun olmadığı bir potansiyelden (E_1), reaksiyonun olduğu bir potansiyele (E_2), sonra tekrar reaksiyonun olmadığı bir potansiyele (E_3) deęiŒtirilir ve oluŒan akım zamana karŒı grafik edilir (Œekil 3.6). Bu grafiğe kronoamperomogram denir. Kronoamperometrinin uyarma sinyali kare dalga voltaj sinyalidir. Kronoamperometri tekniği, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının açıklanması için oldukça faydalı bir tekniktir [80].



Œekil 3.6. Kronoamperometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım-zaman grafiği

3.3.4. Kronokulometri

Kronokulometri tekniğinde, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrotunun potansiyeli t suresi için reaksiyonun olmadığı bir potansiyelden (E_1), reaksiyonun olduğu bir potansiyele (E_2) sonra tekrar reaksiyonun olmadığı bir potansiyele (E_3) değiştirilir ve ölçülen yük zamana karşı grafik edilir (Şekil 3.7). Bu grafiğe kronokulogram denir. Kronokulometride yük, akım zaman eğrilerinin integrasyonu ile elde edilebilir [81,82].

$$Q = \int_0^1 idt \quad (3.6)$$

Ölçülen yük üç komponentten meydana gelir;

1. Elektroaktif türlerin difüzyon kontrollü reaksiyonu sonucu meydana gelen yük.
2. Elektrot yüzeyinde adsorbe olmuş elektroaktif türlerin elektrolizi sonucu meydana gelen yük.
3. Elektrot yüzeyinde potansiyel değişikliği ile oluşan çift tabakanın şarjı ile meydana gelen yük.

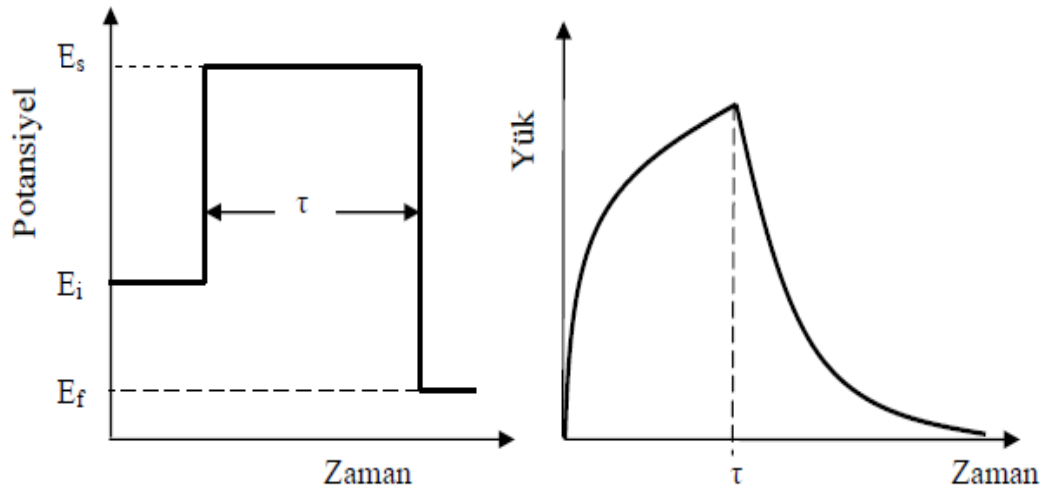
Buna göre toplam yükü ($Q_{top.}$) matematiksel olarak ifade edersek;

$$Q_{top} = Q_{dif} + Q_{ads} + Q_{çift} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7'nin daha açık ifade edilmiş şekli,

$$Q_{top} = \int_0^1 idt = \frac{2nFAC_0^0 D_o^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} + nFA\Gamma_0 + Q_{çift} \quad (3.8)$$

Bu iki eşitlikte; $Q_{top.}$, toplam yükü, $Q_{ads.}$, elektroaktif türün adsorbsiyonu sonucu meydana gelen yükü, $Q_{çift}$, çift tabakanın şarjı için gerekli yükü, Γ_0 , yüzey konsantrasyonunu (mol.cm^{-2}) ifade etmektedir.



Şekil 3.7. Kronokulometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen yük zaman grafiği

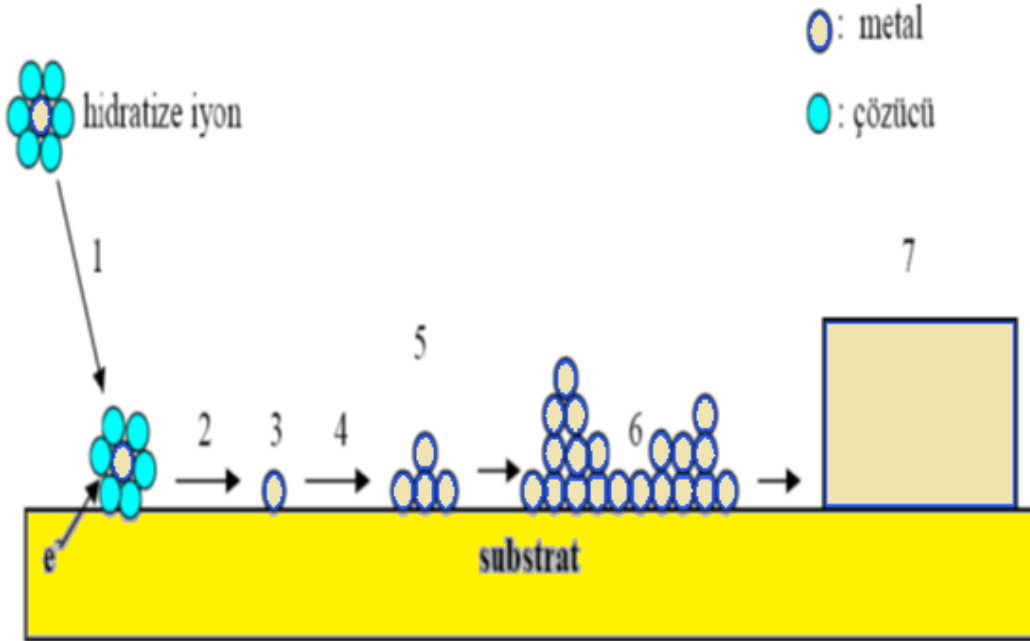
Kronokulometri tekniği için kullanılan cihaz, bir elektroliz hücresi, bir potansiyostat ve Eşitlik 3.6'ya göre kulon (coulomb) sayısını tayin etmeye yarayan integre bir devreden meydana gelir [80].

3.3.5. Elektrokristalizasyon

Elektrokimyasal sentez yöntemlerindeki birçok önemli elektrot reaksiyonu ya metal depozisyonunda olduğu gibi çözeltideki iyonların indirgenmesinin bir sonucu olarak ya da anodik bir film oluşturmak için elektrotun oksidasyonu ve anyonlarla ardışık reaksiyonu ile katı bir fazın oluşumunu sağlayarak meydana gelir. Bu tür elektrot prosesleri elektrokristalizasyonla açıklanır. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon, difüzyonla yüzeye gelen çözelti iyonlarının elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturmasıdır. Şekil 3.8'de şematize edilen ve 7 aşamadan oluşan elektrokristalizasyon basamakları şu şekilde sıralanabilir [83]:

1. Elektrot yüzeyine çözeltideki iyonların difüzyonu,
2. Elektron transferi,
3. Çözücü moleküllerinin kısmen ya da tamamen sıyrılması sonucu atomların yüzeyde adsorplanması,
4. Adsorplanan atomların yüzey difüzyonu,

5. Tamamen düz veya yabancı bir yüzey üzerinde kritik çekirdekleri oluşturmak için adsorplanan atomların kümeleşmesi,
6. Çekirdek etrafında adsorplanan atomların birleşmesi,
7. Depozitin kristalografik ve morfolojik özelliklerinin gelişimi,



Şekil 3.8. Bir substrat üzerinde metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları

Bu proseste, buhar fazından homojen çekirdekleşmede olduğu gibi çekirdek ile elektrot arasındaki temas alanı çok küçüktür ve elektrot üzerinde küçük küresel damlacıklar oluşur. Eğer elektrot prosesi genel olarak aşağıdaki reaksiyon şeklinde ise dengedeki elektrot potansiyeli (E_e) Nernst eşitliği ile verilir.



$$E_e = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{Red}{Ox} \quad (3.10)$$

Başka bir deyişle elektrot üzerindeki bir yüzey fazı ve onunla temasta bulunan bir çözelti fazı arasındaki denge, dönüşümlü elektrot potansiyeli (E_e) ile tanımlanabilir. Şayet söz konusu denge potansiyelinden daha büyük bir potansiyel (aşırı potansiyel) elektrota uygulanırsa elektrokristalizasyon meydana gelir. Söz konusu potansiyelin uygulandığı depozisyona da aşırı potansiyel depozisyonu (OPD) denilmektedir. Yani

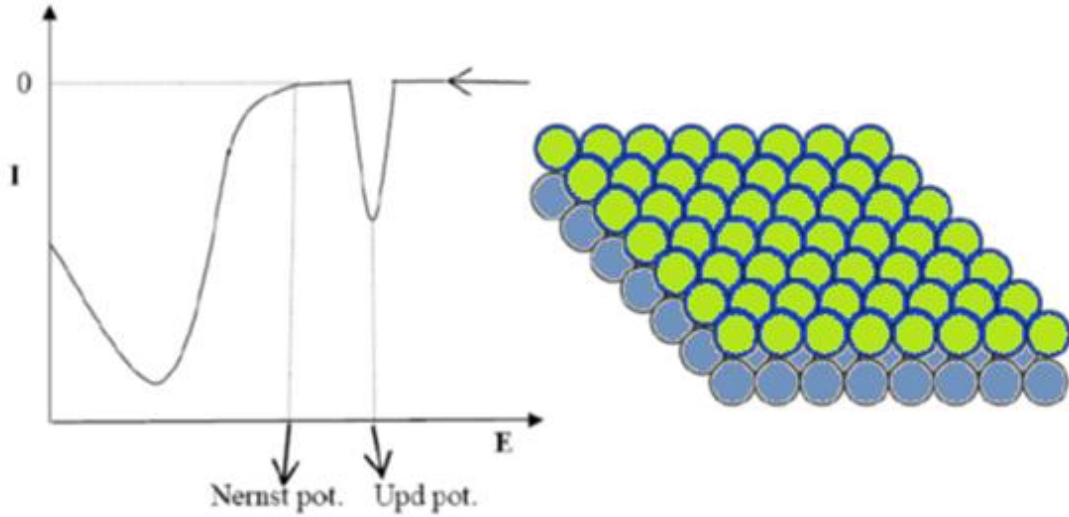
elektrokristalizasyonun gerçekleşmesini sağlayan yürütücü kuvvet, elektrot potansiyelinin aşırı potansiyel olarak bilinen denge değerinden sapanması ile sağlanır.

$$\eta = E - E_e \quad (3.11)$$

Elektrokimyasal çekirdekleşmenin klasik teorisine göre serbest aktivasyon enerjisi, aşırı potansiyelin tersinin karesine bağlı olmaktadır. Bu durum bir metal için elektrot (veya Nernst) potansiyelinden daha negatif potansiyellerin uygulanması demektir.

İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı düşünceye göre bir metal için Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde elektrodepozisyon gerçekleşebilmektedir. Buna göre bir metalin yabancı bir metal substrat üzerinde Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde bir atomik tabakasının deposizyonuna potansiyel altı deposizyon (UPD) denir [84]. Görüldüğü gibi Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde substrat üzerine depozit olan metal atomları Şekil 3.8'teki gibi üst üste gelerek üç boyutlu bir yığın (bulk) oluştururken, upd potansiyelinde yapılan deposizyon neticesinde substrat üzerinde metalin sadece tek atomik tabakasından ibaret iki boyutlu depoziti oluşmaktadır. Şekil 3.9'da UPD potansiyelinde gerçekleşen tek atomik tabakalı deposizyon gösterilmiştir. Ancak bu noktada UPD'nin bazı metaller için hala söz konusu olmadığını, fakat bazı ametaller (S, Te) için geçerli olduğunu söylemek gerekir. UPD yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Buradan UPD'nin adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu bölgede uygulanan potansiyel bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini engeller. Oysa yığın (üç boyutlu) depozit olan metal atomları difüzyon kontrollü oldukları için üst üste rahatlıkla gelebilirler.

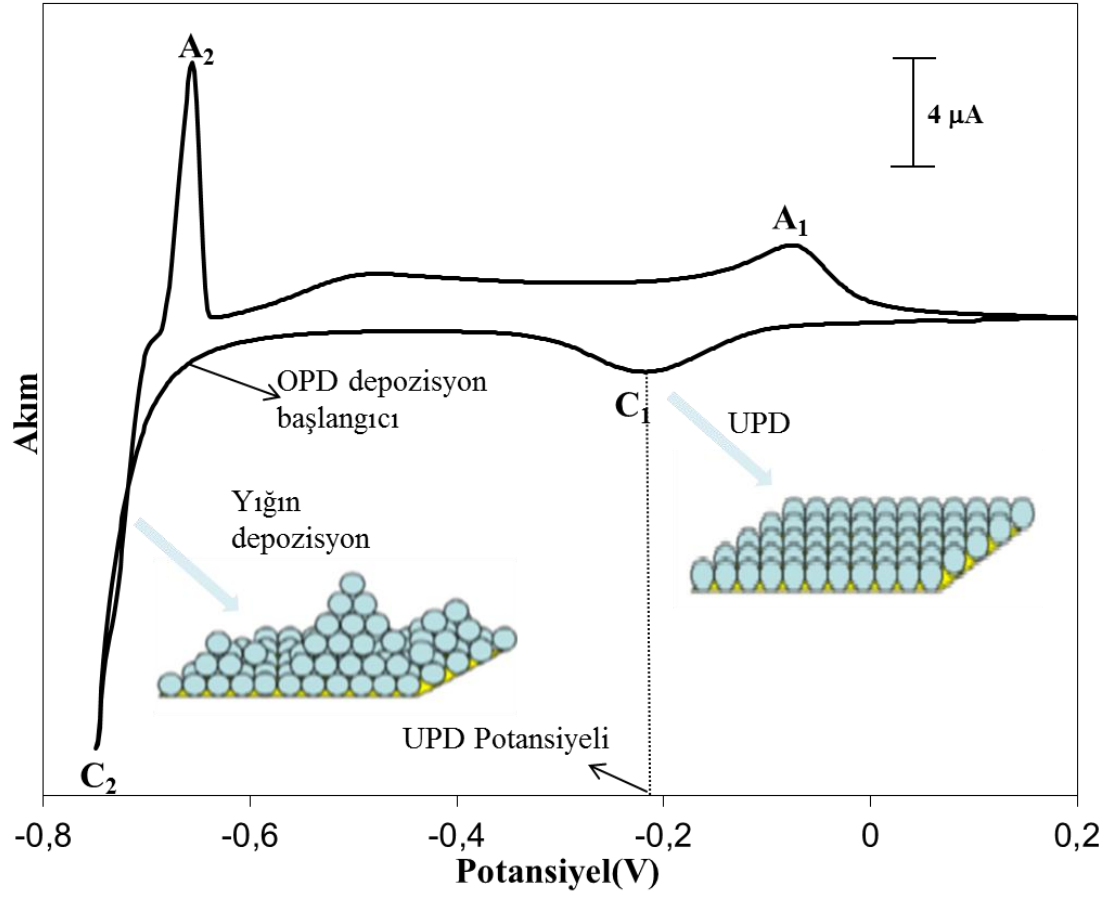
Şekil 3.9'da görüldüğü gibi herhangi bir metalin elektrokimyasal deposizyonunda sadece uygulanan potansiyele bağlı olarak birbirinden farklı boyutlara sahip depozit yapılar oluşmaktadır. Genelde metal elektrodepozisyonu iki basamakta gerçekleşir. Yabancı bir substrat (S) üzerinde bir metalin (M) elektrokimyasal deposizyonundaki ilk basamak çözeltideki metal iyonlarının yüzeye adsorplanmasıdır. İkinci basamak ise çekirdek büyümesi ile metal tek tabakasının gelişimidir [85].



Şekil 3.9. Bir metalin UPD'sini gösteren sembolik voltamogram

Şekil 3.10'da bir metalin iyonlarını ihtiva eden bir çözeltiliden Au(111) elektrot üzerinde OPD ve UPD bölgelerini kapsayan bir aralıkta alınan dönüşümlü voltamogramlar (akım-potansiyel grafiği) ve bu esnada meydana gelen olaylar gösterilmiştir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, metalin Nernst potansiyeline doğru negatif yönde taranacak olursa Nernst potansiyeline ulaşmadan daha pozitif bir potansiyelde (-220 mV) bir pik (C_1) gözlenir. Bu pik, metalin altın elektrot üzerinde tek tabaka depozisyonuna karşılık gelen UPD pikidir. Bu noktadan geriye doğru yani, pozitif yönde tarama yapılırsa tek tabaka metal atomlarının sıyrılmasına karşılık gelen bir sıyrılma piki (A_1) gözlenir. Şayet, Nernst potansiyeline doğru taramaya devam edilirse kırınımın meydana geldiği yer OPD depozisyon başlangıcı daha sonra metal atomlarının yığın depozisyonuna karşılık gelen bir C_2 piki, tekrar geri yöndeki taramada ise yığın halde yüzeye depozit olan atomların sıyrılmasına karşılık gelen bir A_2 piki gözlenir. Görüldüğü üzere Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde substrat üzerinde depozit olan metal atomları üst üste gelerek bir üç boyutlu yığın (OPD) oluştururken, UPD potansiyelinde yapılan depozisyon neticesinde uygulanan potansiyel gereği substrat üzerinde metalin sadece tek bir atomik tabakadan ibaret, iki boyutlu depoziti oluşmaktadır (Şekil 3.10). UPD yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için, metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Uygulanan potansiyel, bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini sağlayacak yeterlilikte bir güce, yani negatif potansiyele sahip değildir. Oysa OPD bölgesinde metal atomlarının üst üste gelebilmesini sağlayacak

büyükükte bir potansiyel mevcut olduğu için metal atomları üst üste rahatlıkla gelebilirler [73].



Şekil 3.10. Au(111) elektrodu üzerinde bir metalin UPD ve OPD özelliklerini gösteren dönüşümlü voltamogramı

BÖLÜM 4. LİTERATÜR ÖZETİ

Çevre dostu ve daha verimli enerji teknolojileri gün geçtikçe daha çok ilgi görmeye başlamıştır. Özellikle yeni ve daha küçük boyutta imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışına yaydığı ısının bertaraf edilmesi için alternatif soğutma cihazlarına gereksinim çok yoğundur. Enerji teknolojileri içinde, yarıiletken termoelektrik materyaller, günümüzde sağlam, güvenilir, küçük boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyetli, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutucular olarak kullanılabilirler.

Bilindiği kadarıyla birçok element, bileşik ya da alaşım termoelektrik özellikler göstermektedir. Ancak, gösterdikleri termoelektrik performanslar diğer yarıiletken materyallerden çok daha iyi olduğu için bizmut, antimon ve kurşun tabanlı materyallerin üretimi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önemli bir artış göstermektedir.

Öte yandan mikrometre ya da nanometre boyutlarına sahip termoelektrik materyallerdeki ısı transferi milimetre gibi büyük boyutlardaki (yığın) materyallere göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Örneğin, ince film gibi küçük boyutlardaki termoelektrik materyallerin soğutma gücü yığın haldeki materyaller göre 23000 kez daha iyidir [32].

İnce film ya da nano boyuttaki termoelektrik yarıiletkenler genellikle yüksek sıcaklıklarda ve vakum altında gerçekleştirilen katılaşırma ve buhar fazı gibi proseslerle elde edilmektedir. Oysa termoelektrik materyallerin sentezinde, elektrokimyasal tekniğin ekonomik oluşu, oda şartlarında uygulanabilmesi ve materyal kalınlığının kontrol

edilmesi gibi avantajları olması sebebiyle söz konusu tekniğin diğer tekniklere alternatif olabileceği aşikârdır. Bu nedenle nanoteknolojinin temelini oluşturan nanopartikül, nanıpçubuk, nanotel, ince film gibi termoelektrik materyallerin üretiminde elektrokimyasal metotların kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır.

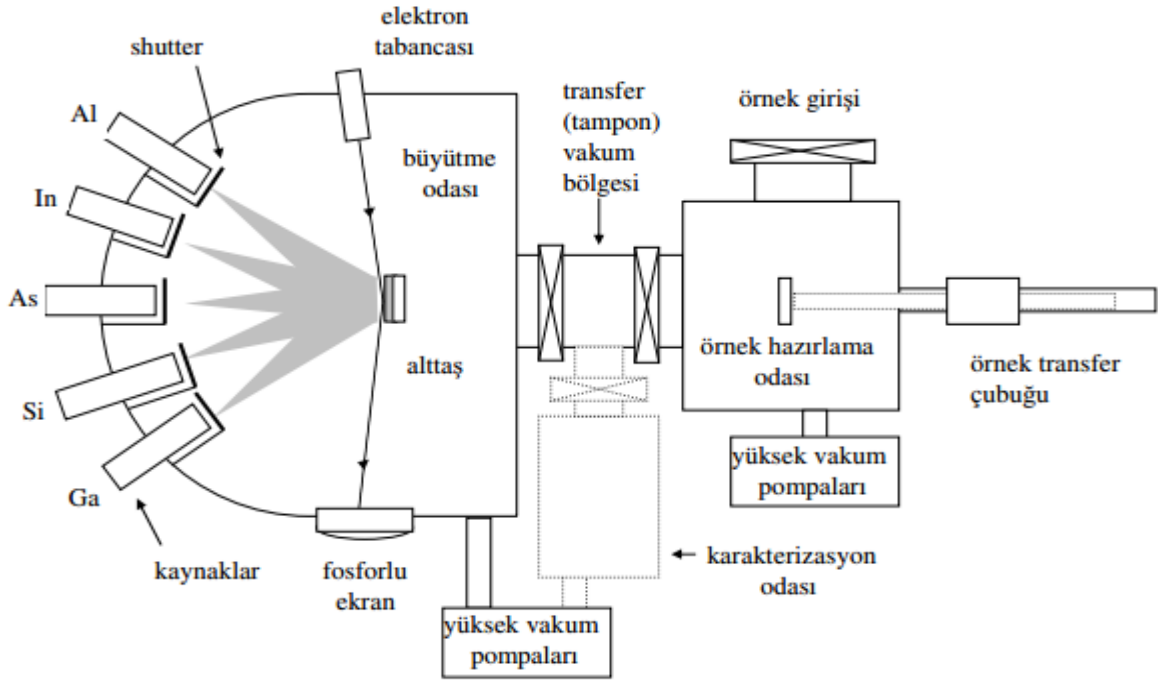
4.1. Termoelektrik İnce Filmlerin Sentez Yöntemleri

İki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) ince filmlerin sentezinde fiziksel ve kimyasal temele dayanan benzer yöntemlerden yararlanılmıştır. Kullanım alanına göre 3D (bulk, yığın) halde sentezlenen bir bileşik, kullanılan fiziksel veya kimyasal metotla ince film haline getirilebilmektedir. Bu işleme gerek kalmadan direk istenilen boyutlarda materyaller boyut kontrollü olarak da sentezlenebilmektedir.

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların oluşturulmasında birçok ince film sentez yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE), kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ve atomik tabaka epitaksi yöntemleri başta gelmektedir. Genelde bu metotlar, vakum altında yapılan ve reaktantlar ile substratların ısıtılmasıyla bileşik oluşumunu gerçekleştiren termal metotlardır. Bununla beraber, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi düşük maliyeti ile oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında çalışabilir olması nedeniyle vakum bazlı metotlara bir alternatiftir. Bu yöntemlerin başlıcaları aşağıda açıklanmıştır.

4.1.1. Moleküler demet epitaksi (MBE)

Moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemi metal, yarıiletken ve yalıtkanların ince epitaksiyel tabakalarının büyütülmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu metotta epitaksiyel büyüme, kaynak materyallerin moleküler ve atomik ışın demetleri ile substrat yüzeyi arasındaki reaksiyonlar sonucu meydana gelir. MBE tekniğinde, substrat normal olarak 400-800 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında tutulur. Buradaki sıcaklık aralığı, diğer proseslere göre nispeten daha düşüktür. MBE tekniğinde yarıiletken materyalin atomlarının substrat yüzeyine buharlaştırılması ile depozisyon sağlanır [86].



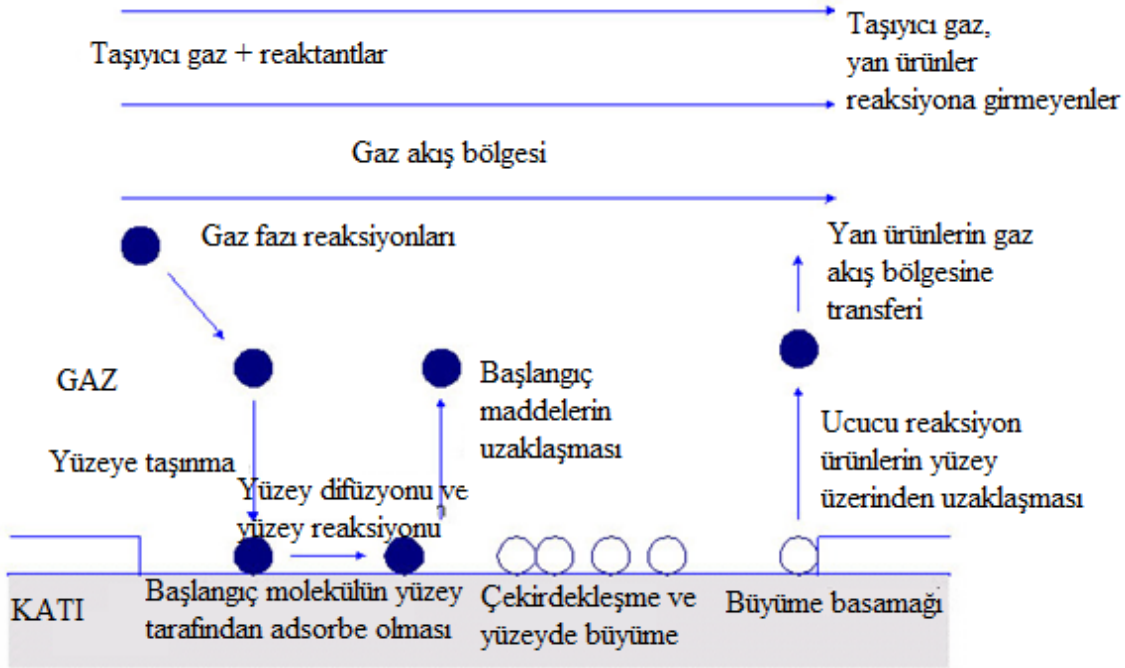
Şekil 4.1. Moleküler ısın epitaksi sistemi

Bir MBE sistemi, yükleme odası, hazırlama odası ve büyüme odası olmak üzere üç ana kısımdan oluşur (Şekil 4.1). Yükleme odası, bir örneğin dış ortamından vakum ortamına alındığı bölümdür. Hazırlama odası, örneğin büyütmeye hazırlanmasında kullanılan kısımdır. Numunenin yüksek vakum koşullarına getirilmesinin yanı sıra, bu bölümde numuneye degas işlemi de yapılabilir. Degas işlemi numunenin üzerindeki safsızlıkların yüksek sıcaklıkta buharlaştırılması işlemidir. Büyütme Odası ise yüksek vakum altında büyütmenin gerçekleştirildiği ana kısımdır.

4.1.2. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)

Kimyasal buhar depozisyonu (CVD), kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme (taban madde) yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması yöntemi olarak tanımlanır. CVD tekniği, süperiletken filmlerin üretilebilmesi için kullanılan önemli yöntemlerden biridir ve oldukça ekonomik bir yöntemdir çünkü herhangi bir yüksek vakum gerektirmemektedir. Birçok CVD

teknğinde, uçucu prekürsör (öncü) gazları ısıtılan altlık üzerinden geçer. Burada bileşenlerine ayrılır ve istenen süperiletken fazın oluşması için, altlık yüzeyiyle etkileşime girer. Yeterli reaksiyon enerjisini sağlamak amacıyla, altlık genellikle ısıtılır. En önemli avantajları, öncelikle karmaşık şekillerde ve geniş alanlarda homojen film çökeltme yeteneği ve büyük ölçekte üretim yapabilmesidir.



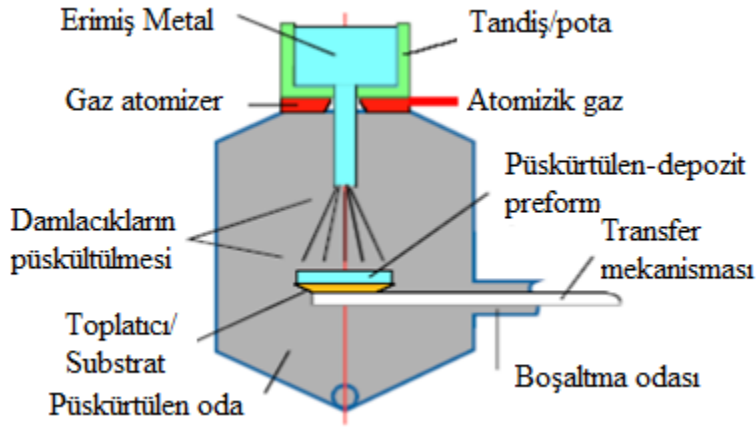
Şekil 4.2. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi

Kimyasal buhar depozisyonu prosesinin yürüyüş basamakları Şekil 4.2' de şematize edilmiştir. Şekilde gösterilen kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür:

- Başlangıç moleküllerinin yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine taşınması,
- Başlangıç moleküllerinin yüzey üzerine yayılması,
- Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi,
- Başlangıç moleküllerinin ayrışması ve birleşme basamağı,
- Yan ürünlerin moleküller olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi [87].

4.1.3. Püskürtme yöntemi

Püskürtme şekillendirme yöntemi gaz atomizasyonu yöntemi ile üretilen metal tozlarının bir altlık üzerinde biriktirilmesi ile kütle oluşturulması işlemidir. Gaz jeti tarafından damlacık halinde parçalanmış olan sıvı metal henüz katılaştıktan önce yerleştirilmiş olan altlıkta birikmeye başlar (Şekil 4.3). Damlacık altlığa çarpar iken yarı katı yarı sıvı durumdadır. Çarpışma ile yayılarak geniş bir alanı kaplar. Takip eden çarpışmalarla altlık üzerinde metal birikmesi meydana gelir. Altlığın döndürülmesi veya hareket ettirilmesi ile değişik geometrilerde birikme elde edilebilir. Birikmiş metal kütlesi bu hali ile kullanılabilmesi gibi çeşitli plastik deformasyon teknikleri ile ilave olarak işlenerek de kullanılabilir.



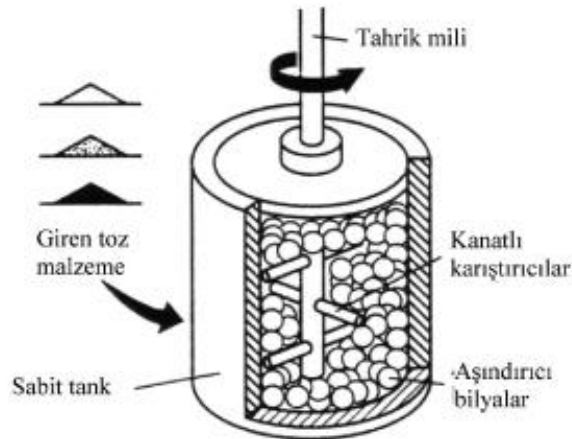
Şekil 4.3. Püskürtme Şekillendirme yönteminin şematik gösterimi

Püskürtme şekillendirme ünitesi, aslında bir gaz atomizasyonu yöntemi ile metal tozu üretimi ünitesinden oluşmaktadır. Bütün püskürtme şekillendirme uygulamalarının prensibi, sıvı metal veya alaşımlarının bir gaz yardımıyla atomize edilmesine dayanır. Atomize olmuş sıvı metal damlacıkları soğutucu bir yüzey üzerine yönelirler ve bu yüzeye çarparlar. Çarpmanın etkisiyle yassılaşırlar ve küçük diskler şeklinde üst üste gelerek katılaşırlar. Damlacık boyutları ve hızı değişmekle beraber, tipik olarak ortalama damlacık boyutu 150 μm ve ortalama damlacık hızı 15 m/s'dir. Damlacıkların hızlı bir

şekilde katılaşması için biriktirme işleminin yapıldığı diskin yüzey sıcaklığı, biriktirilen metal veya alaşımın katılaşma sıcaklığından düşük olmalıdır. Eğer damlacık demeti, yollarına yerleştirilmiş dönmekte olan bir milin yüzeyine çarparsa onu kaplamaya başlar. Mil aynı zamanda döndüğünden, katılaştıran damlacıklarla elde edilen kaplama çevresel olarak eşit kalınlıkta oluşur. Böylece çeşitli kalınlıklarda borular, kütükler, şeritler ve plakalar üretmek mümkündür. Biriktirme yapılan diskin yüzeyi ince bir oksit veya seramik filmiyle kaplanabilir. Bu sırada yüzeye çarpan damlacıkların yüzeye tutunması için diskin yeterli pürüzlülükte olması gerekir. Diğer taraftan yüzey pürüzlülüğü, biriktirilen metalin ve diskin kalıcı birleşme ile mekanik bir kilitlenme oluşturacak kadar fazla olmamalıdır. İri ve homojen bir kütle elde edilmiş ise, disk üzerinden alınıp sıcak veya soğuk dövme yapılarak püskürtme şekillendirme ürünü olarak imal edilebilir.

4.1.4. Mekanik alaşımlama yöntemi

Mekanik alaşımlama yöntemi, kuru ve katı haldeki tozların birbirlerine periyodik olarak kaynaklanmasını ve tekrar bu kaynakların kırılmasını sağlayarak daha ince ve homojen bir mikroyapıya sahip yüksek dayanımlı kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılır. Mekanik alaşımlama yönteminde tozlar kapalı bir kap içerisine konulur ve tahrik mili döndürülür (Şekil 4.4). Tozlar, tahrik mili kanatları ve bilyalar yardımı ile deforme edilir ve bu parçacıklarda kırılma ve soğuk kaynaklaşmalar meydana gelir.



Şekil 4.4. Mekanik alaşımlama yöntemi

4.1.5. Hidrotermal sentez

Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilir. Örneğin; 250 °C'de $MgSO_4$ ya da $(NH_4)_2SO_4$ 'ın varlığında hidrotermal muamele maruz bırakılmış $Zr(SO_4)_2$ 'tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0,3 ve 1,3 mikron arası uzunluğa ve 0,1–0,2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur [88].

4.1.6. Kimyasal indirgeme

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde ($NaBH_4$, $N_2H_4 \cdot H_2O$ gibi) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenmeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye dahil edilmesi ile reaksiyon olur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir.

Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi neticesinde kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökeltme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökeltme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilmektedir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökeltir.

Çekirdeklenmenin homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olduğu önceki kısımlarda ifade edilmişti. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşınma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir. Reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Parçacığın kristallenmesi ise reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık morfolojisini; aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, geri kristallenme ve işlenme süresi gibi parametreler etkiler [89, 90].

4.1.7. Atomik tabaka epitaksi

Atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniği bir depozitin her bir tabakasını oluşturmak için yüzey sınırlı reaksiyonların kullanımına dayanmaktadır. Böylece her bir depozisyon işlemi sonunda bir atomik tabakadan fazlası depozit edilmeyecek ve sonuçta yapı iki boyutlu tabakalar halinde büyüyecek, yani film epitaksiyel olacaktır. Aynı zamanda bu teknikle çevrim sayısına göre istenilen kalınlıklarda filmler de elde edilmektedir. Moleküler demet epitaksi (MBE) metodu aslında atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniğinin bir uygulamasıdır.

MBE tekniğinde epitaksiyel büyüme gerçekleşmesi için, diğer bir deyişle yüzey sınırlı reaksiyonların kontrol edilebilmesi için depozisyon genellikle yüksek sıcaklıklarda ve yüksek vakum altında yavaş bir şekilde yapılır. Ama yüksek sıcaklıklarda yapılan depozisyon esnasında tabakalar arası difüzyon olacağı için oluşan yapıda kusurlar meydana gelmektedir. Ayrıca sentez proseslerinin oldukça karmaşık cihazlar gerektirmesi ve yüksek vakum altında çalıştırılması bu metotların asıl dezavantajlarıdır. Ancak bu metotlar dezavantajlarına rağmen endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [91].

4.1.8. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE)

ECALE (elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi) metoduna göre filmi oluşturan elementlerin atomik tabakaları ardışık olarak kendi çözeltilerinden sırasıyla substrat yüzeyine (oda sıcaklığında ve açık hava basıncı altında) elektrokimyasal olarak biriktirilir. Bileşiğin bir tabakası, bir ECALE dönüşümü içinde metalik olmayan elementin UPD (potansiyel altı) potansiyeli ile metalik elementin UPD potansiyeli değiştirilerek depozit edilmektedir. Herhangi bir metalin potansiyel altı depozisyonu tek kristal forma sahip bir yüzeyde oluşturulduğu zaman depozit genellikle epitaksiyeldir. Birçok UPD tabakası inert bir atmosfer, destekleyici elektrolit veya UHV sistemi içine daldırıldığında kararlıdır. Bütün bu özelliklerinden dolayı ECALE’de potansiyel altı depozisyon, elektrokimyasal ortamdan düzenli atomik tabakaları hazırlamak için kullanılır. 30’dan fazla metal çifti üzerinde çalışılan bu yöntemin çok yaygın olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bu yöntem hem depozisyonun atomik seviyede kontrolünün yapılabilmesi hem de oluşturulan film kalınlığının kesin kontrolünün sağlanabilmesi gibi özelliklerden dolayı da diğer sentez yöntemlerinden ayrılır [92].

4.1.9. Elektrodepozisyon tekniği

Elektrodepozisyon (kodepozisyon), mikroelektronik endüstrisinde bakır elektrodepozisyonunda kullanımının kanıtlanmasıyla, yüksek kalitede materyal ve nanoyapıların gelişimi için güçlü bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Bileşik yarıiletkenlerin katodik elektrodepozisyonu ise ilk kez 1978 yılında türlerin aynı ortamda depozisyonuna dayanan bu teknikle yapılmıştır [93]. Elektrodepozisyonu en çok çalışılan bileşikler, periyodik cetvelin II-VI gruplarındaki elementlerdir [94-96]. Bu teknik, belki en çok kullanılan elektrokimyasal sentez tekniğidir. Bu teknikle genellikle metal türün substrat ile alایشım yapmayacak düzeyde düşük bir potansiyelde depozit olması sağlanırken, ametal türün depozisyon potansiyeli dikkate alınmamaktadır. Bu teknikte metal/ametal arasındaki konsantrasyon oranının, çözeltinin pH’ının ve depozisyon potansiyelinin bizzat filmin yapısını etkilediği görülmüştür [97]. Kodepozisyon tekniğini kullanarak Şişman ve arkadaşları tarafından $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [98],

CdS [16], SnSe [99], CdTe [17] ve SnTe [100] bileşikleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Elektrodepozisyonun birçok avantajı vardır:

- Sentezin maliyeti düşüktür.
- Operasyon düşük sıcaklıkta ve açık hava basıncında yapılabilir.
- Değişken uygulamalara yöneliktir. Örneğin, polaritesi düşük malzeme ve kaplamalar üretilebilir.
- Üretim hızı istenildiği ölçüde ayarlanabilir.

Elektrokimyasal olarak bir elementel depozitin kalitesi, depozisyon oranının, yüzey difüzyonunun, değişen akımın ve substrat yapısının bir fonksiyonudur. Bunun yanı sıra bileşik yarıiletken ince filmlerin elektrodepozisyonu bu sayılanların hepsini birden gerektirmez ve sonuçta oluşan filmler de stokiometrik olmaktadır. İdeal şartlar altında, kütle transfer ve akım oranları ayarlanabilirse stokiometrik bir bileşik elde edilir.

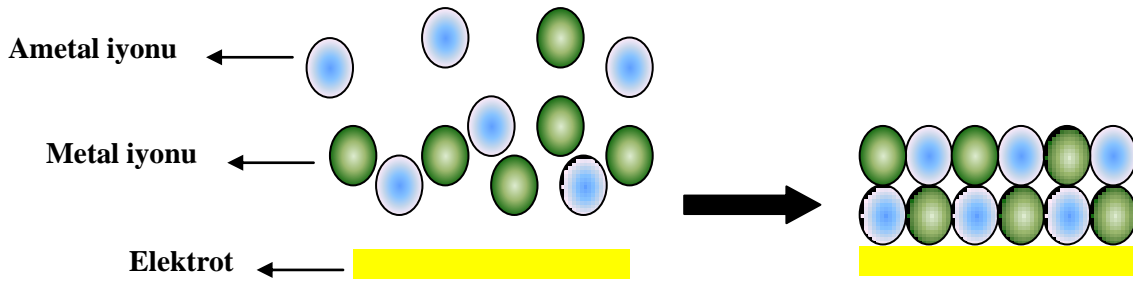
Görüldüğü gibi elektrokimyasal teknikler yüksek sıcaklık veya vakum gerektiren tekniklere göre avantajlı gözükmemektedir. Buna göre literatürde yer alan termoelektrik materyallerin elektrokimyasal tekniklerle sentez çalışmalarının incelenmesi yerinde olacaktır.

Elektrokimyasal olarak yarıiletkenler üzerine yapılan depozisyon çalışmaları ilk olarak 1865'lere dayanmaktadır. Söz konusu yıllarda ilk kez eriyik tuzlardan bir yarıiletken olan silisyum sentezlenmiştir. Söz konusu yapılan sentez bilimsel ve teknolojik bakımdan oldukça önemli bir adım kabul edilmektedir [101]. Bileşik yarıiletkenlerin elektrodepozisyonu ise ilk kez 1976 yılında Hodes ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [102]. Söz konusu çalışmada CdSe, CdSO₄ ve SeO₂ içeren sulu bir çözeltiliden titanyum üzerine elektrodepozit edilmiştir. Ancak bu çalışma konsantrasyon, potansiyel, akım ve akım yoğunluğuna dair hiç bir bilgi içermemekteydi. Daha sonra Panicker ve grubu ise 1978 yılında yaptıkları çalışmada türlerin aynı ortamdan bileşik oluşturmak için katodik

kodepozisyon ile elektrot yüzeyinde biriktirilmelerine dayanan bir teknik geliştirdiklerini duyurmuşlardı [103]. Bu teknikte genellikle metal türün substrat ile alaşım yapmayacak düzeyde düşük bir potansiyelde (UPD) depozit olması sağlanırken, ametal türün depozisyon potansiyeli dikkate alınmamaktadır. Bu teknikte metal/ametal arasındaki konsantrasyon oranı ve çözeltinin pH'sının bizzat filmin yapısını etkilediği görülmüştür. Söz konusu çalışmada CdTe'ün oluşumundaki depozisyon potansiyelleri ve denge potansiyelleri analiz edilmiştir. Öte yandan depozisyonun, Cd^{2+} konsantrasyonuna bağlı olmadığı halde Te^{4+} konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca belli bir potansiyelin altında elde edilen filmlerin n tipi, belli bir potansiyelin üstündeki filmlerin ise p tipi oldukları ortaya konmuştur. Hodes'ten sonra ilk kez bu denli ayrıntılı bir şekilde ortaya konan bu teknik, günümüzde en çok kullanılan elektrodepozisyon tekniği haline gelmiştir. Bu durum neticesinde oluşan film genellikle polikristal olmaktadır. Oysa filmlerin kalitesi epitaksiyel olmalarına yani tek kristal olmalarına bağlıdır.

Son yıllarda, atomik seviyedeki kontrolünün sağlanması için hedef materyalin epitaksiyal depozitlerinin oluşumunun sağlandığına dair çalışmalar hız kazanmıştır. Örneğin, Stickney ve grubu atmosfer şartlarında, atomik seviyede kontrolün sağlanabildiği bileşik yarıiletken ince filmlerin depozisyonu için ECALE (Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi) adı verilen yöntemi geliştirdiler [104]. ECALE tekniğinde, bileşik yarıiletkenin her bir komponentinin atomik tabakalarını oluşturmak için, yüzey sınırlı elektrokimyasal bir reaksiyon olan potansiyel altı depozisyon (UPD) [84] kullanılır. UPD'de, ilk tek atomik tabaka Nernst eşitliği ile hesaplanandan daha az yürütücü kuvvet (potansiyel gibi) uygulanarak oluşturulur. ECALE tekniğinde, bir metal ve bir ametalden ibaret materyaller için depozisyon çevrimi, ametal atomlarının bir tabakasının potansiyel altı depozisyonunu takiben, metal atomlarının bir tabakasının potansiyel altı depozisyonundan ibarettir. Çevrim sayısı istenildiği kadar artırılarak ince bir film oluşturulabilir. Elde edilen filmlerin hem tek kristal hem de stokiyometrik olmaları ise bu yeni elektrokimyasal metodun uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Ancak ECALE tekniğinin bazı dezavantajları vardır. Çalışma elektrotu her UPD depozisyonundan sonra çalkalanarak temizlenmelidir

ki bu durum potansiyelde değişime sebep olabilmekte ve hem kimyasal hem de zaman kaybına yol açmaktadır, ayrıca her zaman tekrarlanabilir sonuçlar alınamamaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelinebilmesi amacıyla ECALE için otomatik sistemler [105] geliştirilmiştir. Bu sistemler uygulanan zamanı kısaltmış, ancak çözelti ve su sarfiyatını yeterince azaltamamıştır. Kodepozisyon tekniğiyle ECALE kıyaslandığında, kodepozisyonda tek bir çözülden aynı anda tek bir potansiyelde depozisyon yapıldığı görülürken, ECALE’de ise bileşici oluşturan elementlerin ayrı ayrı çözümlerinden her bir elementin sadece UPD potansiyelinde depozisyon yapıldığı görülür. Bu durum, kodepozisyonun daha hızlı ve ekonomik olmasını sağlar. Öte yandan çözelti konsantrasyonu ve depozisyon potansiyeli gibi iki önemli parametre bileşimin stokiyometrisini doğrudan etkilediği için ayarlanmaları gerekmektedir. ECALE’de ise uygulanan potansiyelde (UPD) yüzey bir atomik tabakayla dolduktan sonra kaplama duracağı için konsantrasyonların ayarlanmasına gerek yoktur. Sonuç itibarıyla ECALE, henüz kodepozisyonla yarışacak düzeye ulaşamamıştır [106]. Bu çalışmaların devamında ise Şişman ve grubu tarafından UPD esaslı kodepozisyon tekniği kullanılarak $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmleri [98] ve CdS [16] nanotelleri sentezlenmiştir. Bu metoda göre metal ve ametal iyonları aynı ortamdan her ikisinin (veya üçünün) UPD potansiyellerine uygun tek bir potansiyelde depozit edildiklerinde atomik tabakalar halinde düzenli ve stokiyometrik materyaller elde edilmektedir. ECALE’de metal iyonunun çözeltisine elektrot batırılıp, metalin UPD potansiyeli elektrotta uygulandığında metalin tek bir atomik tabakası elektrot yüzeyinde oluşmaktadır. Yıkılan elektrot ametal iyonunun çözeltisine batırılıp, bu sefer ametalin UPD potansiyeli elektrotta uygulandığında ametalin tek bir atomik tabakası metalin tek atomik tabakası üzerine depozit olur. Böylece çevrim sayısı arttıkça elektrot yüzeyinde atomik tabakalar halinde bileşik oluşur. Oysa bu yeni elektrokimyasal metotta (potansiyel altı kodepozisyon), metal ve ametal aynı ortamdan elektrot yüzeyine her ikisinin de UPD potansiyellerine uygun tek bir potansiyelde depozit edilir. Atomik tabakalar şeklinde bir büyüme yerine farklı cins atomların birbirini takip etmesi ya da aynı cins atomların birbirini reddetmesi şeklinde bir büyüme olur (Şekil 4.5).



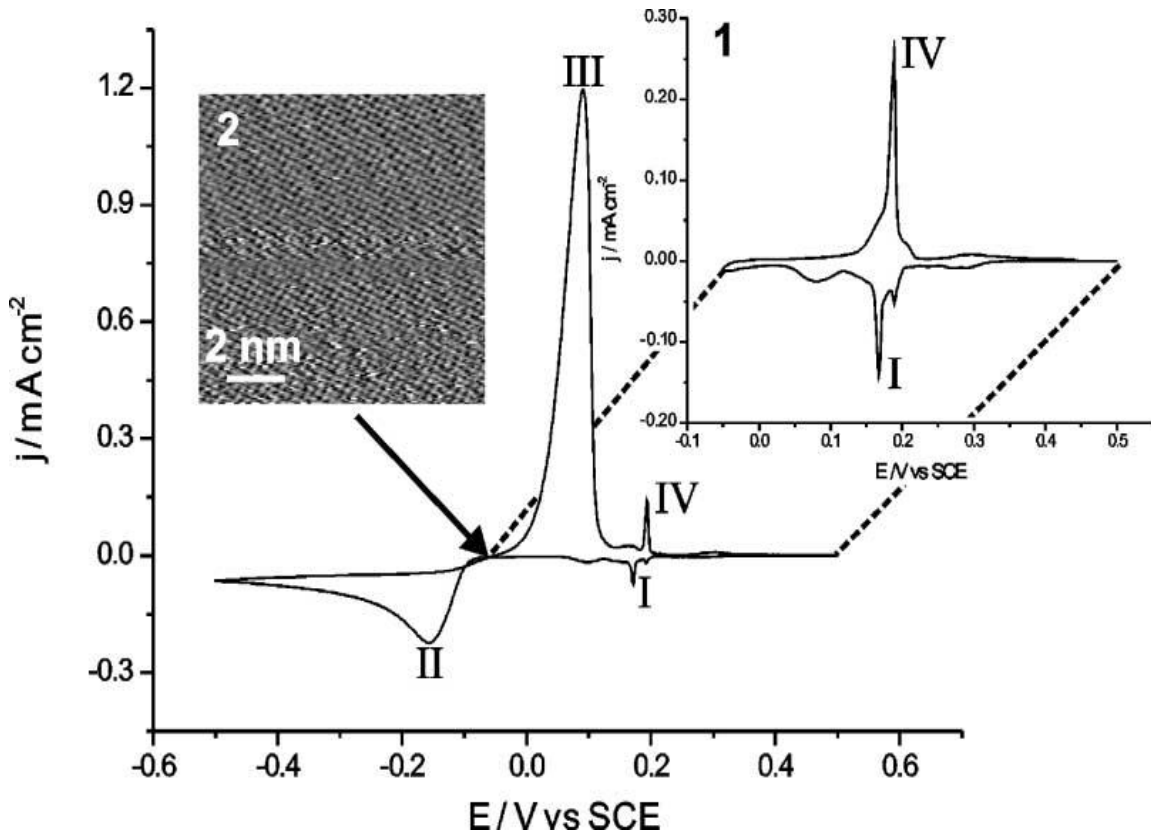
Şekil 4.5. UPD esaslı elektrodepozisyon tekniğinin şematik gösterimi

Elektrokimyasal çalışmalarda Kolb potansiyel altı depozisyon (UPD) kavramını ortaya atarak atomik tek tabaka metal elektrodepozisyonu üzerine önemli araştırmalar yapmıştır [84]. Metaller için UPD, yığın depozisyonun başladığı Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde olmaktadır. Kolb, polikristalin altın elektrotlar üzerinde Bi, Cu, Cd, Ag, Zn, Hg, Pd, Pb, Sn, Tl, ve Sb'nin UPD'sinin var olduğunu belirtmiştir. İlgili metalin UPD potansiyelinde beklenildiğinde substrat, çözeltideki metal tarafından tek tabaka şeklinde kaplanır. Bu ilk tabaka substrattan etkilenir ve genelde yapının büyümesinde de substrat etkili bir rol oynar. Türlerin UPD bölgesine ait dönüşümlü voltamogramları, adsorpsiyon izotermelerinin yığın depozisyondan farklı olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal olarak UPD bölgesinde meydana gelen adsorpsiyon genellikle Langmuir tip olmaktadır. Dolayısıyla yığın depozisyon difüzyon kontrollü, UPD ise adsorpsiyon kontrollü bir süreçtir. Yani, yığın depozisyonda konsantrasyon değişimi voltamogram ve kaplama üzerinde oldukça etkili iken UPD için herhangi bir etkiye sahip değildir. UPD sayesinde yapılan çalışmalardan termodinamik ve kinetik bilgi elde edilebilir.

Farklı stokiometrilere olması istenen ikili ve üçlü bileşenli materyallerin sentezinde ise potansiyel altı kodepozisyon her zaman geçerli olmayabilir. Örneğin $A_{0,5}B_{0,5}C$ gibi bir alaşım halindeki materyalin depozisyonunda iki farklı metal ve bir ametalin UPD'lerinin örtüşmesi halinde alaşımdaki metallerin elektrot yüzeyinde eşit stokiometriye sahip olması beklenebilir. Ancak $A_{0,8}B_{0,2}C$ gibi bir kompozisyonun sentezinde UPD potansiyelinde yapılacak depozisyon geçerli olmayabilir. Böyle bir alaşımı sentezlemek için yani alaşımın A bakımından zengin olması için depozisyon

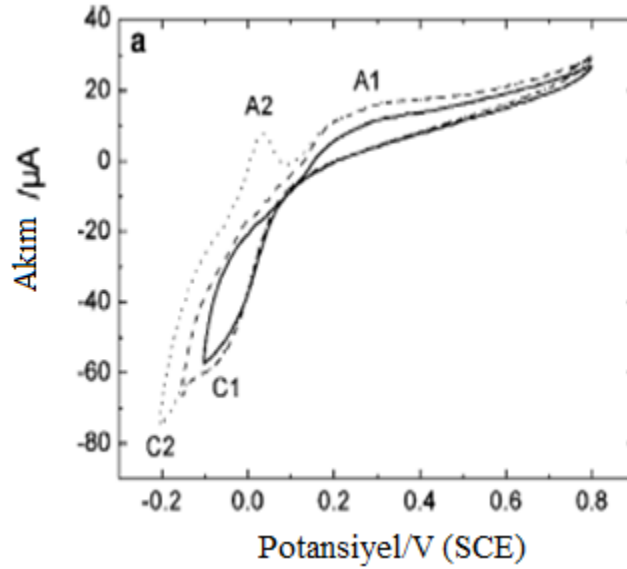
çözeltisindeki B miktarı azaltılır, ya da A miktarı artırılır. Akabinde konsantrasyondan bağımsız UPD potansiyeli yerine Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyelerde (potansiyel üstü depozisyon, OPD) depozisyon yapılır. Çünkü OPD (bulk ya da yığın) bölgesinde depozit miktarı çözeltideki türlerin konsantrasyonları ile doğru orantılı olarak değişir. Kısaca OPD’de, UPD’nin aksine birden çok atomik tabakanın depozisyonu söz konusudur [107]. Buna en güzel örnek elde edilecek materyallerin morfolojileri ile de görülebilir. Şöyle ki UPD ve OPD potansiyellerinde ayrı ayrı elde edilecek olan aynı materyallerin miktarı (veya kalınlığı) ve morfolojisi kesinlikle farklı olacaktır. Bu bilgiler ışığında tez kapsamında sentezlenen materyalleri oluşturan elementlerin davranışlarının yer aldığı çalışmaların incelenmesi yerinde olacaktır.

Bizmutun, altın substrat üzerindeki UPD ve OPD davranışı elektrodepozisyon yöntemiyle Bi^{3+} ’ün Au(111) substratı üzerindeki dönüşümlü voltomogram özellikleri, Morin ve çalışma grubu tarafından incelendi [107]. Şekil 4.6, bizmutun asidik bir çözeltisine daldırılan Au(111) substrat üzerindeki dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. Voltomogram 10 mV/s tarama hızında ve 0,5 V ile -0,5 V arasında alınmıştır. Voltamogramda iki adet anodik ve iki adet katodik pik bulunmaktadır. Söz konusu I ve IV nolu pikler bizmutun UPD piki ve UPD pikinin karşılığı olan sıyrılma pikidir. II ve III nolu pikler ise bizmutun OPD piki ve onun karşılığı olan sıyrılma pikidir. UPD bölgesi -80 mV’a kadar uzanmaktadır. Çünkü -80 mV’tan sonra kırınım başlamaktadır. Bu OPD bölgesinin başladığı anlamına gelmektedir. Morin yapmış olduğu bu çalışmada UPD ve OPD bölgelerinde bizmutu depozit ederek STM ile morfolojik özelliklerini incelemiştir.



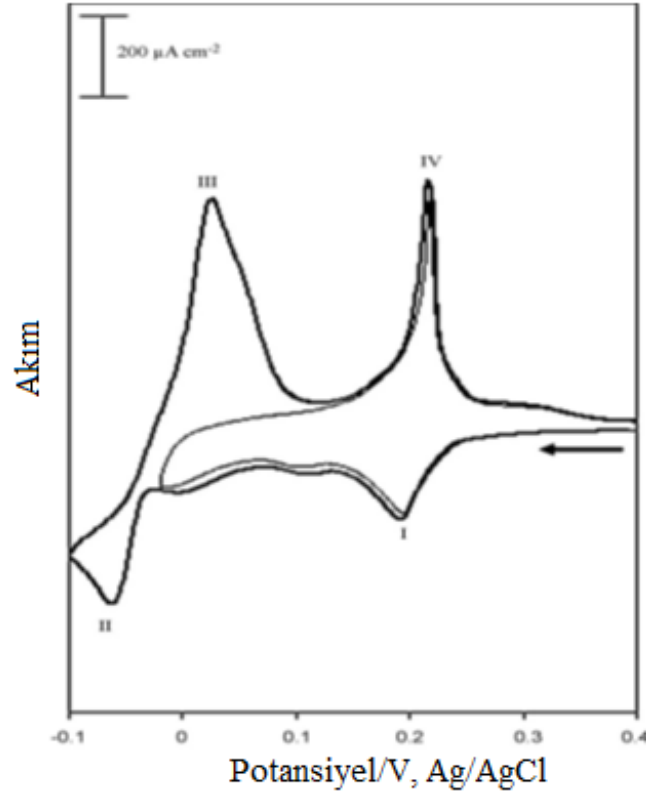
Şekil 4.6. 0,1M HClO₄ içeren 1 mM Bi³⁺ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=10 mV/s.)

Yang ve arkadaşları ise bizmutun altın üzerindeki voltamogramlarını alarak UPD ve OPD davranışlarını belirlediler [108]. Şekil 4.7, Au substrat üzerindeki bizmutun dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekle bakıldığında üç adet voltamogram görülmektedir. İlk olarak potansiyel taraması 0,8 V'tan -0,1 V'a kadar yapıldı. Bu tarama esnasında bir adet katodik pik yani bizmutun UPD piki ve bir adette anodik pik yani UPD pikinin karşılığı olan sıyrılma piki görülmektedir (kalın çizgili). Bu pikin yükü hesaplanarak Bi UPD'sinin piki için 0,5 ML (tek tabaka) olduğu bulundu. Potansiyel taraması daha negatif bölgelere tarandığında ise (-0,2 V'a) bizmutun OPD piki yani bulk (yığın) piki ve onun karşılığı olan sıyrılma piki meydana geldi (kesikli çizgi). Söz konusu grup yaptıkları çalışma ile EC-ALE tekniğiyle Bi₂Te₃ bileşiğini sentezlediler.



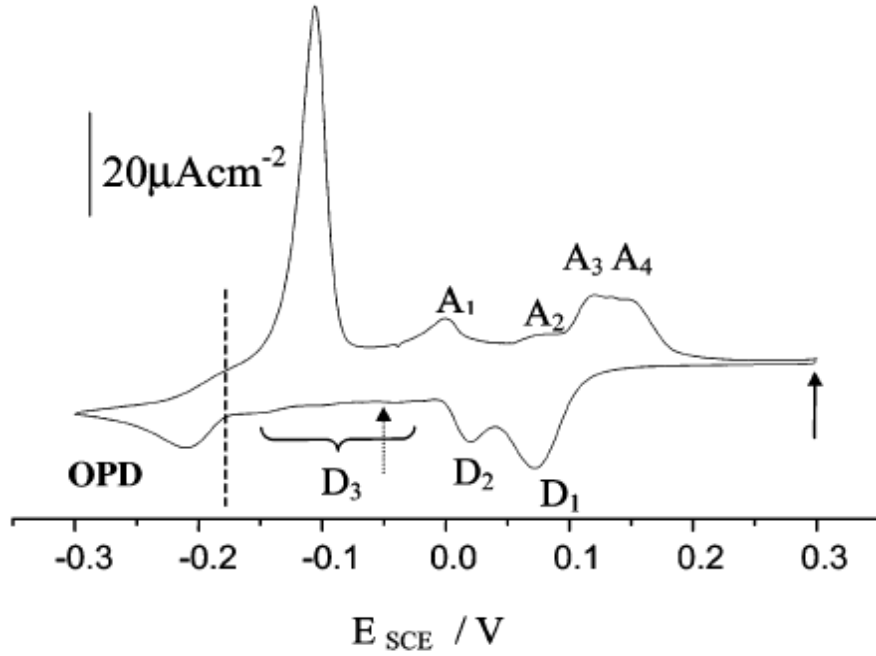
Şekil 4.7. Bizmutun çıplak Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=10 mV/s.)

Şişman ve arkadaşları ise bizmutun Au(111) üzerindeki elektrokimyasal davranışlarını tespit ettikleri çalışmalarında UPD şartlarında Bi₂Te₃-ySey ince filmlerini sentezlediler [98]. Bu çalışmada alınan 0,1M HNO₃ içerisindeki 2,5 mM Bi(NO₃)₃'ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 4,8'de verilmektedir. Şekildeki ilk dönüşümlü voltamogram 0,40 V ve -0,02 V aralığında alınmış olup, bizmutun potansiyel altı depozisyon (UPD) bölgesine ait redüksiyon ve oksidasyon piklerini içermektedir. 0,40 V ile -0,10 V aralığında alınan ikinci dönüşümlü voltamogram ise, bizmutun hem UPD bölgesine ait redüksiyon ve oksidasyon piklerini hem de yığın (OPD) depozisyon ve sıyrılma piklerini içermektedir. Bu voltamogramlara göre -0,02 V civarında UPD bölgesinin bittiği ve yığın depozisyon bölgesinin başladığı açıkça görülmektedir. Şekilde elektrot potansiyeli 0,40 V ve -0,02 V arasında tarandığı zaman UPD piki (I) 0,2 V civarında görülmektedir. Eğer Au(111) elektrotunun potansiyeli -0,02 V'tan daha negatif potansiyellere taranırsa, OPD piki (II) -0,07 V'ta ortaya çıkmaktadır. Potansiyel tersine tarandığında Bi yığın oksidasyonundan meydana gelen OPD sıyrılma piki (III) ise 0,02 V civarında oluşmaktadır. Potansiyel pozitif değerlere doğru taranmaya devam ettirildiğinde ise yaklaşık 0,23 V'ta Bi'un UPD sıyrılma piki (IV) görülmektedir.



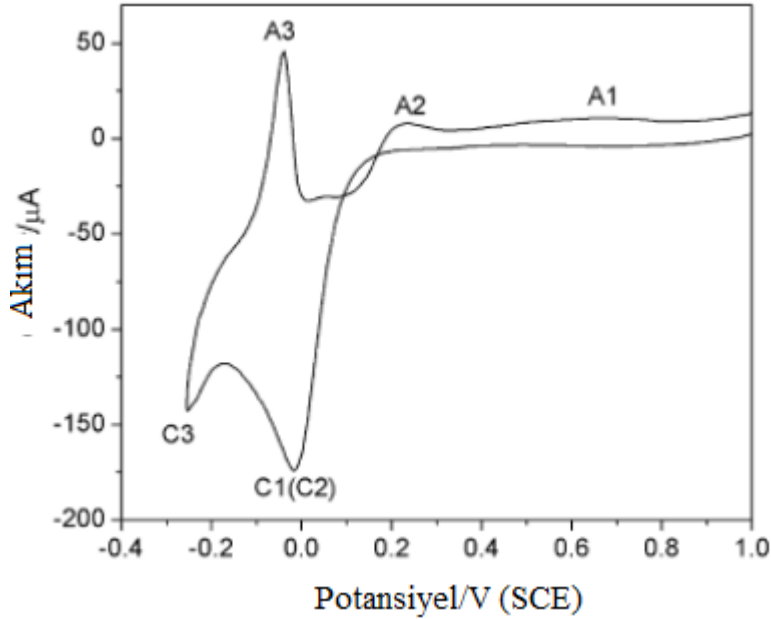
Şekil 4.8. 0,1M HNO₃ içeren 2,5 mM Bi(NO₃)₃'ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.)

Antimonun altın substrat üzerindeki elektrokimyasal özellikleri Mao ve çalışma grubu tarafından incelendi [109]. Asidik Sb³⁺ çözeltisinden Sb'un indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.9'da verilmiştir. Buna göre D₁ ve D₂ piklerinin sırasıyla antimonun tersinir olmayan adsorpsiyonuna (IRA) ve UPD'sine tekabül ettiği olduğu bulundu. Ayrıca bu piklerin kaplama oranlarının sırasıyla 0,29 ML ve 0,15 ML olduğu tespit edildi. D₃ pikinin de UPD özelliği gösterdiği ve A₁ pikinin ise onun sıyrılması olduğu bulundu. Daha negatif potansiyelerde ise OPD piki ve onun karşılığı olan sıyrılma piki gözlemlendi. A₂, A₃ ve A₄ piklerinin ise D₂ ve D₁ piklerinin sıyrılmalarına tekabül ettiği belirlendi. Sonuçlar incelendiğinde -0,05 V'ta yapılacak depozisyonla Sb'nin UPD tabakasına elektro yüzeyinde elde edilebileceği sonucuna varıldı.



Şekil 4.9. 0,5 M H_2SO_4 içeren yaklaşık 1 mM Sb_2O_3 'ün Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=5 mV/s.)

Yang ve çalışma grubu tarafından EC-ALE tekniği ile Sb_2Te_3 'ün sentezlendiği çalışma kapsamında Sb'nin altın substrat üzerindeki voltamogramı incelendi [110]. Sb(III)'ün Au elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.10'da verilmektedir. Söz konusu bu voltamogramda iki adet katodik ve üç adet anodik pik bulunmaktadır. C1(C2) (-0,010 V) ile gösterilen pik Sb'nin yüzey sınırlı piki yani UPD pikidir. Bu pikin karşılığı olan A1 (0,4 V-0,8 V arasında) ve A2 (0,23 V) pikleri ise sıyrılma pikleridir. C3 (-0,25 V) ve A3 (-0,040 V) pikleri ise Sb'nin yığın (bulk) piki yani OPD piki ve onun karşılığı olan sıyrılma pikleridir.

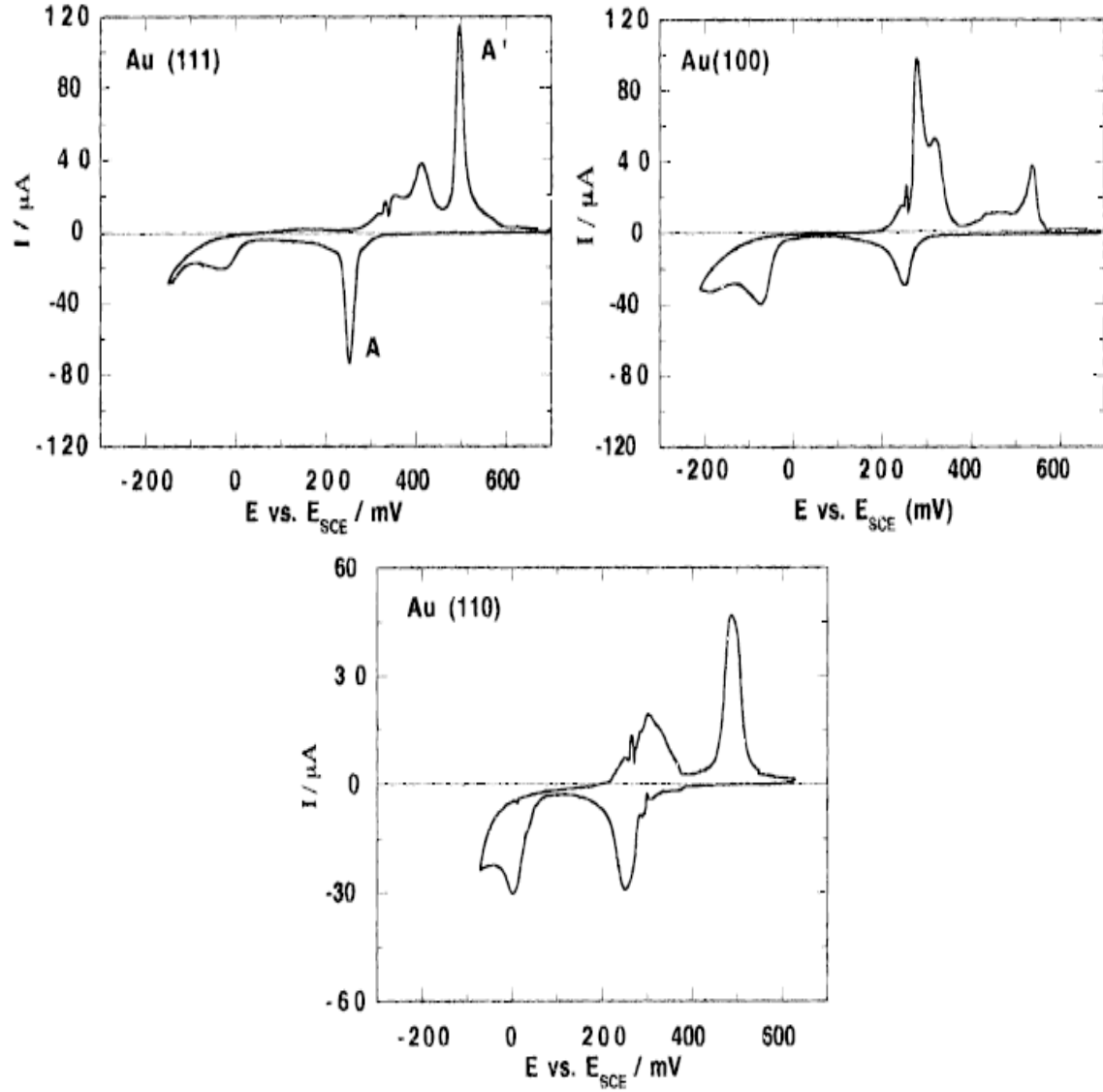


Şekil 4.10. 0,1 mM Sb_2O_3 + 0,8 M $HClO_4$ içeren çözeltinin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (pH 0,5 tarama hızı= 20 mV/s.)

Altının çeşitli tek kristal yönelimleri olan Au(110), Au(100) ve Au(111) yüzeyleri üzerindeki Te'nün UPD'si ilk kez in-situ olarak STM ve dönüşümlü voltametri çalışmaları ile Hayden ve meslektaşları tarafından incelendi [111]. Söz konusu çalışmada tarama hızının karekökü ile UPD pik akımı arasındaki lineer bağımlılık ve adsorpsiyon faz geçişinin iki boyutlu ani çekirdekleşme ile olduğu tespit edildi. Elektrokimyasal STM hücrelerinde SCE referans, Au ya da Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanıldı. Söz konusu çalışmada depozisyon çözeltisi olarak 0,4 mM TeO_2 ve 10 mM H_2SO_4 elektroliti kullanıldı.

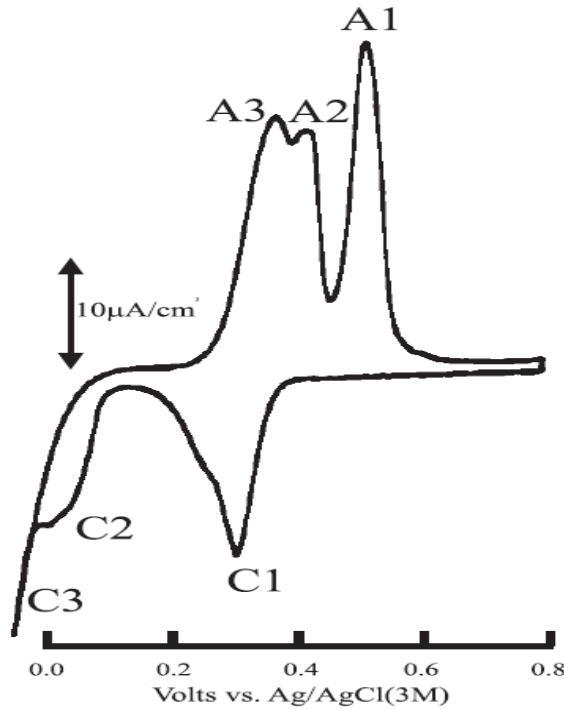
Şekil 4.11'e bakıldığında Au(111) substratı üzerindeki tellüre ait dönüşümlü voltamogramda 0,250 V ve -0,034 V'ta iki UPD piki gözlenirken, -0,140 V'ta ise yığın depozisyonun yani OPD'nin başladığı gözlemlendi. UPD piklerinin karşılığı olan pikler ise 0,4 V ve 0,5 V'ta çıkan sıyrılma pikleridir. Birinci UPD pikinden sonra Te, Au(111) üzerine depozit edildiğinde hegzagonal (12 x 12) tabaka yapısı oluşur. Oluşan yapı 0,42 ML'ye tekabül etmektedir. İkinci UPD pikinin bittiği yerde durulduğunda ise atomlar arası mesafenin azaldığı ve kaplanmanın 0,90 ML olduğu bulundu. Au(100) ve Au(110) substratı üzerindeki alınan dönüşümlü voltamogramlarda piklerin aynı sayıda olduğu

görüldü. UPD ve onun karşılığı olan sıyrılma piklerinin potansiyel değerlerinde farklılık gözlemlendi. Au(111) substratında alınan tellürün voltamogramında sıyrılma piklerinden birinin potansiyeli 0,4 V iken Au(100) elektrot üzerindeki sıyrılma pikinin değeri yaklaşık 0,3 V'ta çıkmaktadır (Şekil 4.11).



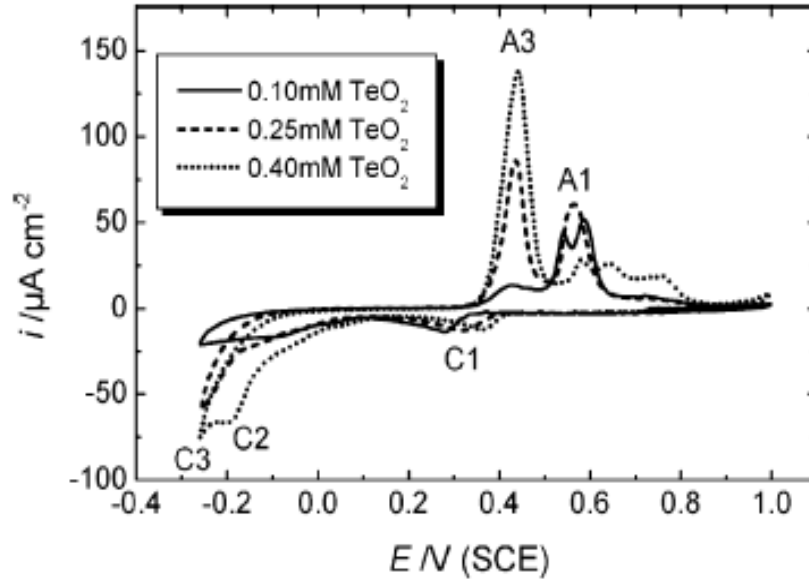
Şekil 4.11. 10 mM H_2SO_4 içeren 0,4 mM TeO_2 'in Au(111), Au(100) ve Au(110) elektrotları üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=10 mV/s.)

Stickney ve arkadaşları tarafından Au(111) elektrotu üzerinde elektrodepozit edilen tellürün atomik tabakaları ayrıntılı bir şekilde incelendi [112]. Yapılan bu çalışmada, insitu STM, yüksek vakumlu-elektrokimyasal hücre (UHV-EC), düşük enerjili elektron difraksiyonu (LEED) ve Auger elektron spektroskopisi (AES) teknikleri kullanıldı. Şekil 4.12'ye bakıldığında üç tane katodik pik ve üç tane anodik pik bulunmaktadır. Voltamogramda görülen C1 ve C2 piki Te⁺'ün UPD pikleridir. A1 ve A2 pikleri ise UPD piklerinin karşılığı olan sıyrılmaya pikleridir. C3 ve A3 pikleri ise Te⁺'ün OPD ve onun karşılığı olan sıyrılmaya pikidir. Ancak voltamogramdan da açıkça görüldüğü gibi depozisyon kinetiği oldukça yavaştır ve Te⁺'ün atomik tabakaları aslında aşırı potansiyellerde oluşur. Depozisyon öncesinde yüzey TeO₂ türleriyle kaplanır. Sonra bu tabaka Au(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R300-Te yapısına dönüşür ve kaplanma 1/3 ML kadar gerçekleşmiş olur. Başlangıç yapısı simetrik (13x13) yapısındayken, sonra simetrisi düşük, rombik (eşkenar dörtgen) bir yapıya dönüşür. İkinci UPD piki süresince kaplanma artarak önce 0,36 ML'lık bir kaplanmada bir ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) yapısı sonra 0,44 ML'lık bir kaplanmada bir (3x3) yapısı oluşur. Bundan sonra yüzeyde tek atom derinliğine sahip çukurlar oluşur.



Şekil 4.12. 20 mM H₂SO₄ içeren 0,25 mM HTeO₂⁺'ın Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (pH=2,1 ve tarama hızı=10 mV/s.)

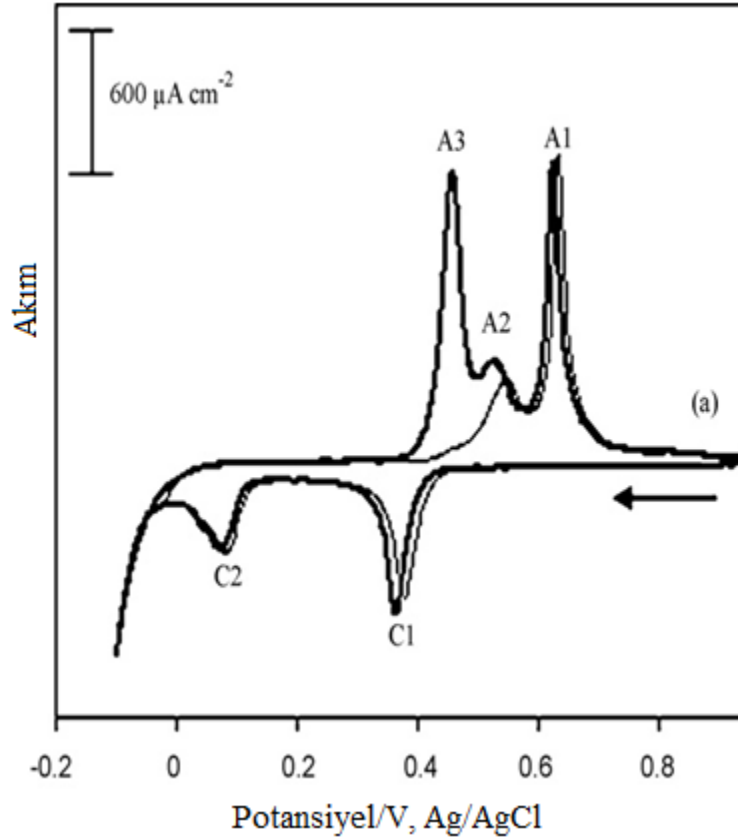
Tellürün farklı konsantrasyonda alınan dönüşümlü voltametri çalışmaları ve Au elektrotu üzerindeki elektrokimyasal karakteristikleri Zhu ve çalışma grubu tarafından çalışıldı [113]. Şekil 4.13'e bakıldığında tellürün konsantrasyonun değişmesiyle C1 ve A1 piklerinin akım değerleri hemen hemen sabit kalmıştır (Şekil 4.13). Bunun sebebi UPD prosesinin yüzey sınırlı olmasındandır. Gerçekte UPD yük miktarı konsantrasyondan bağımsızdır. C1 ve A1 pikleri UPD ve onun karşılığı olan sıyrılma pikleridir. Ancak artan konsantrasyonla OPD pikinin ve onun karşılığı olan sıyrılma pikinin arttığı tespit edilmiştir (C3-A3 piki). Sonuç itibariyle, UPD piklerinin konsantrasyondan bağımsız olurken, OPD piklerinin ise konsantrasyon bağımlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Perklorik asit içindeki farklı konsantrasyondaki TeO_2 'in Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=20 mV/s.)

Au(111) substrat üzerindeki tellürün elektrokimyasal davranışları Şişman ve çalışma grubu tarafından da incelendi [98]. Au(111) elektrotu üzerinde tellürün elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla TeO_2 bileşiğinden hazırlanan 2 mM asidik tellür çözeltisinin 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.14'te verilmektedir. Dönüşümlü voltamogramlardan ilki 0,90 V ile -0,02 V aralığında alınmış olup, iki çift redüksiyon ve oksidasyon piki içermektedir. C1 ve C2 redüksiyon pikleri Te'ün UPD potansiyellerine tekabül ederken, A2 ve A1 oksidasyon pikleri ise Te'ün

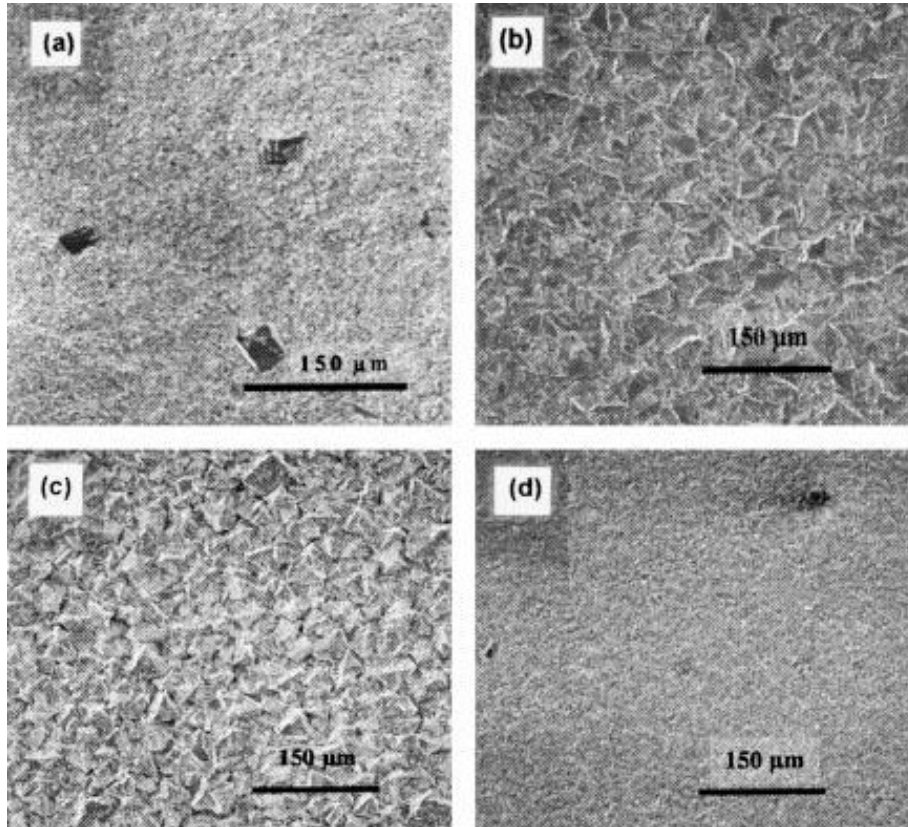
UPD sıyrılma potansiyellerine karşılık gelmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli -0,02 V değerine kadar tarandığında Te'ün OPD depozisyonu oluşmamaktadır. İkinci dönüşümlü voltamogram ise 0,90 V ile -0,10 V aralığında alınmış olup, tellürün hem UPD bölgesine ait iki çift redüksiyon ve oksidasyon piklerini hem de tellürün OPD redüksiyon ve OPD oksidasyon piklerini içermektedir. Voltamogramdaki potansiyel -0,02 V'tan daha negatif değerlere doğru tarandığında Te'ün OPD depozisyon piki (C3) -0,09 V civarında meydana gelmekte ve bu pikin oksidatif sıyrılma piki (A3) ise 0,47 V değerinde oluşmaktadır. Buna göre UPD bölgesinin bittiği ve OPD bölgesinin başladığı yer -0,02 V civarında olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.14. 0,1 M HNO₃ içeren 2 mM TeO₂'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

Bizmut ve antimonun aynı ortamdan elektrodepozisyonu camsı karbon elektrot üzerinde Boulanger ve grubu tarafından gerçekleştirildi [114]. Söz konusu çalışmada 4 M NaCl ve 1 M HCl'den (pH; 0) ibaret bir çözelti elektrolit olarak kullanıldı. Filmlerin

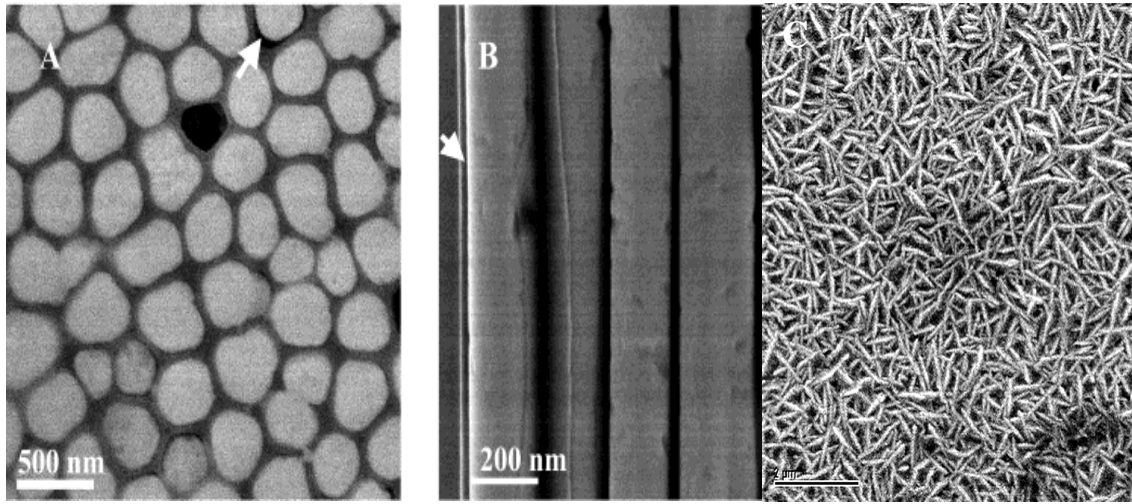
kompozisyonu, kristal yapısı, morfolojisi ve direnci incelendi. Yapılan elektrodpozitlerin monofaz ve polikristal oldukları bulundu. Film kompozisyonunun uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğu bulundu. Elektriksel direncin ise 3-7 $\mu\Omega\text{m}$ civarında olduğu tespit edildi.



Şekil 4.15. Atomik miktar yönünden (a) %5 (b) %10 (c) %20 ve (d) %50 oranında Sb içeren elektrolitlerden elde edilen Bi_{1-x}Sb_x filmlerinin SEM fotoğrafları.

Boulanger ve arkadaşları tarafından depozit edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.15’de verilmektedir. Alınan SEM görüntülerinin yüzeylerin polikristal aglomera kristaller ile kaplı olduğu bulundu. Ayrıca alaşımların morfolojilerinin kimyasal kombinasyona bağlı olduğu tespit edildi. Söz konusu Sb miktarı değiştikçe yüzeyin morfolojisinin değiştiği görüldü. Yani Sb miktarı arttıkça kristal boyutunun azaldığı ve yüzeyin pürüzsüz olduğu gözlemlendi.

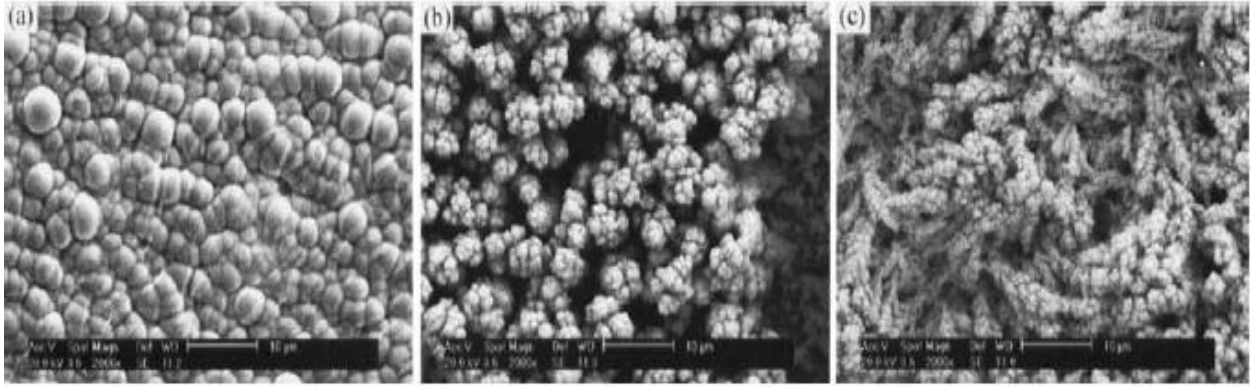
Martin-Gonzalez ve çalışma grubu ise sırasıyla Pt ve alümina elektrotlar üzerinde termoelektrik materyallerden biri olan $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ filmlerini ve nanotellerini elektrodepozisyonun tekniği ile elde ettiler [115]. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ redüksiyon prosesi oda sıcaklığında dimetil sülfoksit (DMSO) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve SbCl_3 çözeltisinden gerçekleştirildi. $-1,02 \text{ V}$ 'ta elektrodepozit edilen filmler, polikristaldir ve yavaş büyüme koşulları altında tek fazlı olmaktadır. 200 nm çapındaki $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 'in 200 nm nanotelleri ise alümina substratlarda elde edildi. $\text{Bi}_{0,84}\text{Sb}_{0,16}$ nanotelleri DMSO içerisinde $0,050 \text{ M}$ Bi ve $0,030 \text{ M}$ Sb çözeltisinden $-0,28 \text{ V}$ 'ta depozit edilerek elde edilmiştir. Martin-Gonzalez yapmış olduğu bu çalışmada Sb'ca zengin ince filmin ve Bi'ca zengin olan nanotellerin yapılarını incelemiştir. Söz konusu $-0,28 \text{ V}$ 'ta ve $-1,02 \text{ V}$ 'ta elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{0,84}\text{Sb}_{0,16}$ nanotel yapılarının ve $\text{Bi}_{0,10}\text{Sb}_{0,90}$ filmin görüntüsü Şekil 4.16'da verilmektedir.



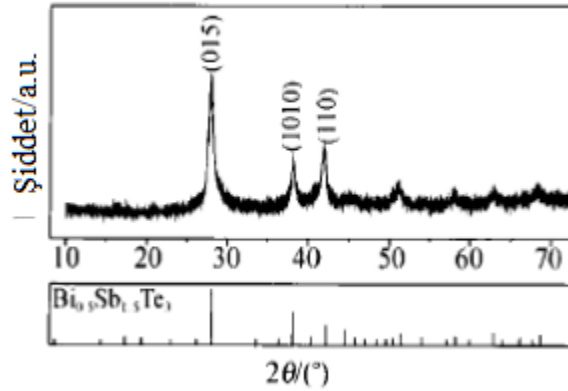
Şekil 4.16. (a), (b) $-0,28 \text{ V}$ 'ta elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{0,84}\text{Sb}_{0,16}$ ve (c) $-1,02 \text{ V}$ 'ta elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{0,10}\text{Sb}_{0,90}$ alaşımlarının SEM görüntüleri

Kodepozisyon çalışmalarında üçlü alaşım yapıları da mevcuttur. Bi, Sb ve Te'ün aynı ortamdan elektrokimyasal olarak sentezi Huang ve meslektaşları tarafından incelendi [116]. Yapılan çalışma kapsamında $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ termoelektrik filmleri, Bi^{3+} , HTeO_2^+ ve SbO^+ içeren çözeltiden elektrodepozit edildi. ESEM görüntülerine göre $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filmlerinin depozisyon potansiyelinin negatif değerlere kaymasıyla üç boyutlu denritik yapıya dönüştüğü gözlemlendi (Şekil 4.17). XRD ve EDS ise sırasıyla filmin kristal

yapısının ve kimyasal kombinasyonunun belirlenmesinde kullanıldı. Elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filmin XRD'si Şekil 4.18'de belirtilmiştir. Kırınım pikleri standart $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ile uyumlu olduğu gözlemlendi (JCPDS kard no: 49-1713). Seebeck katsayısı ve direncin sıcaklığa bağımlılığı tespit edildi. -0,5 V'ta $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ kombinasyonunda elde edilen filmin yüksek Seebeck katsayısına ($213 \mu\text{V.K}^{-1}$) sahip olduğu bulundu.

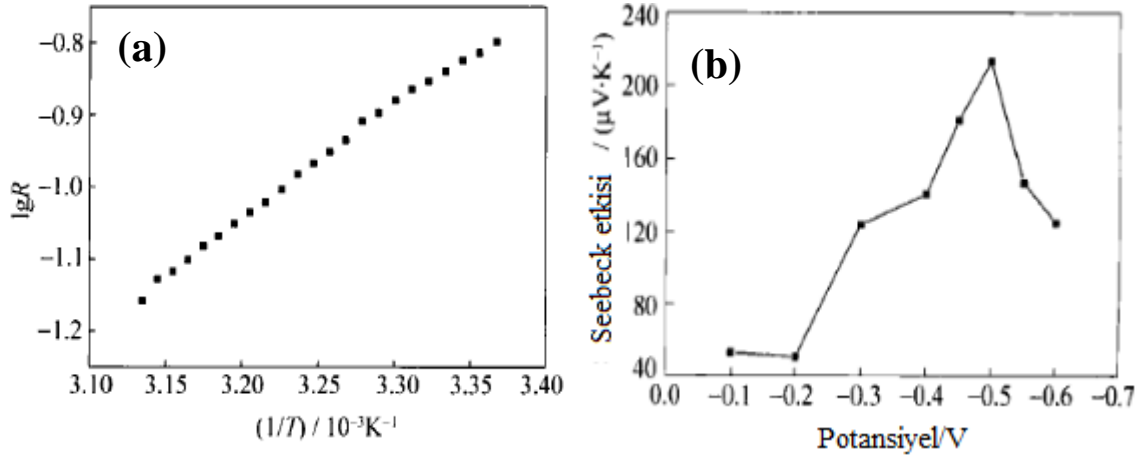


Şekil 4.17. Farklı potansiyellerde elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filmin ESEM görüntüleri (a) -0,1 V, (b) -0,3 V ve (c) -0,5 V.



Şekil 4.18. -0,5 V'ta elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filminin XRD spektrumu

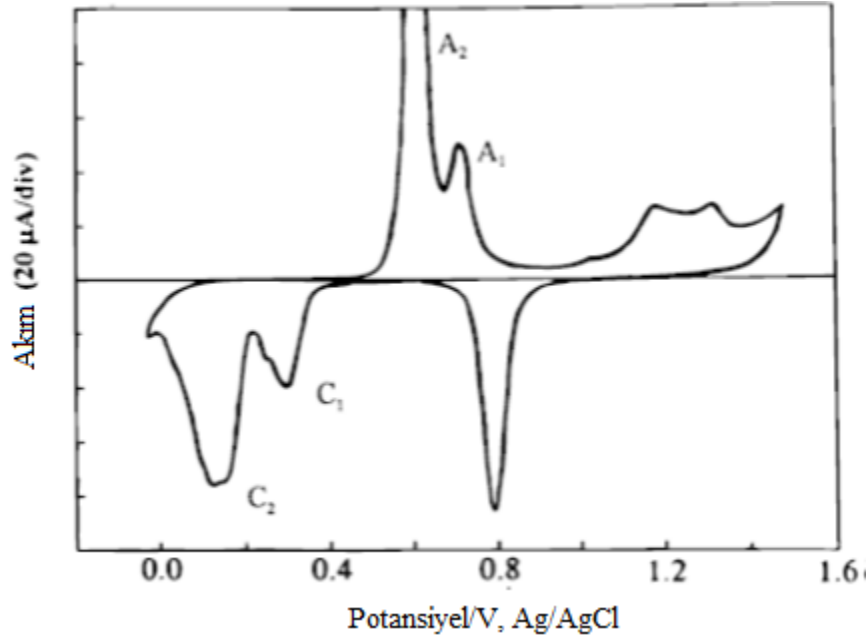
-0,5 V'ta elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filmin direnci 297 K'den 319 K'e Keithley 2000 multimetre kullanılarak ölçüldü. Sonuçlar Şekil 4.19a'da ifade edilmektedir. Artan sıcaklıkla direncin $0,159 \Omega$ 'dan $0,069 \Omega$ 'a düşmesi elde edilen filmin yarıiletken olduğunu göstermektedir [116].



Şekil 4.19. (a) -0,5 V'ta elektrodepozit edilen filmin sıcaklık bağımlılığı ve (b) Bi_{2-x}Sb_xTe₃ filmlerinin ve depozisyon potansiyeli ile Seebeck katsayısı arasındaki ilişki

Oda sıcaklığında farklı potansiyelerde elektrodepozit edilen Bi_{2-x}Sb_xTe₃ filmlerinin Seebeck katsayıları ölçüldü (Şekil-4.19b). Film yarıiletken olup tipi p-tipidir. Seebeck katsayısı değeri elektrot potansiyelinin negatif değerlere gitmesiyle artarak -0,5 V'ta 213 μV.K⁻¹ bulundu. Ancak potansiyel daha negatif değerlere gittiğinde Seebeck katsayısı azalmaktadır. Sonuçlar, Bi_{2-x}Sb_xTe₃ termoelektrik filmlerinin elektrodepozisyon potansiyeli ile termoelektrik özelliklerinin kontrol edilebileceğini gösterdi [116].

Lister ve Stickney, Au(111) ve Au(110) tek kristal forma sahip substratlar üzerinde selenyumun elektrokimyasal davranışını voltametri tekniğini ve oluşan filmlerin yapılarını da STM tekniğini kullanarak incelediler [117]. Au(111) tek kristal elektrotunun 1,0 mM SeO₂ + 20 mM H₂SO₄ çözeltisi içinde 5 mV/s tarama hızında alınmış voltamogramı Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. 20 mM H₂SO₄ içerisindeki 1 mM SeO₂'e daldırılmış Au(111) elektrotunun dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=5 mV/s.)

Şekil 4.20'de çalışma elektrotunun potansiyeli 0,6 V'dan daha negatif potansiyellere doğru tarandığında yaklaşık 0,4 V'da oluşmaya başlayan C₁ piki potansiyel altı depozisyon pikine benzemektedir. Daha negatif potansiyelerde meydana gelen ve sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık gelen ve en az iki selenyum atomik tabakasının oluşumu ile sonuçlanan C₂ piki ise, C₁ pikine göre daha az potansiyel altı depozisyon pikine benzemektedir. 0,0 V'dan daha negatif potansiyelerde, Se'nin yığın depozisyonu meydana gelmektedir. Tarama yönü pozitif potansiyellere doğru çevrildiğinde, yaklaşık 0,55 V'da (A₂) yığın selenyumun ve 0,70 V'da (A₁) UPD tabakasının sıyrılmalarına ait pikler gözlenir. Sistemin açık devre potansiyeli 0,41 V olarak tespit edilmiş olup, yığın depozisyon piki yaklaşık -0,2 V'da meydana gelir. C₁ ve C₂ pikleri, Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyelerde meydana geldikleri için C₁ ve C₂ piklerinin potansiyel altı depozisyon pikleri olduğunu söylemek mümkün değildir. Başka bir deyişle bu iki pik potansiyel üstü potansiyelerde meydana gelmektedir. Ancak bu iki pikin sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık geldiği söylenebilir. Se'nin tek atomik tabaka halinde elektrodepozisyonu için üç yol önerilmektedir. Birincisi; C₁ pik potansiyelinde potansiyel kontrollü elektroliz yapmak. İkincisi; C₂ pikinden sonraki potansiyelerde yığın selenyum tabakalarını oluşturduktan sonra, oluşturulan tabakaların yığın sıyrılma

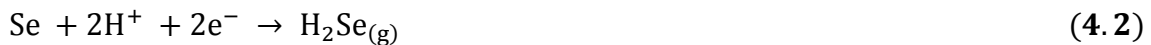
pikine ait potansiyelde (+0,7 V) oksidasyonu ile yüzeyde atomik Se tabakasını bırakılması. Üçüncüsü ise; yine C₂ pikinden sonraki potansiyelerde yığın selenyum tabakalarını oluşturduktan sonra, elektrotun selenyum ihtiva eden çözeltiden çıkarılıp, 5,0 mM sodyum borat (selenyum türlerini ihtiva etmeyen) çözeltisinde -0,7 V'da yığın selenyum tabakalarının Se²⁻ şeklinde yüzeyden sıyrılıp, yüzeyde atomik Se tabakasının bırakılmasıdır. Elektrotun selenyum ihtiva etmeyen çözeltiyle değiştirilmesinin sebebi,

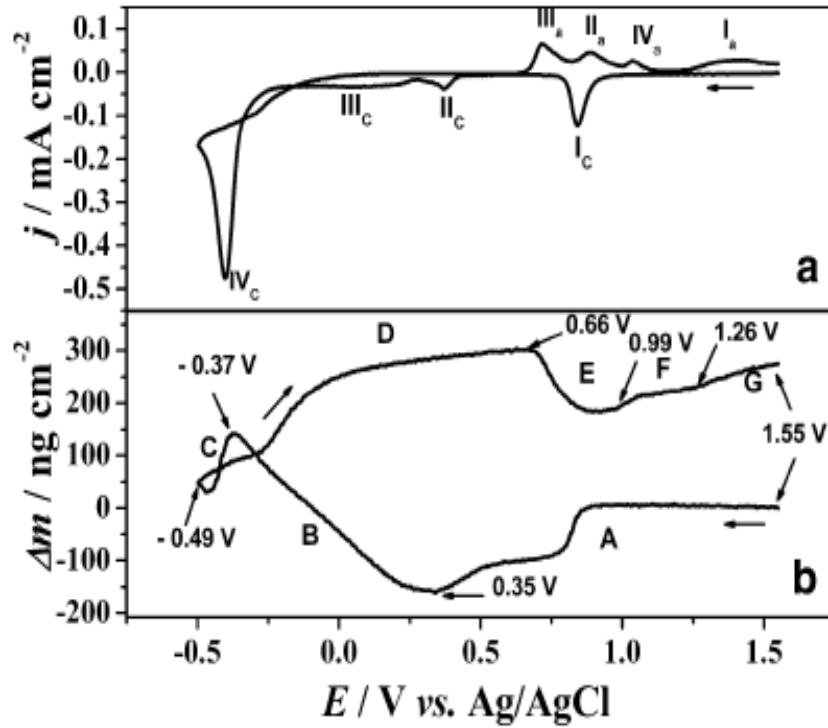


reaksiyonunun meydana gelmesidir. Bu önlem alınmazsa çözeltide oluşan koloidal selenyum filmin içine difüze olur ve selenyumun atomik tabakasının oluşumunu engeller [113].

Solaliendres ve çalışma grubu altın elektrot üzerinde selenyumun elektrodepozisyonu ve sıyrılmasını araştırdılar [118]. Deneylede Se elektrodepozisyon-elektrosıyrılma işlemi için hem dönüşümlü voltametri hemde elektrokimyasal kuarz kristal mikrobaleans (EQCM) teknikleri kullanıldı. Şekil 4.21'de Au elektrotun daldırıldığı $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ SeO₂ ve 0,5 mol L⁻¹ HClO₄ içeren çözeltinin hem dönüşümlü voltamogramı hem de bağlantılı kütle varyasyonu verilmektedir.

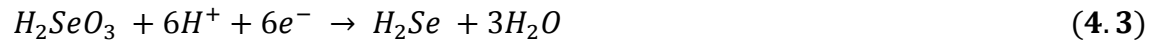
Elektrot potansiyeli 1,55 V'tan -0,49 V'a 5 mV/s tarama hızında taranmıştır. Şekil 4.21a'da I_a ve I_c pikleri sırasıyla Au'nun oksidasyon ve redüksiyon pikleridir. II_c ve II_a pikleri ise Se'nin UPD ve onun karşılığı olan sıyrılma pikidir. III_c ve III_a pikleri de Se'nin yığın ve onun sıyrılma pikleridir. IV_c ise H₂Se oluşum pikidir ve aşağıdaki reaksiyonla ifade edilir;





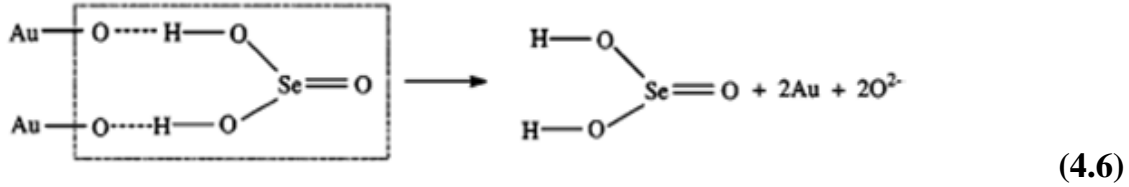
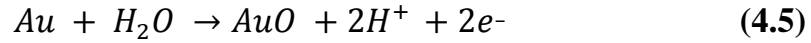
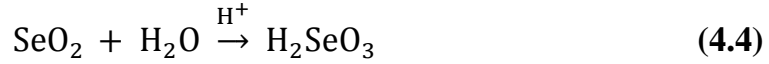
Şekil 4.21. 0,5 mM HClO₄ içeren 2 mM SeO₂'in Au elektrotu üzerindeki (a) dönüşümlü voltamogramı ve (b) Δm-E profili (tarama hızı=5 mV/s.)

Bununla birlikte söz konusu IV_c pikinde direkt olarak Se (IV)'ün Se (II-)'ye dönüşümünde gerçekleşmiş olabileceği düşünülebilir.



IV_a piki ise stokiyometrisi bilinmeyen Se-Au intermetalik kompleksin oluşumu ile ilişkilidir. Eş zamanlı olarak Şekil 4.21b'de Δm-E profili 1,55 V'tan -0,49 V'a tarama esnasında üç bölge oluşmaktadır. Tersine tarama esnasında da dört bölge meydana gelmektedir. A (+1,55 V - +0,35 V), B (+0,35 V - -0,37 V) ve C (-0,37 V - -0,49 V) bölgeleri katodik yöndeki bölgelerdir. D (-0,49 V - +0,66 V), E (+0,66 V - +0,99 V), F (+0,99 V - +1,26 V) ve G (+1,26 V - +1,55 V) bölgeleri ise anodik yöndeki bölgelerdir. Δm-E profiline göre SeO₂'in asitli ortamda elektrot üzerindeki tarama esnasında A bölgesindeki kısımda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon mekanizması eşitlik 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmektedir. Söz konusu elektrot potansiyeli 1,55 V'dan -0,49 V'a ve -

0,49 V'dan 1,55 V'a tarama esnasında bölgelere göre oluşan elektrokimyasal reaksiyon mekanizması Tablo 4.1'de ifade edilmiştir.

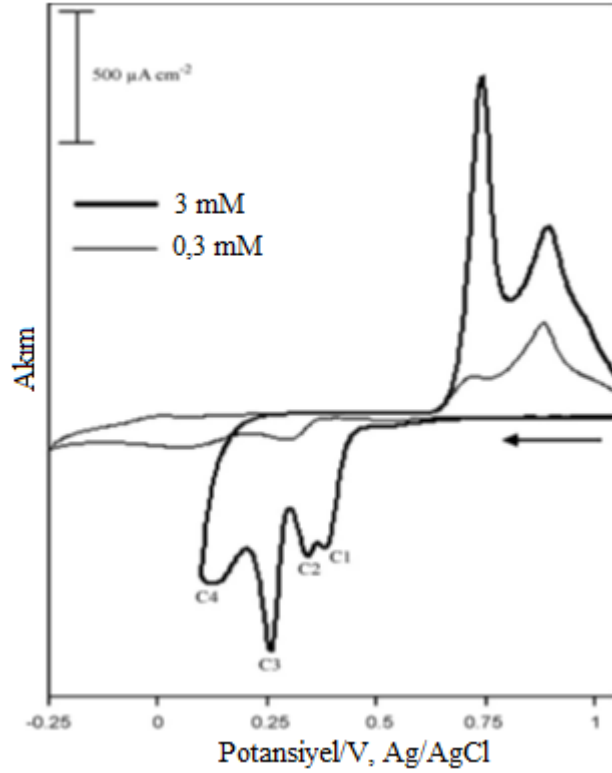


Tablo 4.1. Elektrot potansiyeli ve EQCM kullanarak bölgelere göre selenyumun reaksiyon mekanizmaları

Bölge	Potansiyel aralığı	Denklem
A	+ 0.9 and + 0.35 V	Eşitlik 4.6
B	+0.35 V and -0.37 V	$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
C	-0.37 and -0.45 V	$\text{Se}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}_{(\text{g})}$
	-0.45 and -0.49 V	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$
		$\text{Se}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}_{(\text{g})}$
		$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$
		$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{Se} \rightarrow 3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$
D	-0.49 and -0.29 V	$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
	-0.29 and 0 V	$\text{Se}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}_{(\text{g})}$
	0 V and +0.66 V	$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
		$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$
		Suyun ya da elektrolit anyonların eş zamanlı adsopsiyonu
E	+0.66 and +0.99 V	$\text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
F	+0.99 to +1.26 V	$\text{HO} - \text{Se}_{(\text{ads})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO} - \text{Se}_{(\text{ads})} - \text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
G	+1.26 to +1.55 V	$2\text{Au}^0 + 6\text{OH}^- + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$

Şişman ve grubu Au(111) substratı üzerinde selenyumun elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda, UPD ve yığın (OPD) depozisyon bölgelerinde dönüşümlü voltamogramlar alarak konsantrasyon etkisiyle meydana gelen

değişimler gözlemlendiler [98]. Bu amaçla hazırlanan 3 mM ve 0,3 mM asidik SeO_2 çözeltilerinin 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 4.22).



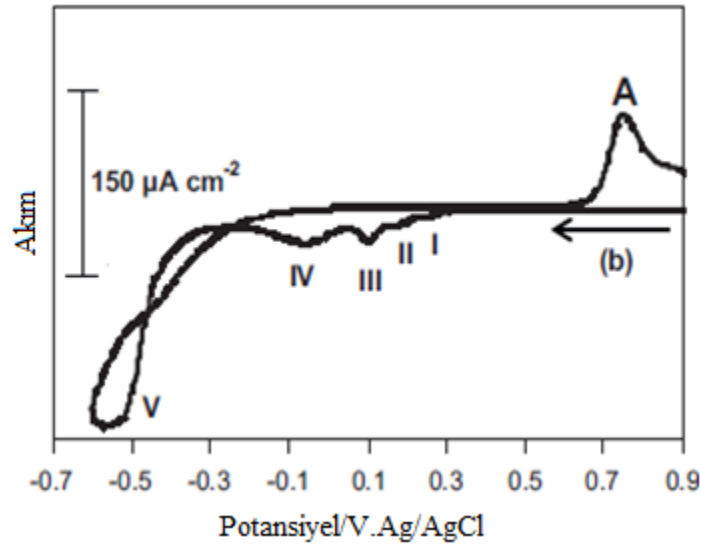
Şekil 4.22. 0,1 M HNO_3 içeren farklı konsantrasyondaki SeO_2 'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

Şekil 4.22'de verilen 3 mM SeO_2 çözeltisinin voltamogramında, dört adet redüksiyon ve iki adet oksidasyon pikleri bulunmaktadır (kalın çizgili). C1, C2 ve C3 pikleri Se'nin UPD redüksiyon pikleri ve yaklaşık 0,90 V'taki ise UPD sıyrılma pikidir. Se yığın deposiyonu ise yaklaşık olarak 0,11 V'ta meydana gelmekte (C4) ve bu pikin karşılığı olan oksidatif sıyrılma piki ise 0,75 V'ta görülmektedir. Ayrıca 0,3 mM Se çözeltisi için -0,25 V ile 1,05 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramda karşılaştırma amacıyla aynı şekle yerleştirilmiştir. 0,3 mM SeO_2 ile 3 mM SeO_2 çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları kıyaslandığında düşük konsantrasyondaki selenyumun dönüşümlü voltamogramındaki OPD sıyrılma pikinin yüksek konsantrasyondaki selenyumun 0,75 V'ta oluşan OPD sıyrılma pikine göre neredeyse ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmüştür. Bu durum tarama süresince elektrot yüzeyinde UPD potansiyellerinde

selenyum depozisyonunun gerçekleşmesinin ardından OPD potansiyellerinde depozit olacak Se'nin elektrot civarında nerdeyse hiç kalmadığını göstermektedir.

Yapılan bu çalışmada geniş pikler halinde depozit olan toplam Se'un elektrot yüzeyinde yaklaşık olarak 3 tek tabaka (ML) biriktiği görüldü. Bu rakam UPD için normalde beklenilenden fazladır. Selenyum atomları kendi atomları arasında zincirler ve halkalar oluşturmaya meyillidir. Zincirlerin ve halkaların kristalleri daha sonra Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerine tutunurlar. Böylece, bir elementin ilk tabakası UPD'de depozit olduktan sonra, gelecek olan tabaka ilk tabakanın üzerine depozit olur ve ilk tabaka ile sonraki tabakalar arasındaki tutunmalar bu Van der Waals etkileşimleri sayesinde oluşur. İlk tabakanın ardından gelen element depozisyonunun sınırlı doğası hakkındaki diğer bir açıklamaya göre ise, birkaç tek tabaka oluştuktan sonra büyüyen yapı sebebiyle elektron transferi çok yavaş hale gelmektedir. Her bir ardışık tabakanın oluşumu daha zor hale gelir ve büyük oranda daha tersinmez olur. Bu durumdan sonra piklerin tek UPD tabakasının oluşumunu gösterdiği belirtilmiştir. Bu, selenyumun konsantrasyonu değiştikçe depozit miktarının değiştiği anlamına gelmektedir. Oysa bilindiği üzere UPD'de, UPD pik akımı konsantrasyon değişse de değişmemektedir. Ancak şekilde görüldüğü gibi dönüşümlü voltamogramda Se'nin konsantrasyonu (0,3 mM) azaldığı zaman pik akımlarının tümünün azaldığı görülmektedir. Bu durum depozit edilen selenyumun UPD pik akımlarının, ortamdaki Se türlerinin konsantrasyonuna bağlı olduğunu açıkça göstermektedir. Voltamogramlar karşılaştırıldığında, Se düşük konsantrasyonda iken C1 piki ile C2 pikinin örtüştüğü ve bu yüzden ayırt edilemediği de aşikârdır. Ayrıca Se iyonunun azalan konsantrasyonu ile C1 ve C3 depozisyon piklerinin daha negatif potansiyellere kaydığı da görülmektedir. Bu durum Se iyon konsantrasyonunun azalması ile birlikte depozisyon prosesinin önemli derecede yavaşladığını göstermektedir. Bu yüzden prosesteki yavaşlamalar ve meydana gelebilecek kinetik komplikasyonlar Se'un iyon konsantrasyonunun azalmasına dayandırılabilir.

Şişman ve grubunun yapmış olduğu diğer bir çalışmada ise Au(111) elektrot üzerinde selenyumun EDTA ortamındaki dönüşümlü voltamogramı alınarak elektrokimyasal davranışları incelendi [99]. Dönüşümlü voltamogram 12 mM EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) ve 2,5 mM $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ içeren çözeltilen 100 mV/s tarama hızında alındı (pH=2,5). Şekil 4.23'te beş tane katodik pik ve bir adet de anodik pik bulunmaktadır. Söz konusu I, II ve III nolu pikler Se'nin UPD pikleri, IV numaralı pik Se'nin OPD piki ve V numaralı pik ise H_2Se oluşum pikidir. Yani Se^{4+} 'ün Se^{2-} 'ye 6 elektronlu bir indirgenmesinin oluşumu söz konusudur.

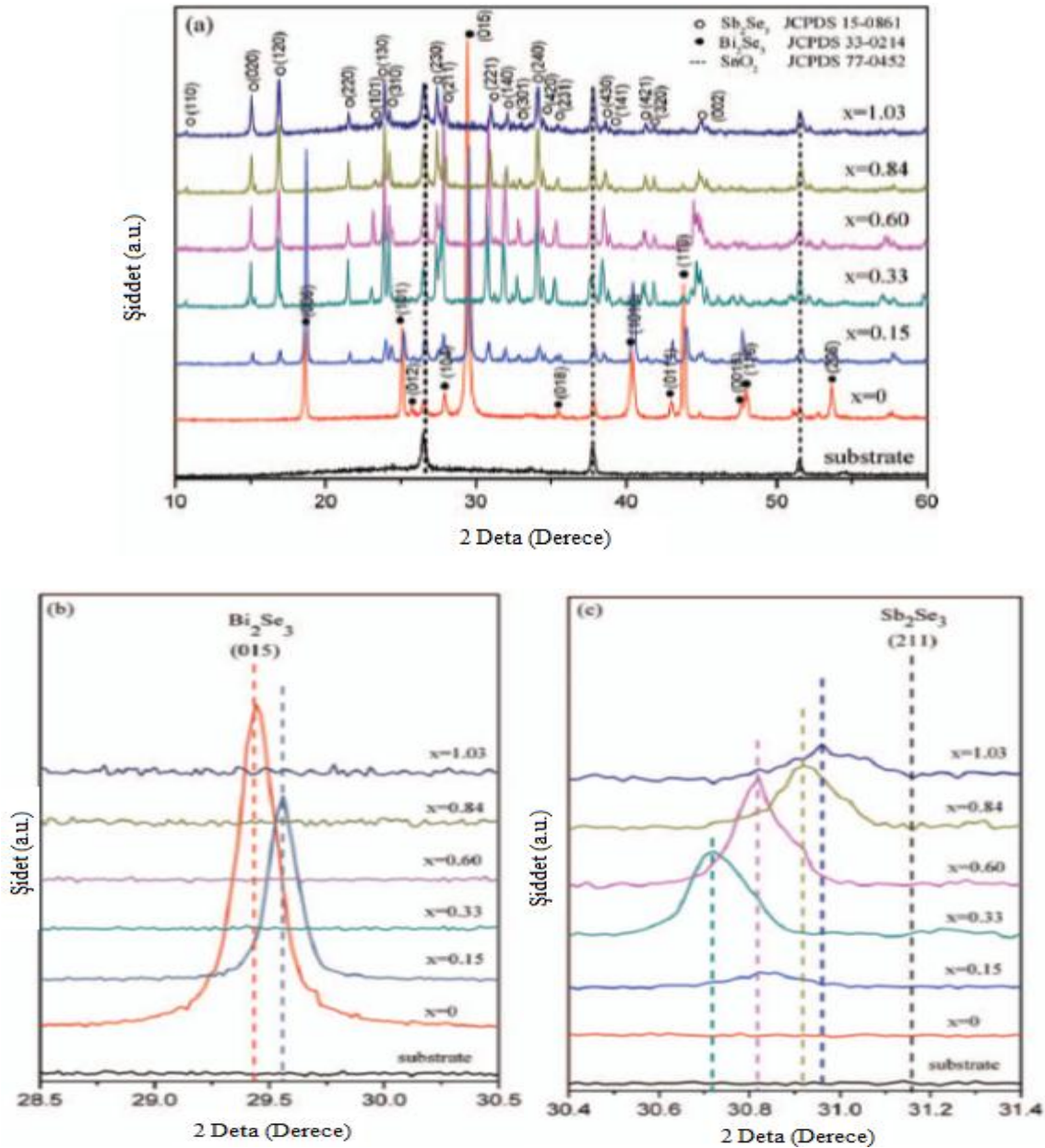


Şekil 4.23. pH'ı 2,5 olan 12 mM EDTA ve 2,5 mM Na_2SeO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 kıyaslandığında EDTA'lı (pH=2,5) ortamın voltamogramındaki katodik piklerin daha negatif potansiyellere kaydığı görülür. Söz konusu bu durum diğerine göre daha zayıf asidik çözeltilerde Se'nin indirgenmenin daha yavaş olduğunu gösterir.

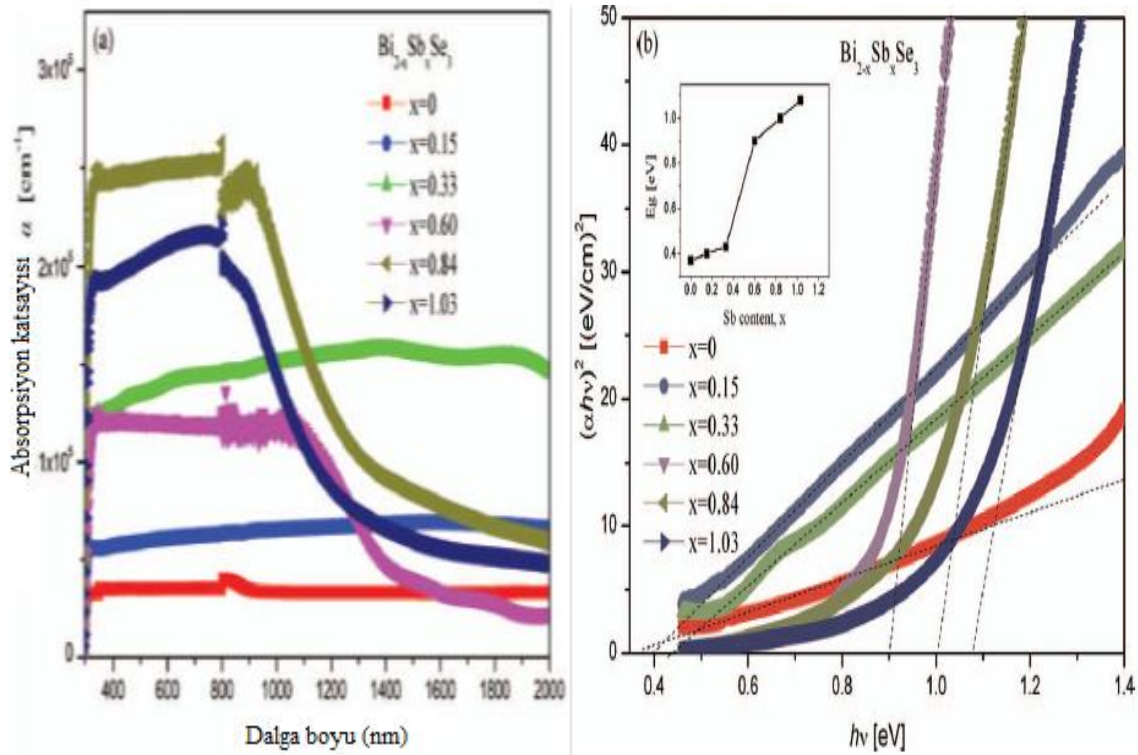
Li ve çalışma grubu elektrodepozit edilen $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ ince filmlerinin optik ve yapısal özelliklerini SnO_2 kaplı cam elektrot üzerinde incelediler [119]. Bu çalışmada $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ ince filmleri oda sıcaklığında -0,30 V'ta SnO_2 kaplı cam elektrotu üzerine 30 dakika depozit edildi. Elektrolit olarak 0,5~4,0 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0~3,5 mM

$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, 6 mM SeO_2 ve 3,5 M NH_4Cl kullanılmıştır ve pH değeri 1,5 olarak seyreltilmiş HCl ile ayanlanmıştır. Elektrodepozit olunan filmler daha sonra 300 $^{\circ}C$ 'de Ar ortamında tavlansmıştır. Söz konusu x değeri 0,33'den küçük olduğunda Bi_2Se_3 yapısının rombohedral yapıda, eğer x değeri 0,33'den büyük olduğunda ise Sb_2Se_3 yapısının ortorombik yapıda meydana geldiğini gösterdiler.



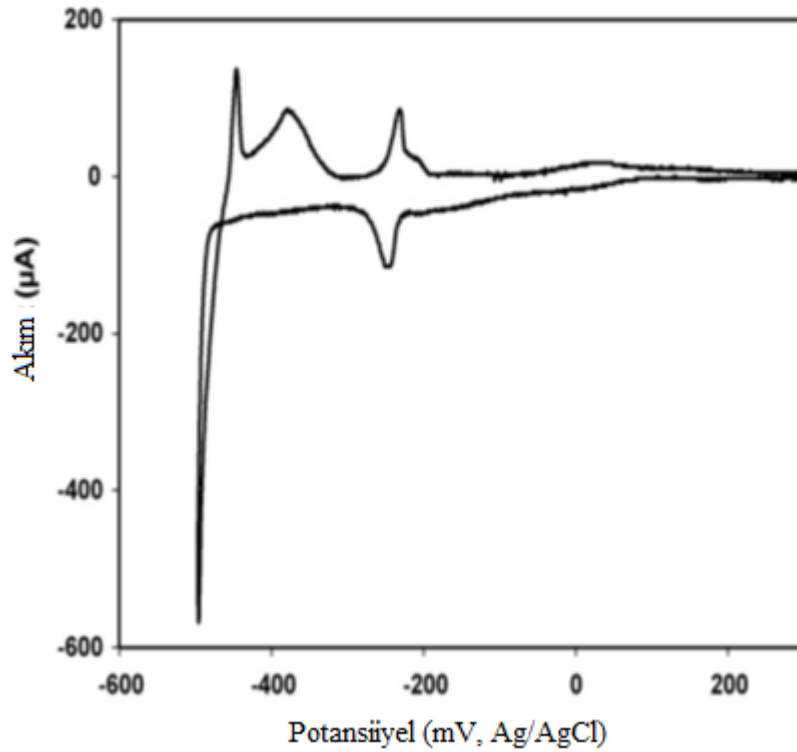
Şekil 4.24. (a) Çeşitli Sb miktarı içeren $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ filmlerinin XRD spektrumları, (b) Bi_2Se_3 fazına ait (015) pikinin kayması ve (c) Sb_2Se_3 fazına ait (211) pikinin kayması

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ filminin 300-2000 nm dalga boyuna karşılık absorpsiyon katsayısı grafiği Şekil 4.25a'da gösterilmektedir. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ filminin kalınlığı x değerine göre sırasıyla 868, 698, 275, 729, 325 ve 315 nm'dir. 300 nm'deki keskin pik substratın düşük dalga boyutundaki absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır ve 800 nm'deki fraksiyon ise dedektör değişiminden meydana gelmektedir. 380-780 nm arasındaki bölgede ise optik absorpsiyon katsayısı x 'in artması ile artan bir eğilim göstermektedir. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ filminin optik band aralığı enerjisi $(\alpha h\nu)^2 = 0$ olduğu konumdaki $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşılık gelen doğrusal ekstrapolarizasyonu ile bulunmuştur (Şekil 4.25b). $x=0$ iken rombohedral Bi_2Se_3 'ün bant enerji aralığı 0,37 eV bulunmuştur. x değeri 0,33'den 0,60'a çıkarıldığında ise bant enerji aralıkları 0,44 eV'tan 0,90 eV'a kadar artmıştır. $x=1,03$ iken band enerji aralığı 1,07 eV'a ulaşmıştır. Bu da fotovoltaik solar enerji dönüşümü için elde edilen materyalin absorplanması umut verici olduğunu göstermektedir [119].



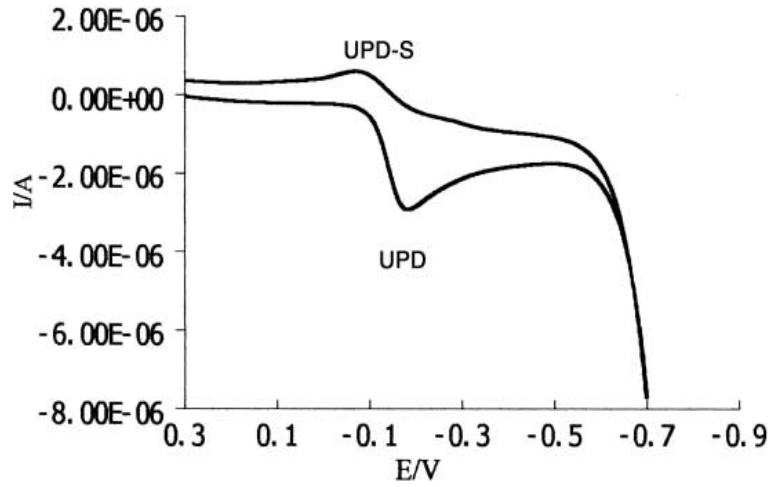
Şekil 4.25. (a) Farklı Sb içeriğine sahip $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ filmlerinin absorpsiyon spektrumları ve (b) Bant aralığı enerjileri

Stickney ve arkadaşları kurşunun UPD ve OPD özelliklerini Au elektrotu üzerinde voltametri tekniği ile belirlediler [120]. Elektrolit olarak 0,5 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ve 0,1 M NaClO_4 içeren bir çözelti kullanıldı. pH' sı 3 olacak şekilde HClO_4 ve NaOH ile ayarlandı. Pb'nin dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.26'da verilmektedir. Elektrot potansiyeli 0,25 V'tan yaklaşık -0,5 V'a kadar tarandı. Şekilde -0,25 V'ta çıkan pik Pb'nin UPD pikidir. Yığın pik (OPD) potansiyelinin başlangıcı ise yaklaşık -0,45 V'tadır. Yığın piki (OPD) ise -0,47 V'ta görülmektedir. -0,38'deki geniş pik ise Pb'nin yığın oksidasyon pikidir. Yaklaşık -0,25 V'daki pik ise Pb'nin UPD sıyrılma pikidir. Çalışma kapsamında PbTe nanofilmleri elde edilen veriler ışığı altında sentezlendi.



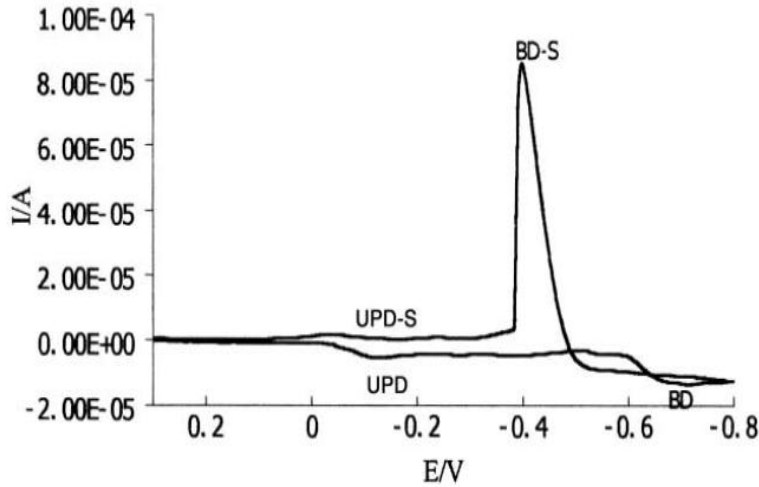
Şekil 4.26. pH'ı 3 olan ve 0,1 M NaClO_4 içeren 0,5 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 'ın Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=10 mV/s.)

Wang ve grubu da Au elektrot üzerinde kurşunun elektrokimyasal davranışlarını dönüşümlü voltametri tekniği ile incelediler [121]. Karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise standart kalomel elektrot kullanıldı. 0,01 M NaCl + 0,01M HNO_3 içeren $5,0 \cdot 10^{-5}$ M Pb^{2+} 'nin dönüşümlü voltamogramı 50 mV/s tarama hızında alındı (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. 0,01 M NaCl + 0,01 M HNO₃ içeren $5,0 \cdot 10^{-5}$ M Pb²⁺'nin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=50 mV/s)

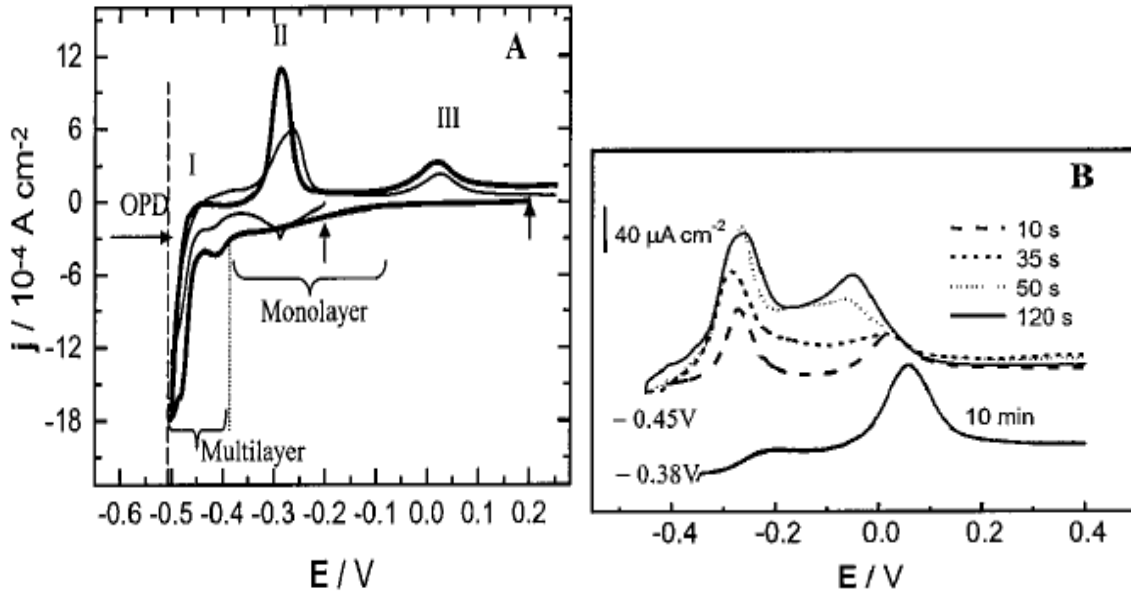
Şekil 4.27'de görüldüğü üzere -0,19 V'taki Pb'nin UPD pikini ve 0,06 V'taki ise Pb'nin UPD sınırlama pikidir. Şekilde Pb düşük konsantrasyonlu olduğundan OPD pikleri bulunmamaktadır. Eğer Pb'nin konsantrasyonu arttırılırsa ($1,0 \cdot 10^{-3}$ M Pb²⁺) şekilde iki tane katodik ve iki tane de anodik pik ortaya çıkar (Şekil 4.28). -0,68 V'daki Pb'nin OPD pikini ve -0,40 V'taki Pb'nin OPD sınırlamasıdır. Konsantrasyonların artmasıyla UPD pik akımlarının değişmediği bulundu. Bu durum UPD'nin tek tabaka ile sınırlı kaldığını gösterir. UPD pikleri analitik amaçlar için çok uygundur. Çünkü yığın deposizyon piklerine göre tersinirlikleri daha iyidir.



Şekil 4.28. 0,01 M NaCl + 0,01M HNO₃ içeren $1,0 \cdot 10^{-3}$ M Pb²⁺'nin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=50 mV/s)

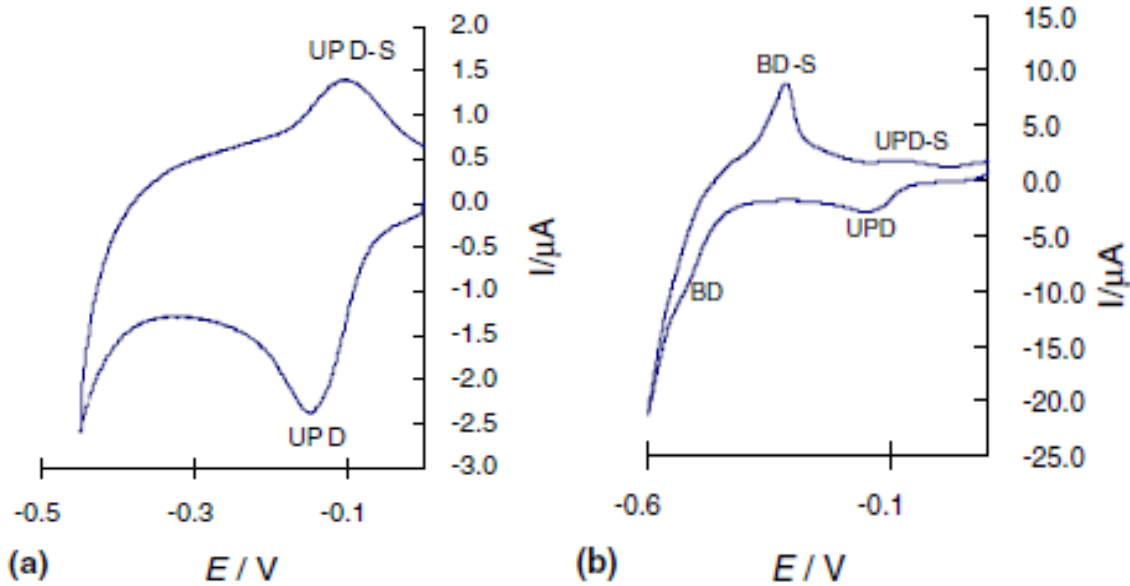
Mao ve çalışma grubu Au(111) elektrotu üzerinde kalayın tek ve çoklu tabakalar halinde büyümesini incelediler [122]. Söz konusu çalışmada STM ile yeniden düzenlenemeyen Au(111) üzerinde kalayın UPD bölgesinde boyut-kontrollü büyüdüğü, yeniden düzenlenebilen Au(111) üzerinde ise kalayın UPD'sinin homojen olmayan çekirdekleşme ve büyüme büyüme gösterdiği tespit edildi.

Şekil 4.29a'da yeniden düzenlenemeyen Au(111) yüzeyinde alınan Sn'nin dönüşümlü voltamogramı kalın çizgi ile, yeniden düzenlenen Au(111) elektrotunda alınan Sn'nin dönüşümlü voltamogramı ince çizgi ile gösterildi. Sn'nin UPD piki yaklaşık 0,06 V' ta ve OPD piki ise yaklaşık -0,52 V'ta çıkmıştır. I, II ve III nolu pikler ise Sn'nin UPD ve çok katmanlı alaşım oksidasyon pikleri ile ilişkilidir. -0,38 V'ta depozit edilen Sn'nin sıyrılma voltamogramı Şekil 4.29b'de verilmiştir. Bu potansiyeldeki $320 \mu\text{Ccm}^{-2}$ 'lik yük miktarı yaklaşık 0,7 ML kaplamaya tekabül etmektedir. -0,45 V'ta 120 saniyede depozit edilen filmin yük miktarı ise $1028 \mu\text{Ccm}^{-2}$ bulundu [122]. Bu durum birden çok Sn tabakasının yüzeyde biriktiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.29. 0,5 M H₂SO₄ içeren 1mM SnSO₄'ın Au elektrotu üzerindeki (a) dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=50 mV/s.) ve (b) sıyrılma voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

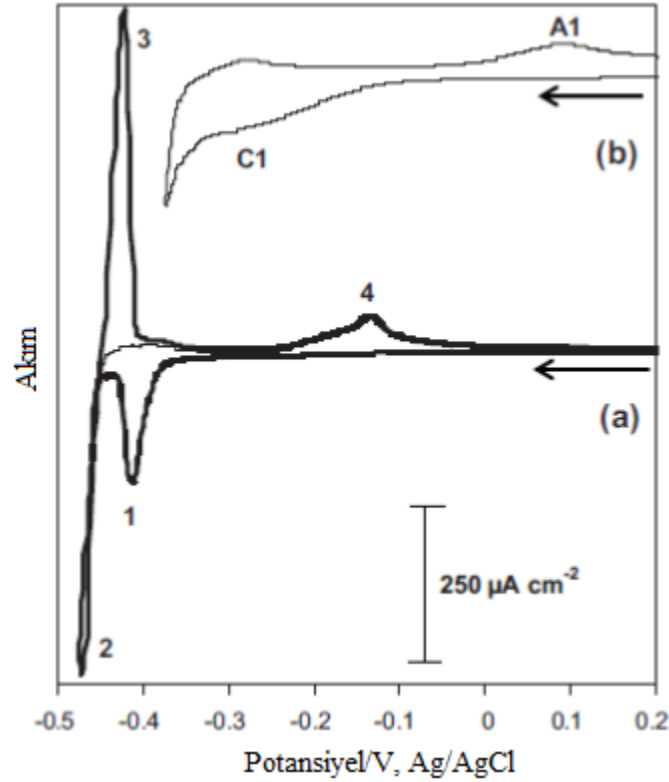
Wang ve arkadaşları kalayın elektrokimyasal özelliklerini Au elektrot üzerinde Sn-Se alaşımı oluşumunda incelediler [123]. $5,00 \times 10^{-4}$ mol/l Sn^{2+} + 1,00 mol/l HCl içeren elektrolit ortamında Sn'nin UPD esaslı dönüşümlü voltamogramı alındı (Şekil 4.30a). Elektrot potansiyeli 0,0 V'tan -0,45 V'a 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirildi. UPD piki -0,15 V'ta, UPD sıyrılma piki ise -0,09 V'ta meydana geldi. Sn'nin konsantrasyonunun $1,36 \times 10^{-3}$ mol/L olduğu çözeltinin dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.30b'de gösterilmektedir. Elektrot potansiyeli yine 0,1 V'tan -0,6 V'a kadar taranmıştır. Şekilde iki tane katodik ve iki tane de anodik pik bulunmaktadır. Bunlar Sn'nin UPD ve OPD pikleri ve onların sıyrılma pikleridir. Sn konsantrasyonunun artmasıyla UPD pik akımları sabit olup ($167 \mu\text{Ccm}^{-2}$), OPD depozisyonu oluşmuştur. Şekilde BD, OPD'yi temsil ederken, BD-S ise OPD'nin sıyrılmasını göstermektedir.



Şekil 4.30. 1 M HCl içeren (a) $5,00 \times 10^{-4}$ mol/l Sn^{2+} ve (b) $1,36 \times 10^{-3}$ mol/l Sn^{2+} çözeltilerinin Au elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=20 mV/s.)

Şekilde 4.30b'de -0,52 V ve -0,38 V'ta çıkan OPD ve OPD sıyrılma pikleri, UPD ve onun sıyrılma piklerine göre daha negatif bölgede ve daha keskin piklerdir. Bu durum nispeten güçlü adatom-substrat bağ oluşmasından kaynaklanır ve yığın depozisyonu esnasında alt sıralı adatom-adatom bağları oluşumundan daha az enerji gerektirir. Klasik olarak, bu işlem, bir 2D-bimetal bileşiğin oluşması ile sonuçlanan, daha soy bir metal üzerine, daha az soy metal depozisyon indirgeyici olarak ifade edilmiştir [123].

Şişman ve grubu da kalayın elektrokimyasal özelliklerini SnSe ince filmlerinin elektrodepozisyonu ve büyüme mekanizması çalışmasında incelediler [99]. Bu çalışmada oda sıcaklığında Au(111) elektrotu üzerinde SnCl₂, Na₂SeO₃ ve EDTA içeren çözeltiden depozit edilen filmin kristal, optik ve morfolojik özelliklerini karakterize edildi.

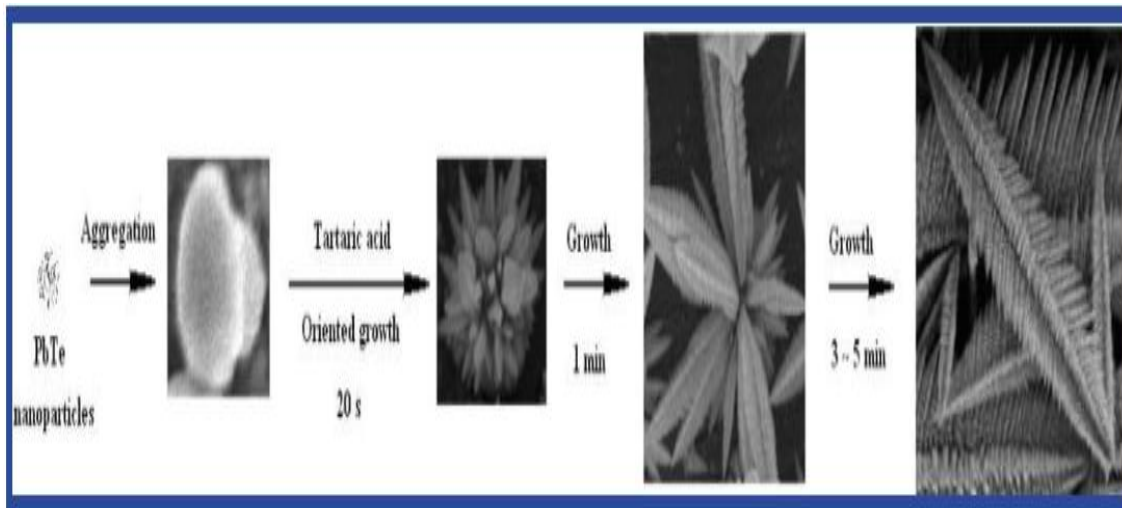


Şekil 4.31. 0,2 M H₂SO₄ içeren 10 mM SnCl₂'nin Au(111) elektrotu üzerindeki (a) dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.) ve (b) Sn'nin UPD bölgesinin on kat büyütülmüş hali

10 mM SnCl₂ ve 0,2 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki Au(111) substratının dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.31'de verilmektedir. Elektrot potansiyeli 0,2 V ile -0,38 V arasında tarandı. -0,14 V ve -0,32 V arasındaki geniş katodik C1 piki Sn'nin UPD pikidir (Şekil 4.31b). A1 piki ise UPD'nin sıyrılma pikidir. -0,42 V'ta gelen 1 numaralı pik Sn'nin çok katmanlı alaşım depozisyon pikidir ve 4 numaralı pik ise bu alaşımının sıyrılma pikidir. Eğer Au(111) elektrotunun potansiyeli daha negatif bölgeye taranırsa, Sn'nin OPD (2) ve OPD'nin sıyrılmasına (3) ait pikler çıkmaktadır (Şekil 4.31a). Alınan dönüşümlü voltamograma göre, -0,14 V ile -0,32 V arasında potansiyel sabit

tutulursa, tek tabaka Sn kaplanır. Eğer $-0,38$ V ile $-0,45$ V arasında sabit tutulursa, birden çok tabakalı depozisyon gerçekleşir. $-0,45$ V'tan daha negatif bölgede ise çok daha büyük miktarlarda depozitler elde edilebilir.

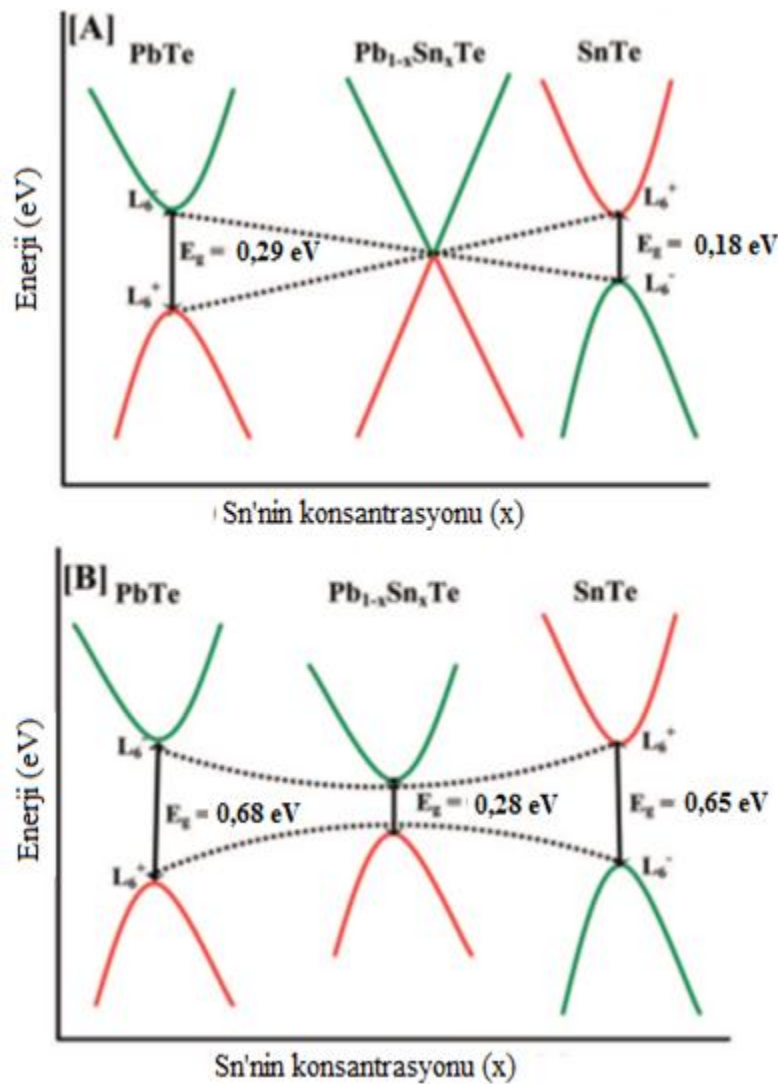
PbTe dendritlerinin sentezi potansiyostatik elektrodepizasyon yolu ile Ni ve çalışma grubu gerçekleştirdi [124]. PbTe dendritleri, tartarik asit, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve Na_2TeO_3 içeren elektrolitten oda sıcaklığında basit bir potansiyostatik elektrodepizasyon metodu ile sentezlendi. Bu çalışmada Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl elektrotu referans elektrot ve saf bakır levha da çalışma elektrotu olarak kullanıldı. PbTe dendritleri 5 dakikada gibi kısa bir sürede ve $-0,2$ V'ta depozit edildi. Depozit edilen filmin kristal yapısı ve morfolojik özellikleri incelendi. PbTe dendritlerin oluşumunu etkileyen faktörler olarak depozisyon zamanı, potansiyel, tartarik asit miktarı ve Pb^{2+} iyon kaynakları incelendi. PbTe'nin büyüme mekanizmasının olayı üç aşamada gerçekleştiği tespit edildi: Küresel nanopartiküller, çiçeksi yapılar ve son olarak dendrit yapılar. Söz konusu PbTe dendrit yapılarının tartarik asitli ortamında zamana bağlı gerçekleşen oluşum mekanizması Şekil 4.32'de ifade edilmiştir. Şekle bakıldığında partikül yapıdan 3-5 dakika gibi kısa zamanda PbTe'in dendritik yapılarının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.32. PbTe dendrit yapısının oluşum şablonu

Arachchige ve Kanatzidis $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanokristallerde bant inversiyonundan bant enerji aralığı anomolisini incelediler [125]. Kolloidal bir sentetik yöntem ile az farkla dağılmış

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ nanokristallerinin sentezini gerçekleştirdiler. Sentezlenen nanokristallerin kübik kaya tuzu yapısına sahip olduğu bulundu. Üçlü kübik kaya tuzu kristal yapısına sahip $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alaşımları periyodik cetvelin IV-VI grubunun dar bant enerji aralığına sahip yarıiletkenlerindendir. Alaşım, Sn konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak optoelektronik özelliklerinde anormal bir eğilim gösterirler. $PbTe$, 0,29 eV ve $SnTe$ ise 0,18 eV gibi dar bant enerji aralığına sahiptirler ve alaşımının ($Pb_{1-x}Sn_xTe$) bant enerji aralığı Sn miktarı ile anormal bir değişiklik gösterir.



Şekil 4.33. (a) Yığın materyaller ve (b) nanokristal için 300 K'de $x=0,67$ olduğu durumdaki $Pb_{1-x}Sn_xTe$ sisteminin band enerji diyagramının sistematik gösterimi

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ materyallerinin enerji aralıkları başlangıçta artan Sn konsantrasyonu ile azalır. Ancak alaşımdaki Sn miktarı 0,65'e geldiğinde bant aralığı enerjisi sıfır olur ($E_g = 0$). Böylece metalik bir karaktere bürünür. Sn miktarı arttırılmaya devam ettiğinde ise bant aralığı enerjisi tekrar artar (Şekil 4.33.a).

Ancak $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alaşımı nano boyutta elde edilirse bant aralığı enerjisinde sıfıra kadar bir düşme yaşanmaz. Bununla ötesinde yığın halde 0,29 eV bant aralığı enerjisi veren kompozisyondaki nanokristaller 0,68 eV bant aralığı enerjisini verirler (Şekil 4.33.b)

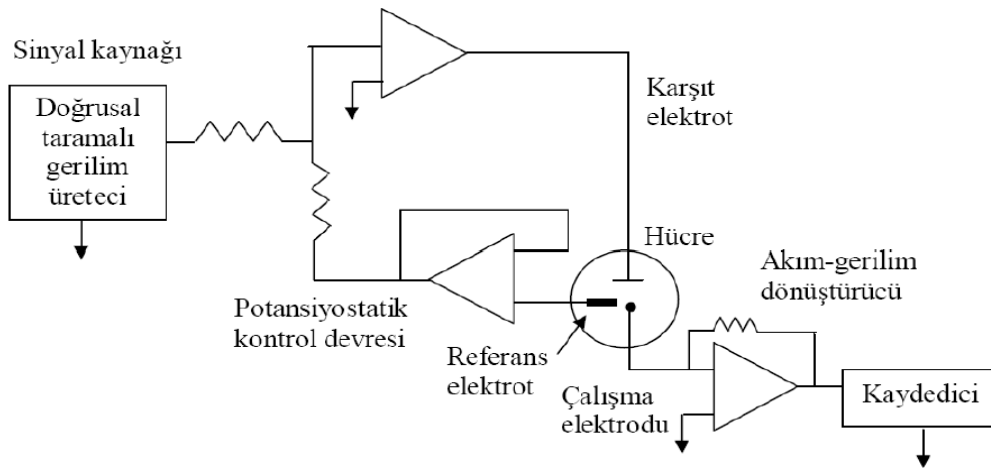
BÖLÜM 5. MATERYAL ve METOT

5.1. Materyaller

5.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller

Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistem tercih edilmiştir. Çünkü iki elektrotlu hücrede, elektrot potansiyeli veya indirgenme-yükseltgenme potansiyeli belirlenemez, gerçek elektrot potansiyeli belirsizdir. Üç elektrotlu hücrelerde ise, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrota göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Elektrokimyasal hücre, elektroaktif bileşen, destekleyici elektrolit içeren çözelti ve çalışma elektrotu, karşıt elektrot, referans elektrot olmak üzere üç ayrı elektrotu ihtiva eden bir sistemdir.

Elektrokimyasal işlemlerde üç elektrotlu hücreye bağlı PARSTAT 2273 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz (elektrodepozisyon) deneyleri oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yanı sıra elektrokimyasal sentezler de yapılabilir. Potansiyostat, referans elektroda komşu çalışma elektrotunun potansiyelini referans elektroda göre sabit tutan elektronik bir alettir. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilen değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen değişken ise hücre akımıdır. Elektroanalitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 5.1).

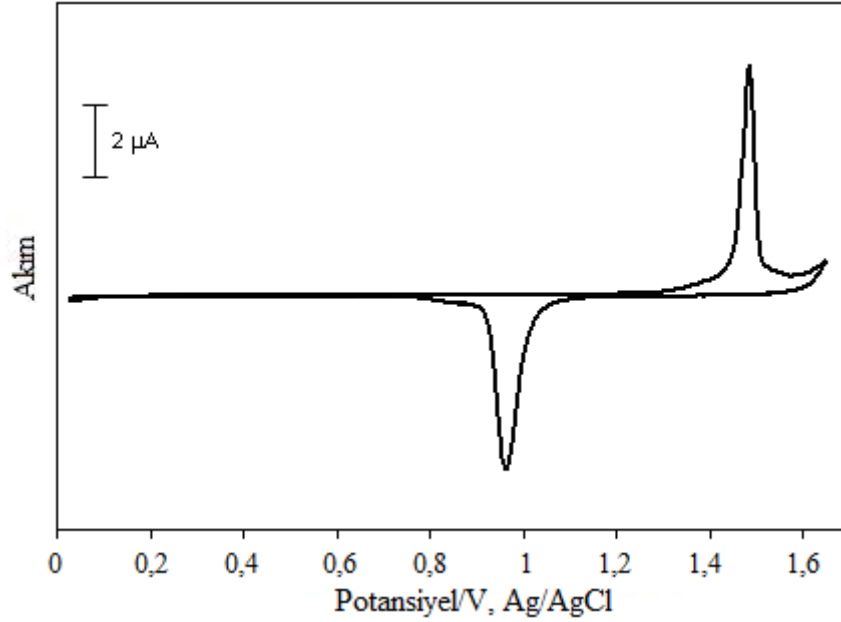


Şekil 5.1. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

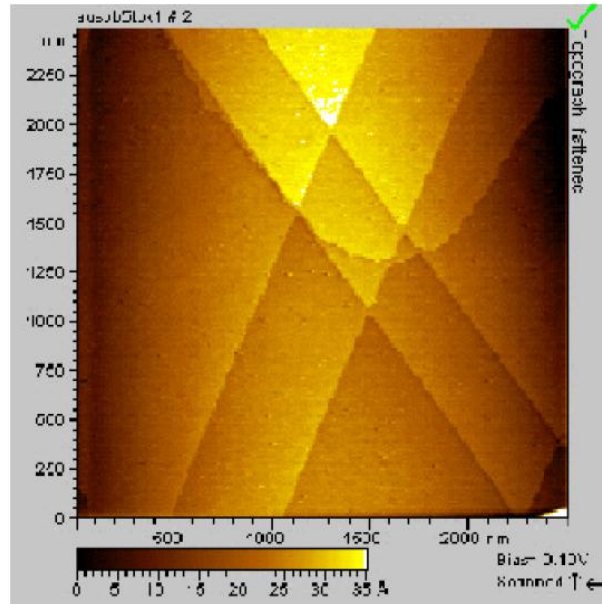
Referans elektrot olarak bir Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrotu, karşıt elektrot olarak bir platin tel ve çalışma elektrotu olarak ise Au(111) elektrotu Au substratı kullanılmıştır. Ucu top şeklinde damlaya benzer (111) oryantasyonlu tek kristal altın daha önce Hamelin'in tarif ettiği şekilde hazırlanmıştır [126]. Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir [127]. Dolayısıyla Au(111) elektrotunun laboratuvar şartlarında hazırlanması daha kolaydır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan tek kristal formu Au(111) yüzeyi polikristal Au telinden hazırlanır. Yaklaşık 1,0 mm çapında polikristal Au telin (% 99,999 saflıkta) uç kısmı bütan-propan alevinde eritilip damla şekli verilmiş ve yüzeyde biriken muhtemel organik maddeler HF asidi ile temizlenmiştir. Eritildikten sonra tavlama yapılan yani yavaş yavaş ısıtılıp soğutulan bu damlanın yüzeyinde mikroskop altında görülebilen yaklaşık 1000–5000 μm çaplarında birkaç eliptik Au(111) yüzeyi elde edildi. Sadece bu Au(111) yüzeyinde elektrokimyasal ölçüm yapabilmek için, Au(111) yüzeyleri hariç damlanın diğer bütün kısımları elektrokimyasal inaktif silikon ile kaplandı. Şekil 5.2'deki STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) görüntüsü bu teknikle oluşturulan Au(111) yüzeyini göstermektedir [22].

Oluşturulan yüzeyin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı dönüşümlü voltametri tekniğiyle 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınarak belirlenmiştir (Şekil 5.2). Tek kristal formda Au(111) kristal yapısına sahip silikon gibi elektroinaktif bir malzeme ile (111) yüzeyleri dışında

kalan bölgeleri kaplanmış elektrottan elde edilen depozisyon pikinin keskin, polikristal özellikteki yani silikon ile kaplanmamış altın elektrottan elde edilen depozisyon pikinin ise yayvan olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Au(111) elektrotunun 1,0 M H₂SO₄ içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 100 mV/s)



Şekil 5.3. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin STM görüntüsü

5.1.2. Kullanılan reaktifler

Çözeltiler, analitik saflıkta kimyasallarının deiyonize saf suda ($>18,2 \text{ M}\Omega$) çözülmesiyle hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ortama ilave edilen asit ya baz çözeltisi ile istenilen değere ayarlanmış ve bu değerler pH metre yardımıyla okunmuştur. Kullanılan kimyasalların özellikleri ve çözeltilerin hazırlanış şekilleri aşağıda kısaca belirtilmiştir:

- Bizmut (III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Antimon (III) klorür (SbCl_3)
- Tellür (IV) oksit (TeO_2)
- Tartarik asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)
- Nitrik asit (HNO_3)
- Selenyum (IV) oksit (SeO_2)
- Kurşun asetat (III) hidrat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Kalay (II) klorür dihidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Sodyum dodesil sülfat (SDS)
- Polivinil proldon (PVP)
- Altın (99,999%)
- Ag/AgCl/3M NaCl referans elektrot
- Platin tel

5.2. Deneysel Kısım

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Bi, Sb, Te, Se, Pb ve Sn çözeltilerinin üç elektrotlu sisteme sahip elektrokimyasal hücrede dönüşümlü voltamogramları alındı. Bunun için deney öncesi çalışılacak her bir çözelti içinden 15 dakika kadar yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve pH değerleri ölçülmüştür. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal teknik olarak kısım 3.3.1.4'te teorisi verilen dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile çeşitli

konsantrasyonlara sahip Bi, Sb, Te, Se, Pb ve Sn çözeltileri ile bunlardan hazırlanan ikili ve üçlü karışımların voltamogramları alındı. Yapılan bu ön çalışmalar sonunda söz konusu elementler için her bir aşamada elde edilen voltamogramlar incelenerek uygun sentez şartları (konsantrasyon ve potansiyel) saptandı. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Bi, Sb, Te, Se, Pb ve Sn çözeltilerinin istenen alaşımlar için uygun konsantrasyonlar belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında $Bi_{1-x}Sb_x$, $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$, $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ ve $Pb_{1-x}Sn_xTe$ termoelektrik ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. Birinci aşamada, bu teknik ile Bi, Sb ve Te'un çözeltilerine ait UPD ve OPD bölgelerindeki dönüşümlü voltamogramları silikon kaplı Au(111) substratı üzerinde ayrı ayrı alındı. Akabinde Bi-Sb ve Bi-Sb-Te'un kodepozisyon potansiyellerinin belirlenmesi için aynı ortamda söz konusu elementlerin ikili ve üçlü dönüşümlü voltomogramları alındı. Bu alınan voltomogramlar tekli alınan voltamogramlarla karşılaştırıldı. Şartlar belirlendikten sonra Au(111) substratı üzerinde hem UPD hem de OPD şartları altında $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ 'ün ince filmlerinin seçici elektrodepozisyonları ilk kez gerçekleştirildi ve büyüme mekanizmaları incelendi. Konsantrasyon, potansiyel, ve pH gibi parametreler araştırıldı. $Bi_{1-x}Sb_x$ ve $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ ince filmleri, her bir elementin OPD bölgesinde elde edilirken $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$ ince filmleri ise her bir elementin UPD bölgelerinde sentezlendi. Daha sonra sentezlenen ince filmlerin morfolojik ve karakterizasyon özellikleri incelendi.

İkinci aşamada, $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ termoelektrik ince filmlerinin elektrokimyasal olarak ilk kez sentezi çalışıldı. Birinci aşamada olduğu gibi öncelikle Au(111) substratlar üzerinde materyalleri oluşturan Bi, Sb ve Se elementlerinin dönüşümlü voltametri ile depozisyon potansiyelleri belirlendi. Dönüşümlü voltametri çalışmalarından sonra belirli potansiyellerde elektrodepozisyon işlemine geçildi. Depozisyon proseslerinde elementlerin tamamı katodik olarak elektrot yüzeyinde indirgenerek söz konusu üçlü alaşım elde edildi. İstenilen alaşımların oluşumu için konsantrasyon, potansiyel ve pH gibi parametreler göz önüne alındı. Morfolojik ve stokiyometrik karakterizasyon için SEM/EDS cihazı kullanıldı. Ayrıca optimum şartların belirlenmesi bakımından her değişikliğin sonunda oluşan malzemenin kristal yapısının tespiti için XRD tekniği kullanıldı. Ayrıca $Bi_{2-x}Sb_xSe_3$ alaşımındaki x değişkenine göre FT-IR

spektroskopi tekniği ile absorbands ölçümleri alınarak Tauc ve Menth eşitlikleri ile bant aralığı enerjileri tespit edildi. Böylelikle Au(111) substratı üzerinde sentezlenen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ termoelektrik ince filmlerinin kompozisyon, yapısal, optik ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise, termoelektrik $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ince filmlerinin surfaktansız ve surfaktanlı ortamda, elektrodepozisyonu ilk kez gerçekleştirildi. Yine birinci aşamada olduğu gibi öncelikle Au(111) substratlar üzerinde filmi oluşturan Pb, Sn ve Te elementlerinin dönüşümlü voltametri ile depozisyon potansiyel aralıkları belirlendi. Dönüşümlü voltametri çalışmalarından sonra belirli potansiyelerde CTAB yokluğunda ve CTAB varlığında elektrodepozisyon işlemi gerçekleştirildi. Depozisyon proseslerinde elementlerin tamamı katodik olarak elektrot yüzeyinde indirgenerek söz konusu üçlü alaşım elde edildi. İstenilen alaşımların oluşumu için konsantrasyon, potansiyel, pH ve sıcaklık gibi parametreler göz önüne alındı. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu ise sentezin verimini ya da başarısını göstermek açısından oldukça önemlidir. Morfolojik ve stokiyometrik karakterizasyon için SEM/EDS ve AFM teknikleri kullanıldı. Ayrıca optimum şartların belirlenmesi bakımından her değişikliğin sonunda oluşan malzemenin kristal yapısının tespiti için XRD tekniği kullanıldı. Ayrıca surfaktansız ve surfaktanlı ortamda kısa sürede depozit edilen $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşımının FT-IR ile absorbands ölçümleri alınarak $(\alpha h\nu)^2$ ye karşı $h\nu$ grafiklerinden optik bant aralığı enerjileri belirlenmiştir.

5.3. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Oluşturulan filmlerin karakterizasyonu için XRD, SEM, AFM, EDS ve FT-IR teknikleri kullanıldı.

5.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip

çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedenden dolayıdır;

- X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar.
- X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.

Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0.5 Å ile 2.5 Å arasında değişir.

İnce filmde elektron saçılması, x-ışını saçılmasından daha sık kullanılır, fakat x-ışını saçılması kafes parametrelerinin kesin ölçümlerinin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. İki metot arasındaki farklardan birisi, x-ışının daha derin nüfuz derinliğine sahip olması ve x-ışınlarının saçılma noktalarının elektronunkinden 103 kat daha zayıf olmasıdır. X-ışını saçılmasının daha kalın örnekler için uygun olmasının nedeni, daha büyük nüfuz derinliğine sahip olmasıdır. Fakat çok ince örnekler (5 nm) için bile saçılma modelleri elde edilebilmektedir. Çok keskin odağa sahip x-ışını tüpü kullanılarak, yoğunluk artırılabilir ve böylece maruz kalma süresi dörtte bir oranında azaltılabilir. Diğer taraftan, saçılma açıları, x-ışınlarında daha büyüktür ve bu kafes parametrelerinin elektronlara nazaran daha kesin olarak belirlenmesini sağlar. Saçılma modelleri, filmin toplam kalınlığı veya belki de altlık tarafından elde edilir, bazı durumlarda altlıkla elde edilmesi, kafes sabitlerinin belirlenmesi için avantaj sağlar [118].

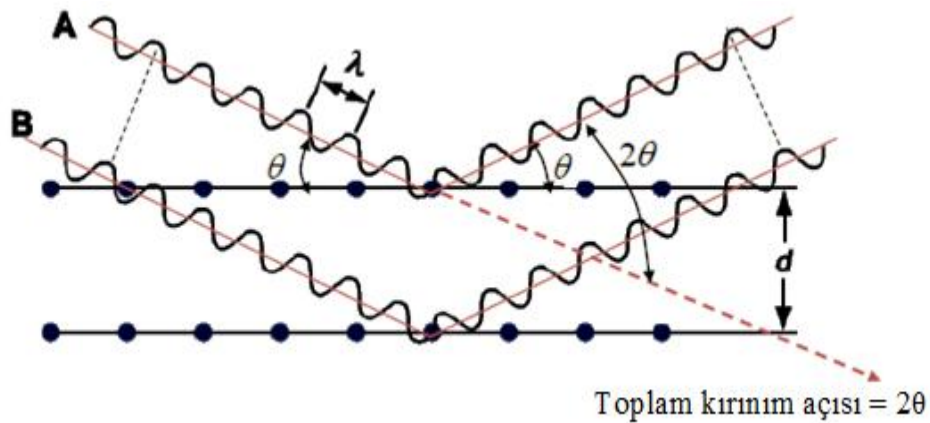
Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron

geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = hc/\lambda \quad (5.1)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada, h ; planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c ; ışık hızı (3×10^8 m/s) ve λ ; x-ışınının dalga boyudur.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Kristalden yansıyan ışınları algılayan dedektörde etkili bir yansımanın elde edilebilmesi için x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi düzenli tek kristal yapısına ait ise, x-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri

tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanununun en basit şekli ile aşağıda ifade edilmektedir.

Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 5.5'deki DE ve EF yol farkının (Δl) λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 5.5'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

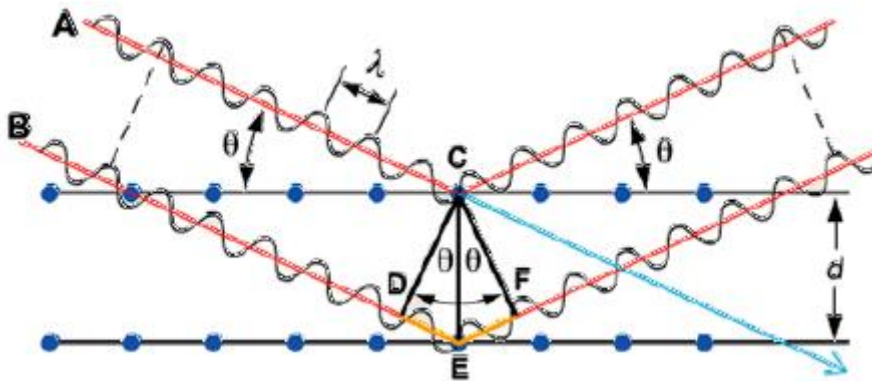
$$\Delta l = DE + EF \quad (5.2)$$

olarak yazılabilir. CDE ve CFE dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{DE}{d} = \frac{EF}{d} \quad (5.3)$$

$$DE = EF = d\sin\theta \quad (5.4)$$

şeklinde olur.



Şekil 5.5. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$DE + EF = 2d \sin\theta \quad (5.5)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (5.6)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlik Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [70].

Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir [118].

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ve $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda, 1,5405 Å'luk dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max marka XRD cihazı kullanılmıştır.

5.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı elektron mikroskobu,

birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (Şekil 5.6). Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm dir. Tablo 1' de ışık mikroskobu ile elektron mikroskobunun özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.1. Işık mikroskobu ile elektron mikroskobunun özelliklerinin karşılaştırılması

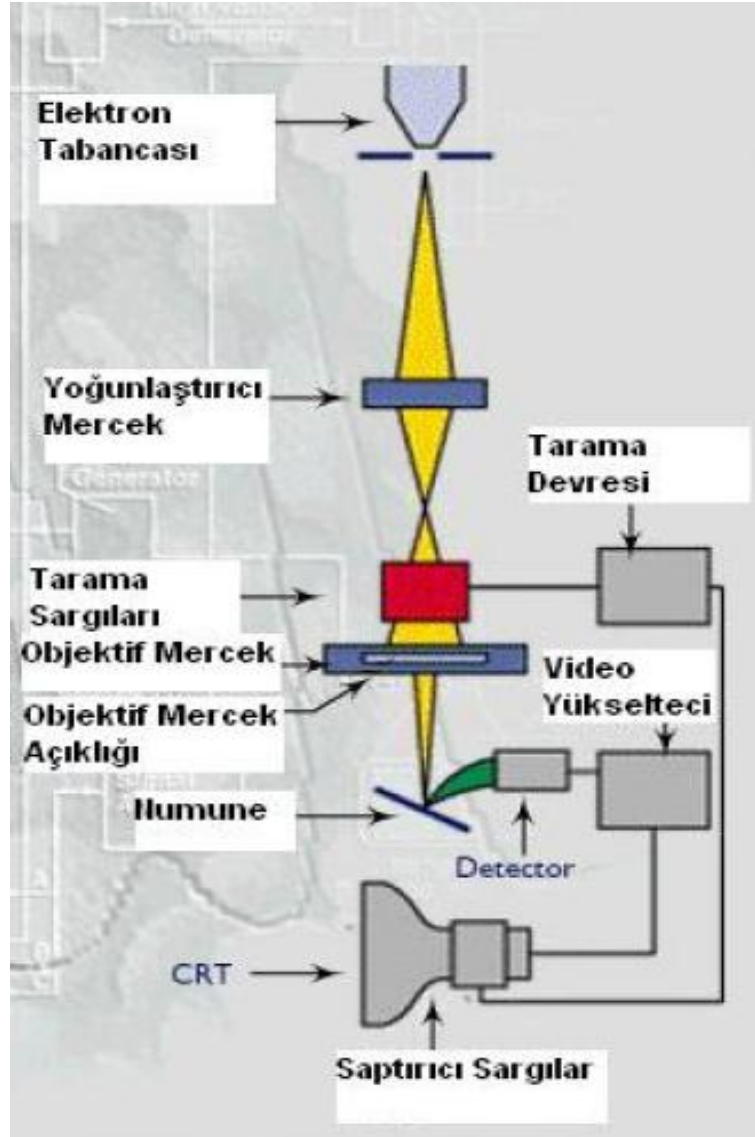
	Işık Mikroskobu	Elektron mikroskobu
Aydınlatma Kaynağı	Görünür ışınlar ($\lambda=550 \text{ nm}$)	Elektron demeti ($\lambda=0,005 \text{ nm}$)
Çözünürlük	0,25 μm	0,05 nm
Max. Büyütme	1400X	300000X

Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X - 300 000X arasında değişmektedir.



Şekil 5.6. Taramalı elektron mikroskobu

SEM cihazının çalışma prensibi, taramalı elektron mikroskobu optik kolunu, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 5.7). Optik kolun kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası bulunmaktadır. Dahası ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolun ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [128].



Şekil 5.7. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Elektrodepozisyon sonucu elde edilen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ve $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ince filmlerinin yüzey analizi elektron kaynağı olarak tungsten katot kullanılan JEOL, JSM-6060LV marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Bilim alanındaki ilerlemeler, gelişen teknolojiler sayesinde istenilen özelliklere sahip malzemeleri atom atom işleyerek üretebilmenin yolları aranmaya başladı. Doğada bulabileceklerimizden çok daha hafif ve dayanıklı; elektrik ve ısı aktarımını kolaylaştıran, sürtünmeyi neredeyse ortadan kaldıran malzemeler günlük hayata

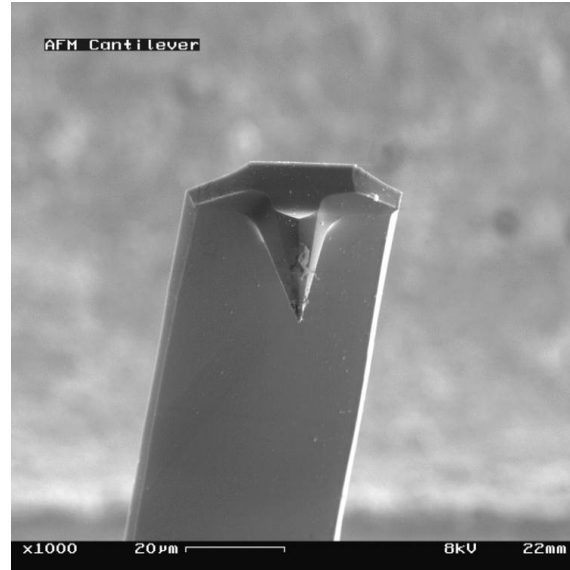
girmişti. Bu noktada karşılaştığımız en önemli engellerden birisi, üretilen yeni malzemeleri moleküler boyutta gözleyip, farklı moleküllerin kimyasal bileşimlerini ayırt edip konumlarını saptayabilmekte odaklanıyor. Çünkü ancak bu yolla malzemelerin atomik boyuttaki ayrıntıları ile büyük ölçekteki özellikleri arasındaki ilişkileri AFM sağlayabilmektedir.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AFM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından IBM Research - Zürih'te geliştirilmiş ve bu buluş araştırmacılara 1986 Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır [129]. Sonrasında Binnig, Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirdiler. İlk ticari AFM 1989'da piyasaya sürüldü. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Maddenin yapı taşlarını görmemize yarayan en önemli teknolojilerin başında geliyordu. Göreli olarak kolay kullanımı, üzerinde çalışılan örnekler zarar vermemesi gibi üstünlükleriyle araştırmacıların beğenisini kazanmıştı. Özellikle de, biyolojik molekülleri doğal ortamlarına yakın çözeltilerde görüntüleyebilmesi, zamanla tercih edilen yöntem olmasını sağladı.

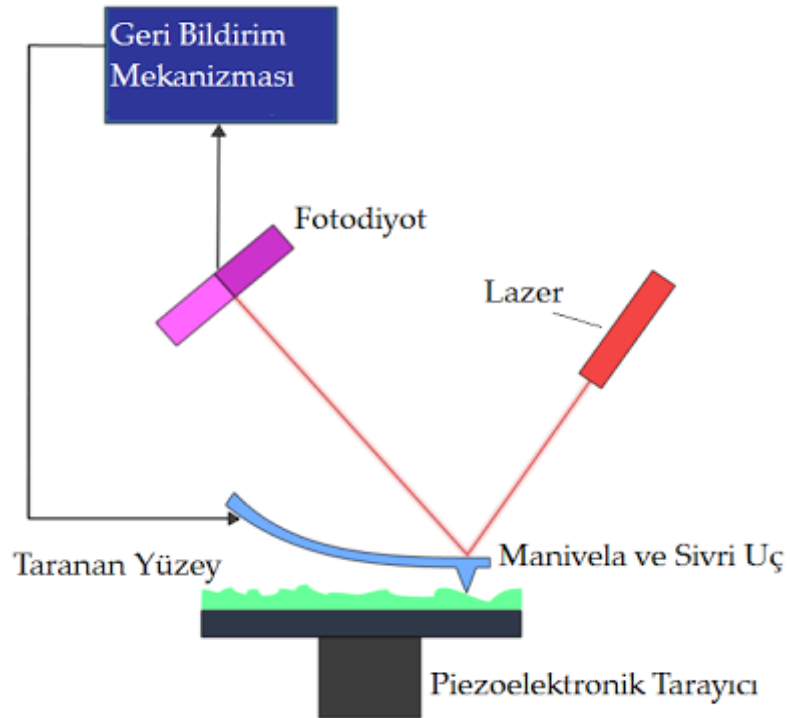
Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Elektronik kumanda üzerinde bulunan, küçük fakat hassas hareketleri sağlayan piezoelektrik öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. İletken manivelalar kullanmak suretiyle numune yüzeyindeki elektrik potansiyeli de taranabilir. Cihazın daha yeni ve gelişmiş versiyonlarında, elektriksel iletkenliği ya da yüzeydeki elektron iletimini algılamak için uçtan akım geçirilmektedir.

Aletin çalışma ilkesi, gerçekte dokunmaya dayanmaktadır. Örneklersek, karanlık bir odada yemek masasında oturduğunuzu düşünün. Masanın üstünde neler durduğunu bilmek istiyorsunuz. Yapacağınız ilk şey, ellerinizi masanın üstünde gezdirip, dokunduğunuz cisimlerin şeklini anlamaya çalışmaktır. Bu yolla çatal, bardak veya bir kürdanlığı kolayca bulabilirsiniz. Ancak, toplu iğne başından daha küçük cisimleri bulmanız hiç de kolay olmaz. Küçük cisimleri, hele hele atomları, bu

yöntemle görebilmek için parmaklardan çok daha sivri ve dokunma duygusu çok daha gelişkin bir araca gerek vardır. İşte atomik kuvvet mikroskobunun rolünü böyle tanımlayabiliriz. Neredeyse bir atoma kadar sivriltilmiş ucu ile bir yüzeydeki atomlara dokunulduğunda oluşan kuvvetlere dayanarak yüzeyin şeklini bulmak, yalnızca atomik kuvvet mikroskobu ile sağlanabilir.



Şekil 5.8. Atomik kuvvet mikroskobunun manivelasının ve sivri ucunun görüntüsü



Şekil 5.9. Atomik kuvvet mikroskobunun blok diyagramı

AFM esnek bir manivela ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşur (Şekil 5.8). Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu manivelanın bükülmesine yol açar. Duruma bağlı olarak AFM'de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, Casimir kuvveti, çözünme kuvveti, vb. olabilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eşzamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir. Genellikle maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür (Şekil 5.9).

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grup kullanılarak X, Y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan $z = f(x,y)$ haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder.

AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları “statik” (temas) ya da “dinamik” (temassız) olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreştirilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler için daha yaygın olarak kullanılır.

Elektrodepozisyon sonucu elde edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmlerinin morfolojisi NTEGRA Aura NT-MDT Co. marka/model AFM ile incelenmiştir.

5.3.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS)

Elektrodepozisyonu yapılan filmlerin stokiyometrisinin belirlenmesinde nicel elementel analiz gereklidir. Günümüzde filmlerin stokiyometrisini yani film komponentlerinin birbirine göre miktarlarının oranını bulmak için birçok teknik geliştirilmiştir.

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) tekniği ile yüzeydeki komponentlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır. Ancak bu teknik taramalı electron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. Taramalı elektron mikroskobu tekniğinde elektron demeti kullanılır. Buna göre SEM’de, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Tarama neticesinde yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar ve x-ışını emisyonudur. EDS ise elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği x-ışını emisyonunu ölçer. Yüzeydeki türlere göre söz konusu x-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir.

Elektrodepozisyonu yapılan tüm alaşım ince filmlerinin bu teknik ile elemental analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

5.3.5. FT-İnfrared (FT-IR) spektroskopisi

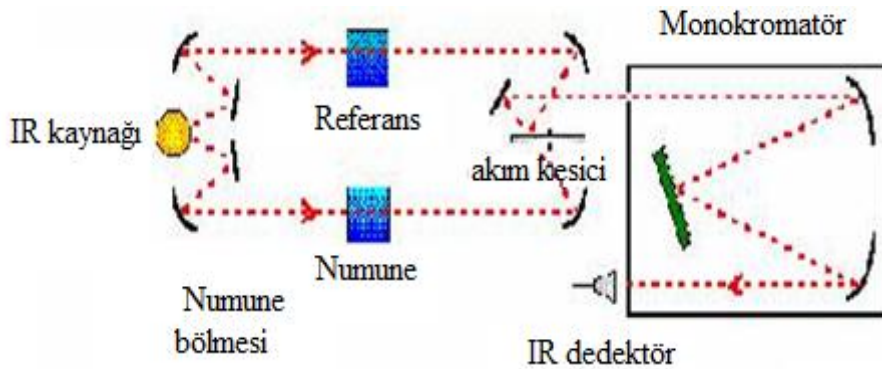
Elektromagnetik Spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı $12800-10 \text{ cm}^{-1}$ veya dalga boyu $0,77-1000 \text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden IR spektrum yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç gruba bölünür. Bu üç bölgenin yaklaşık sınırları Tablo 5.2’de verilmiştir. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal-organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared (NIR) bölgesi, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve bazı yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır.

Tablo 5.2. IR spektral bölgeleri

Bölge	Dalga sayı aralığı (cm ⁻¹)
Yakın IR	12800-4000
Orta IR	4000-200
Uzak IR	200-10
En çok kullanılan	4000-670

Analitik uygulamalarda en çok kullanılan bölge, orta IR ışınının bir bölümü olan 4000-670 cm⁻¹ veya 2,5-15 µm aralığındaki kısımdır. İnfrared spektroskopisinin en çok kullanıldığı alan organik bileşiklerin tanımlanmasıdır; bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu absorpsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir. Gerçekte bir organik maddenin spektrumu onun fiziksel özelliklerinden biridir ve optik izomerler dışında, teorik olarak aynı absorpsiyon spektrumu verebilen iki farklı madde yoktur.

İnfrared spektrofotometre kalitatif-analitik bir cihaz olarak kullanıldığı gibi kantitatif analizlerde için de uygundur (Şekil 5.10). Cihazın önemli bir avantajı seçici özelliğidir; örneğin, karışım içindeki bir maddenin kantitatif analizi herhangi bir ön ayırma yapmadan veya basit bir ön ayırma ile yapılabilir. Bu tip analizlerden en önemlileri endüstriyel atıkların neden olduğu atmosferik kirlerin saptanmasıdır.



Şekil 5.10. IR cihazının blok diyagramı

Bir molekülün infrared ışınlarını absorplayabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece

bu şartlar altında ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişime neden olur. O₂, N₂, Cl₂ gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon göstermezler. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal-organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared (NIR) bölgesi, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve bazı yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır.

İnfrared absorpsiyonun ölçümünde kullanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır. Özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılan ayırımı (dispersif) optik ağı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler 1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar ayırımı spektrofotometrelerdi. Fakat günümüzde fourier dönüşümlü spektrometreler hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır. Orta infrared spektral bölgede fourier dönüşümlü cihazlar, kaliteli bir ayırımı cihazdan birkaç ondalık mertebesi daha iyi sinyal/gürültü oranına sahiptir. Yakın infrared bölgesi için kullanılan cihazlar, UV-görünür bölge için kullanılan cihazlara benzer. Kuartz pencereci tungsten-halojen lambalar ışın kaynağı olarak kullanılır. Dedektörler genellikle kurşun sülfürden yapılmış fotoiletkenlerdir.

Elektrodepozisyon sonucu elde edilen Bi_{2-x}Sb_xSe₃ ve Pb_{1-x}Sn_xTe ince filmlerinin absorpsiyon çalışmaları, Shimadzu FT-IR-8000 marka spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

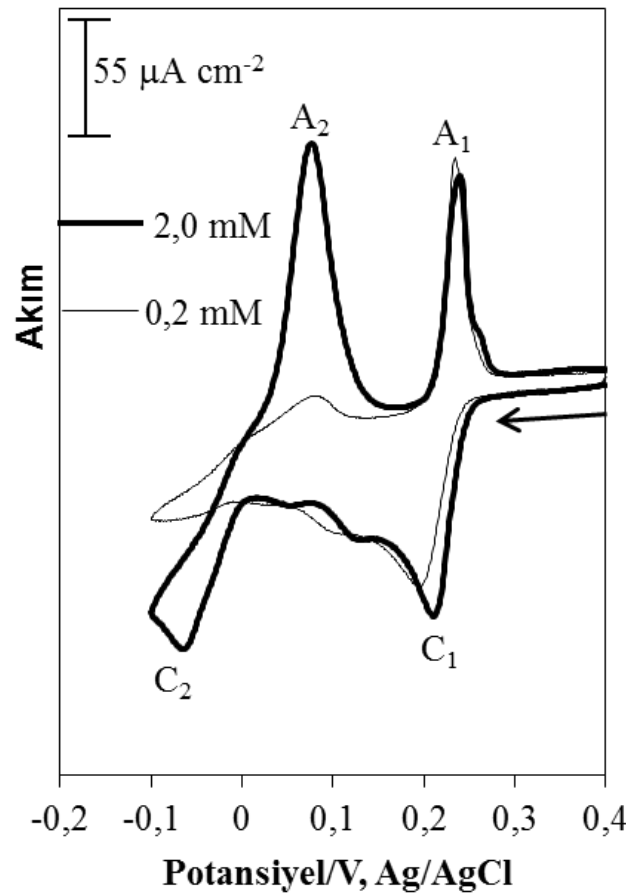
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Çalışmaları

Bizmut tabanlı alaşımlar ve bileşikler, termoelektrik soğutucularda en iyi performansı, oda sıcaklığında ve yığın formda iken gösterirler. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alaşımının yaklaşık 100 K'de termoelektrik soğutucular için en iyi n-tipi termoelektrik materyal olarak çalıştığı kompozisyonun (x değerinin) 0,04-0,22 olduğu tespit edilmiştir [130]. $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ sınırlı bir yasaklanmış enerji aralığına sahip olduğundan, ısıtıldığında anormal karakteristik özellikleri ve tersinmez davranışları mevcuttur [131]. Diğer yandan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ oda sıcaklığında en iyi termoelektrik özellik gösteren materyallerden biridir [132]. Söz konusu bu çalışma termoelektrik $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin elektrodepozisyonunu ve büyüme mekanizmalarını kapsamaktadır. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ince filmler [114, 115], $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanoteller [133, 134], $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (x ~1,5) ince filmleri [116, 135, 136] ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ nanotellerinin [58, 137] elektrokimyasal olarak sentezlendiğine dair literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen, x değerinin 1 olduğu $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ nanotüplerinin elektrodepozisyonuna ait sadece bir çalışma mevcuttur [1]. Ancak hem potansiyel altı deposizyon (UPD) hem de potansiyel üstü deposizyon (OPD) şartları altında söz konusu bizmut tabanlı ince filmlerin elektrodepozisyonu ile ilgili herhangi bir çalışma mevcut değildir. Daha önceden Şişman ve grubu tarafından 107T398 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında yapılan bir çalışmada $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ termoelektrik ince filmleri UPD şartları altında elektrodepozit edilmişti [100]. Termoelektrik ince filmler üzerinde farklı bir çalışma olarak, yaptığımız bu çalışmada Au(111) substratı üzerinde hem UPD hem de OPD şartlarında $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 'ün ince filmlerinin seçici elektrodepozisyonları gerçekleştirilmiş ve büyüme mekanizmaları incelenmiştir. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ince filmleri, her bir elementin OPD bölgesinde elde edilirken $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ ince filmleri ise her bir elementin UPD bölgelerinde sentezlenmiştir.

Bu çalışmada stokiyometrisi bilinen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 'ün ince filmlerinin oluşumu için $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , TeO_2 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve HNO_3 'li ortamlarda öncelikle Au(111) substratlar üzerinde filmleri oluşturan elementlerin UPD ve OPD bölgeleri dönüşümlü voltametri ile belirlendi.

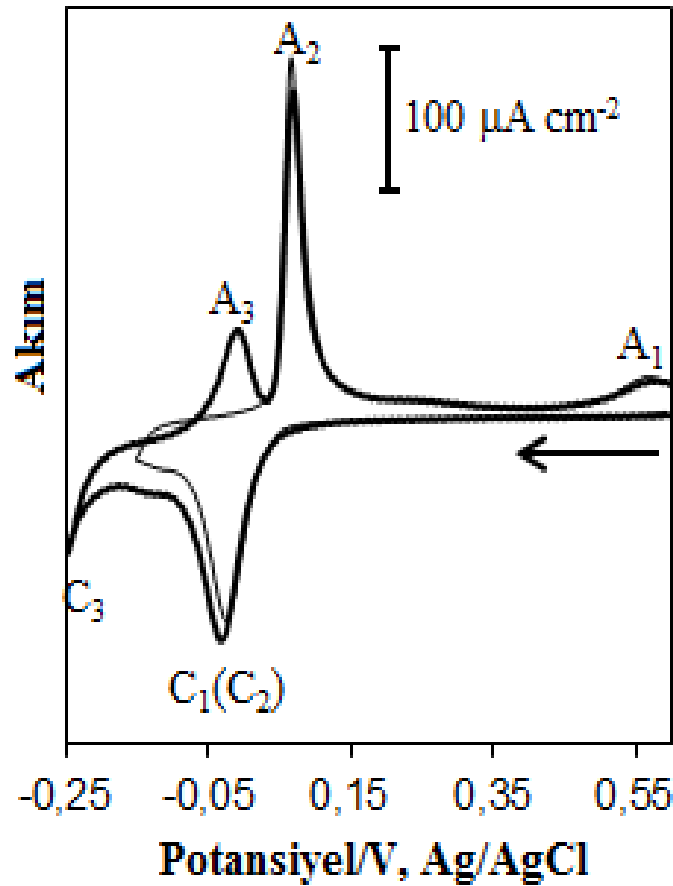
6.1.1. Dönüşümlü Voltametri ile $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 'ün Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi



Şekil 6.1. 0,1 M HNO_3 içeren 2,0 ve 0,2 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.)

Bizmut ve antimonun kodepozisyon potansiyellerini belirlemek için dönüşümlü voltametri deneyleri Au(111) substratları üzerinde yapıldı. 2,0 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltideki Au(111) elektrotu üzerinde bizmutun dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.1'de verilmektedir. Şekil 6.1'e bakıldığında 400 mV'tan -100

mV'a kadar olan tarama esnasında 2 tane katodik ve 2 tane de anodik pik görülmektedir. C_1 piki bizmutun UPD ve A_1 piki bizmutun UPD sıyrılma pikidir. Bi'un OPD piki (C_2) ise -40 mV civarında çıkmaktadır. Ayrıca 2,0 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yerine 0,2 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanıldığında aynı potansiyel aralığında OPD pikinin nerdeyse çıkmadığı görülmektedir (ince çizgili) (Şekil 6.1). Bizmutun düşük konsantrasyonlarda OPD piki vermeme özelliği Zhu ve arkadaşları tarafından da tespit edilmiştir [8].

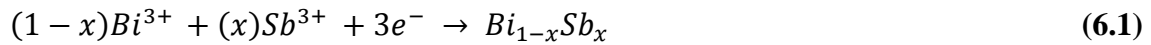


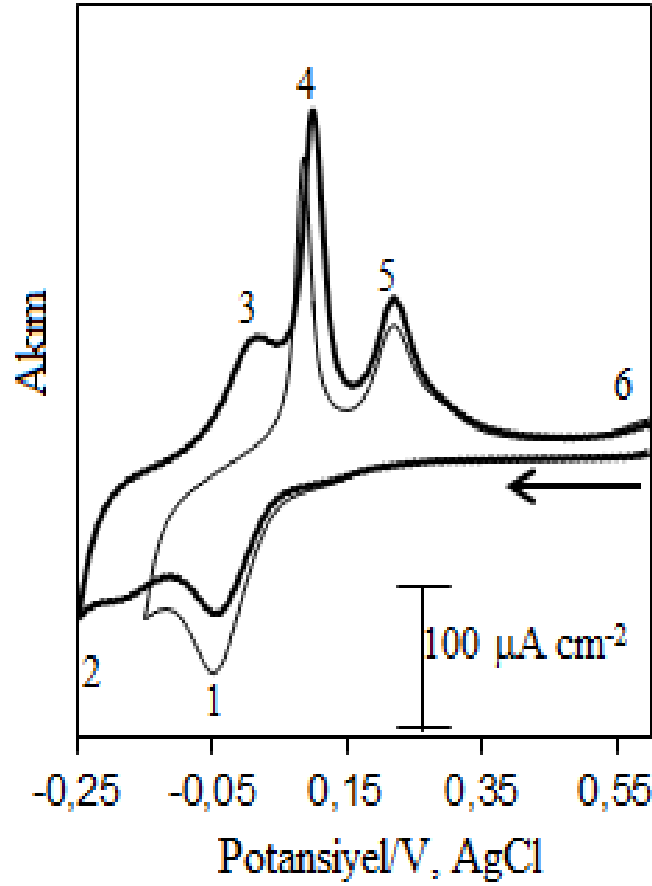
Şekil 6.2. 0,1 M HNO_3 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 1 mM SbCl_3 çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.)

Antimonun dönüşümlü voltamogramı ise 1 mM SbCl_3 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 0,1 M HNO_3 içerisinde hazırlanan çözeltiden alındı (Şekil 6.2). Söz konusu bu voltamogramda önce 600 mV'tan -200 mV'a potansiyel taraması yapılmıştır. Bu taramada esnasında çıkan pikler antimonun UPD ($C_{1,2}$) ve UPD sıyrılma (A_1 ve A_2) pikleridir ve OPD (yığın) piki

görülmemektedir (ince çizgili). Eğer potansiyel taraması 600 mV'tan -250 mV'a kadar uzatıldığında ise antimonun UPD piklerinin yanı sıra OPD ve OPD sıyrılma piklerinin de geldiği tespit görülmektedir (kalın çizgili). Söz konusu bu voltamogramlarda -200 mV'a kadar taranan bölgede OPD pikini olmadığı, fakat -250 mV'a gelindiğinde ise OPD pikinin çıktığı gözlenmiştir.

1 mM $SbCl_3$, 0,2 mM $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0,1 M $C_4H_6O_6$, ve 0,1 M HNO_3 içeren çözelti içerisindeki Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Tartarik asit ($C_4H_6O_6$) $SbCl_3$ 'ün çözünmesi için kullanılmıştır. Bu voltamograma göre önce 600 mV'tan -200 mV'a sonra ise 600 mV'tan -250 mV'ta kadar potansiyel taraması gerçekleştirilmiştir. 1 nolu pik Bi ve Sb'nin kodepozisyonuna tekabül ederken, 5 nolu pik ise Bi'un UPD'sinin sıyrılmasına karşılık gelmektedir. Potansiyel dönüş noktası -200 mV olduğunda ortaya çıkan 4 ve 6 nolu pikler ise Sb'nin UPD'sinin sıyrılmalarıdır. Potansiyel -200 mV'tan daha negatif potansiyellere (-250 mV) taranırsa 2 ve 3 nolu pikler ortaya çıkar. Bu pikler de sırasıyla Sb'nin OPD'sine ve OPD'sinin sıyrılmasına karşılık gelir. Bu sonuçlara göre 1 mM Sb^{3+} ve 0,2 mM Bi^{3+} içeren çözeltiden -200 mV'a kadar olan potansiyellerde depozisyon yapılırsa söz konusu potansiyel aralığı UPD bölgesi olduğu için $Bi_{0,5}Sb_{0,5}$ yapısı oluşacaktır. Depozisyon 1 mM Sb^{3+} ve 2 mM Bi^{3+} 'ten -200 mV'a kadar olan bölgeden yapılacak olursa bizmutça zengin $Bi_{1-x}Sb_x$ yapısı oluşacaktır. Çünkü söz konusu bölgede Sb'nin UPD'sine karşılık Bi'un OPD'si gerçekleşecektir. Söz konusu elektrodepozisyon reaksiyonu şöyle yazılabilir [111]:

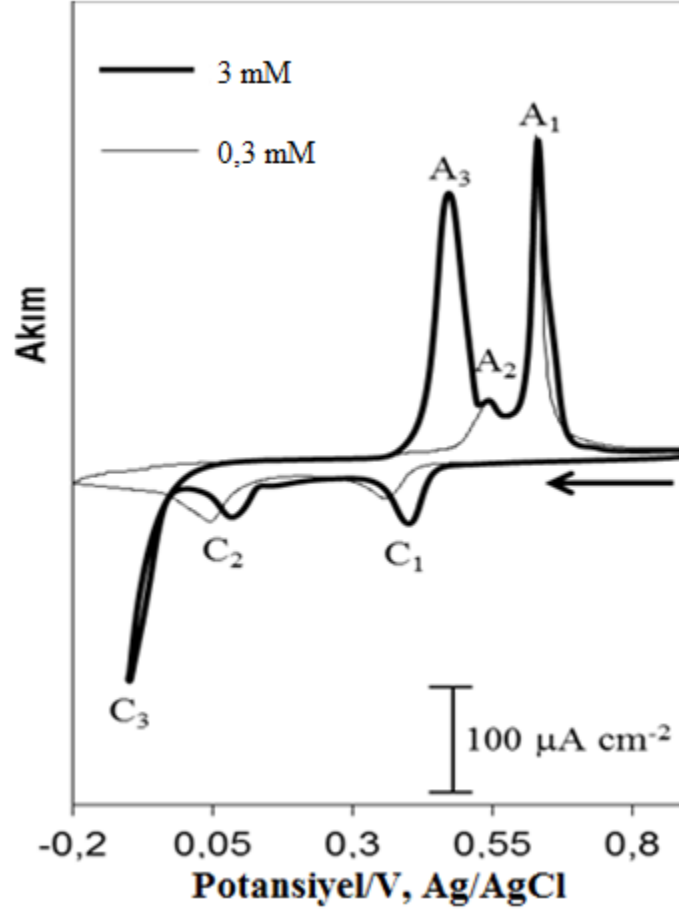




Şekil 6.3. 0,1 M HNO₃, 0,2 M C₄H₆O₆, 1 mM SbCl₃ ve 0.2 mM Bi(NO₃)₃.5H₂O çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.)

Bi_{2-x}Sb_xTe₃ bileşiği içinde geçerli olan Bi ve Sb'nin voltamogramları Şekil 6.1., 6.2. ve 6.3.'te gösterildiğinden bundan sonraki aşamada öncelikle Te'nin Au(111) elektrotundaki davranışı incelendi. Buna göre 3 mM TeO₂ ve 0,1 M HNO₃ karışımındaki hazırlanan çözeltinin voltamogramı Şekil 6.4'de (kalın çizgi) gösterilmiştir. Şekil 6.4'de verilen Te'nin dönüşümlü voltamogramında 3 tane katodik ve 3 tane de anodik pik görülmektedir. C₁ ve C₂ pikleri Te'nin UPD pikleri olup, A₁ ve A₂ pikleri ise Te'nin UPD sıyırılma pikleridir. Ayrıca şekilde verilen C₃/A₃ pik çifti ise Te'nin OPD ve OPD sıyırılmalarına tekabül etmektedir. Te'nin konsantrasyonu 0,3 mM olduğunda ise voltamogram Şekil 6.4'de (ince çizgi) gösterildiği gibi olmaktadır. Şekilde ince çizgi ile gösterilen voltamograma bakıldığında potansiyel 900 mV'tan -200 mV'a tarandığı halde OPD piklerinin meydana gelmediği rahatlıkla görülmektedir. Söz konusu düşük

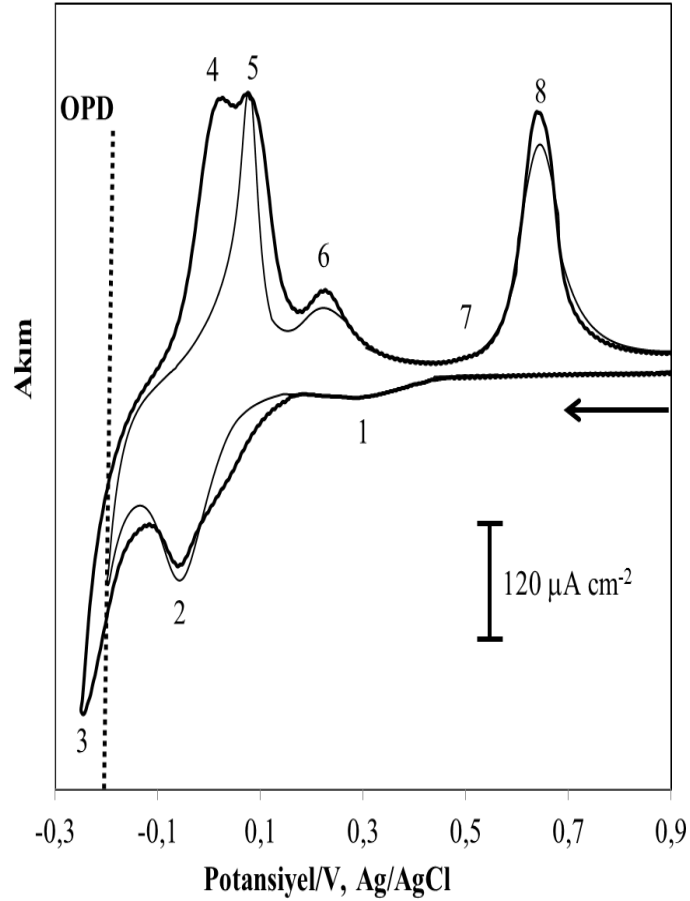
konsantrasyondaki Te'nin voltamogramına benzer çalışmalar Zhu ve arkadaşları tarafından da tespit edilmiştir [113].



Şekil 6.4. 0,1 M HNO₃ içeren 3 mM ve 0,3 mM TeO₂'in Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.)

Bi, Sb, Bi-Sb ve Te voltamogramları alındıktan sonra 0,2 mM Bi(NO₃)₃ 5H₂O, 1 mM SbCl₃, 0,3 mM TeO₂, 0,2 M C₄H₆O₆ ve 0,1 M HNO₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 6.5). Söz konusu voltamogramların Bi, Sb ve Te'nin voltamogramları ile örtüştüğü açıkça görülmektedir. 1 nolu pikin Te'nin UPD, 2 nolu pikin Bi-Sb'nin UPD piklerinin ve Te'nin 2. UPD pikinin birleşimi görülmektedir. 3 ve 4 nolu pikler ise sırasıyla Sb'nin OPD depozisyon ve OPD sıyrılma pikleridir. 5-8 nolu pikler ise Bi, Sb ve Te'nin sıyrılma pikleridir. Söz konusu bu potansiyel taramalarına göre -200 mV'a kadar olan potansiyellerde Bi, Sb ve

Te'nin herbiri elektrot yüzeyinde UPD şeklinde depozit olabilecektir. Yani elektrot yüzeyinde Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 'ün homojen bir karışımı ya da $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ formu şeklinde alaşım oluşacaktır. Bu potansiyel değeri Bi, Sb ve Te'nin OPD depozisyonu için yeterli olmadığı için Bi üzerinde Bi^{+3} , Sb üzerinde SbO^+ ve Te üzerinde HTeO^{2+} oluşmayacaktır.

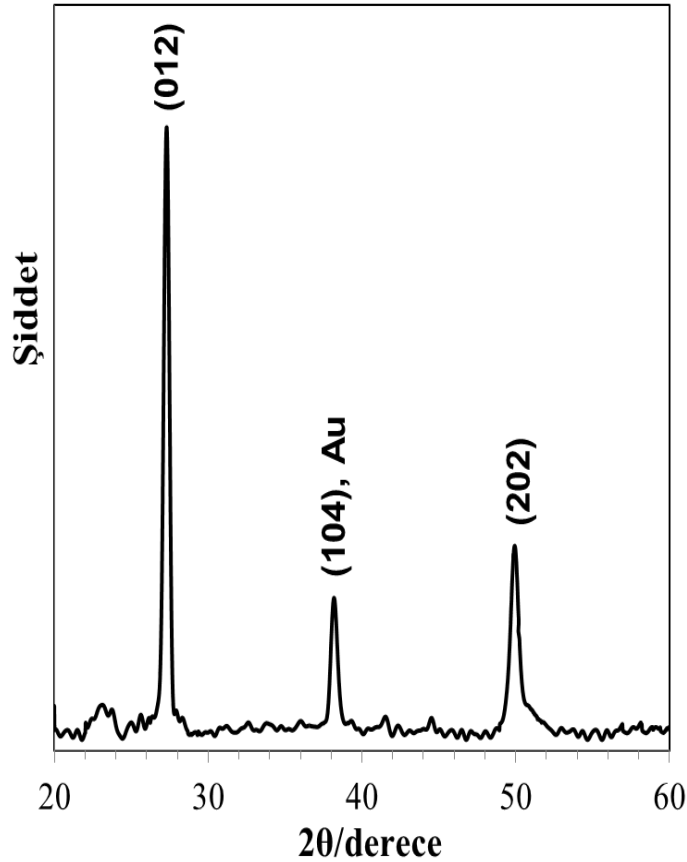


Şekil 6.5. 0,2 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1 mM SbCl_3 , 0,3 mM TeO_2 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=50 mV/s.)

Sonuç olarak Bi/Sb/Te'nin stokiyometrik 1/1/3 oranı deneysel şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Elektrodepozisyon -200 mV'tan daha negatif potansiyellerde yapıldığı takdirde ise antimonca zengin $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ yapısı oluşacaktır. Çünkü söz konusu potansiyel aralığında depozit edilen Bi miktarı değişmediği halde Sb miktarı OPD depozisyon olacağı için artacaktır. Böylece termoelektriksel olarak istenen antimonca zengin $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ yapısı elde edilebilecektir.

6.1.2. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ Filmlerinin Kristal Yapıları ve Morfolojik Karakterizasyonu

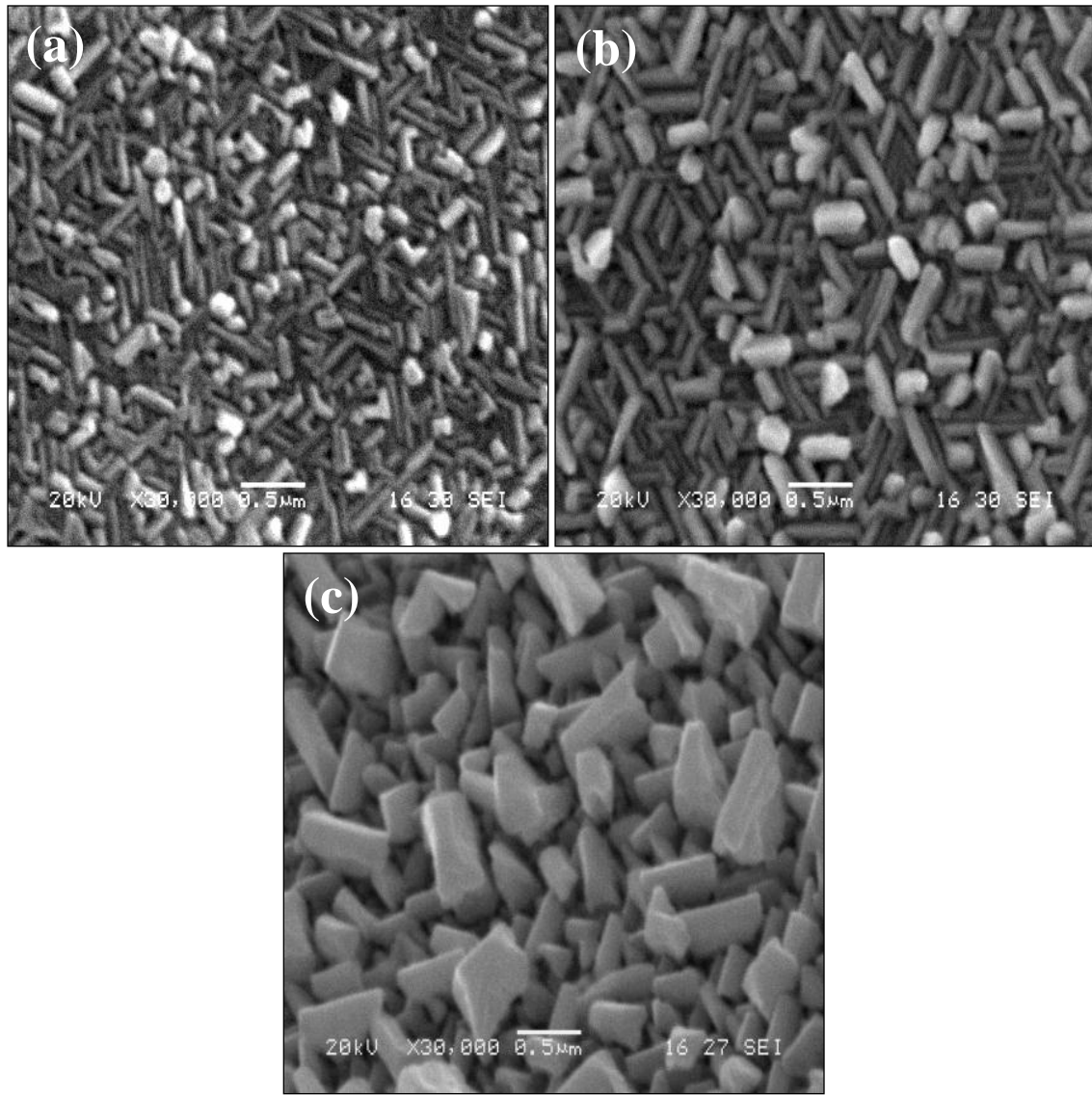
S1 nolu çözültiden -100 mV'ta depozit edilen ve bizmutça zengin olan $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ince filminin kristal yapısına ait XRD spektrumu Şekil 6.6'da verilmektedir. Spektrum, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kart no 85-1331 olan rombohedral bizmutun piklerini vermektedir. Keskin ve dar pikler filmin iyi bir kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Fakat bu pikler, saf bizmutun standart piklerine göre daha yüksek 2θ değerlerine kaymıştır. Bu filmin EDS analizine göre filmin %80'i Bi ve %20'si ise Sb'den oluştuğu tespit edilmiştir (Tablo 6.1 ve Şekil 6.9.a). Bu yüzden XRD spektrumdaki piklerde kayma gerçekleşmiştir.



Şekil 6.6. -100 mV'ta ve 3 saatte sentezlenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ filminin XRD spektrumu

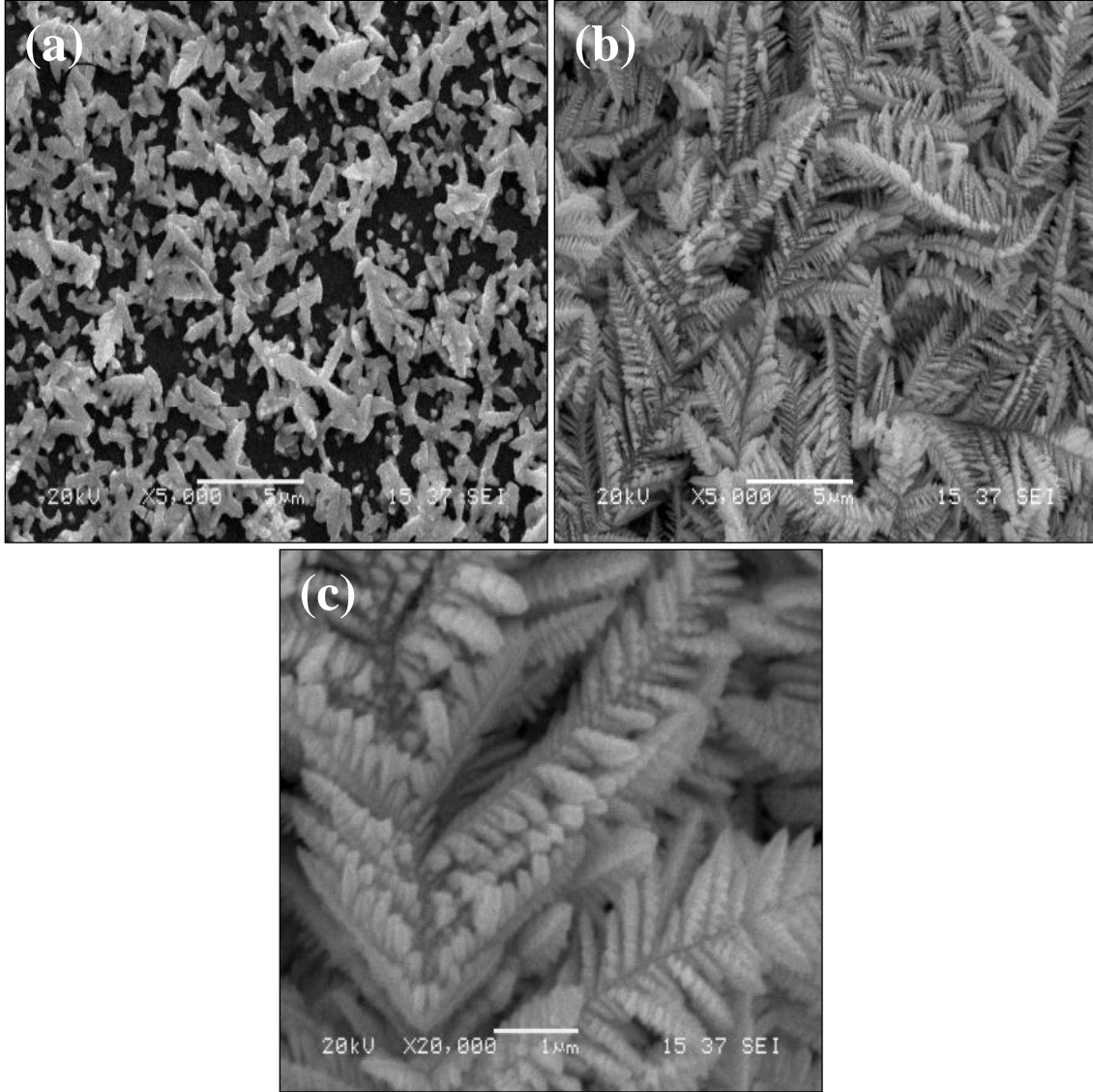
Tablo 6.1. Farklı konsantrasyon ve potansiyellerde hazırlanan $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filmlerinin atomik yüzdeleri

	Çözeltinin Konsantrasyonu (mM)			Potansiyel (mV)	% Atomik değeri		
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	SbCl_3	TeO_2		Bi	Sb	Te
S2	3	1	-	-100	92,1	7,9	-
S1	2	1	-	-100	80,6	19,4	-
S3	0,2	1	0,3	-100	19,5	21,1	59,4
S3	0,2	1	0,3	-220	9,2	31,6	59,2



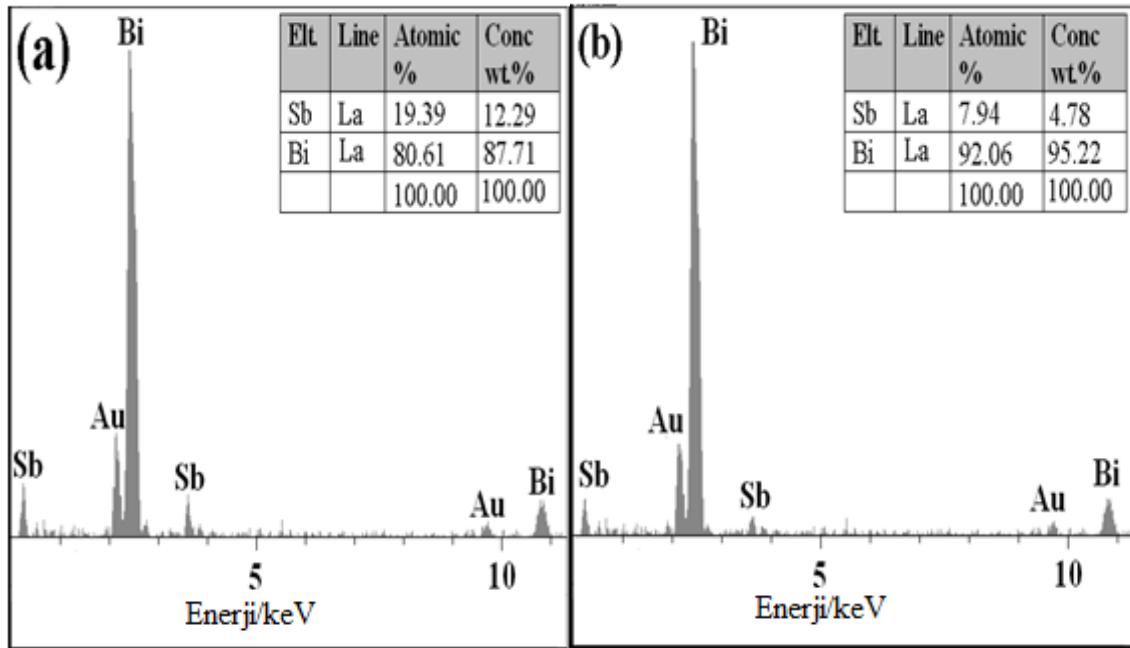
Şekil 6.7. S1 çözeltisinden -100 mV'ta (a) 1, (b) 2, ve (c) 3 saat süre ile depozit edilen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ çubuklarının SEM görüntüleri

Au(111) substratı üzerinde S1 numunesinden farklı sürelerde (1, 1,5 ve 3 saat) yapılan elektrodepozisyon sonrası elde edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 6.7'de gösterilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde 1 saatte yapılan depozisyon sonucunda 250 nm uzunluğunda 75-100 nm çapında nanoçubukların oluştuğu görülmektedir. Daha uzun sürelerde ise söz konusu çubukların büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 6.8. S2 çözeltisinden -100 mV'ta (a) 0,5 saat (b) ve (c) 3 saat süre ile depozit edilen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ filmlerinin SEM görüntüleri

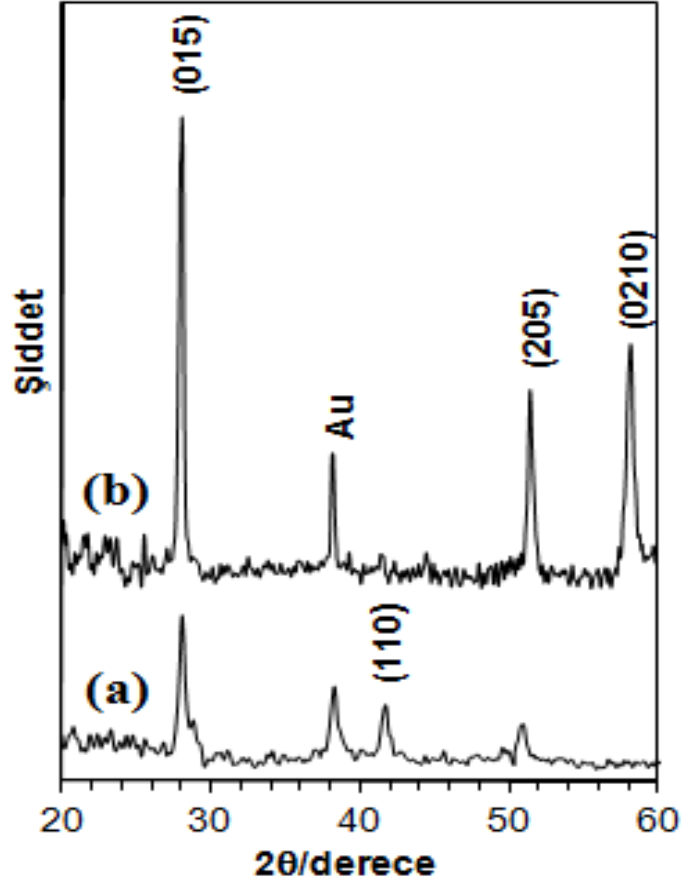
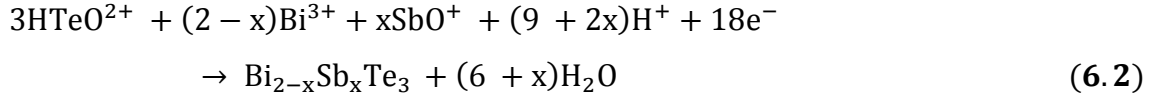
S2 çözeltisinden 0,5 ve 3 saat sürelerle -100 mV'ta depozit edilen filmlerin Au(111) üzerindeki görüntüleri Şekil 6.8'de gösterilmektedir. 0,5 saatlik süre sonucunda, elektrot yüzeyinde dendrite benzer yapıların oluştuğu görülmektedir. Depozisyon süresi arttırıldığında ise dendritlerin büyüdüğü açıkça görülmektedir. Dendrit, yunanca déndron veya ağaç anlamına gelen bir terimdir. Dendritlerin EDS analizine göre yaklaşık olarak %90 Bi ve %10 Sb'den oluştuğu tespit edilmiştir (Tablo 6.1 ve Şekil 6.9b). Dendritlerin gövde uzunlukları 5 μm 'den daha büyüktür. Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'deki görüntüler incelendiğinde, depozisyon çözeltilerindeki Bi^{3+} 'ün konsantrasyonu arttırıldığında elde edilen yapıların çubuktan dendrite dönüştüğü açıkça görülmektedir. Bu durum bizmut atomunun yarıçapının antimon atomunun yarıçapından büyük olması ile açıklanabilir.



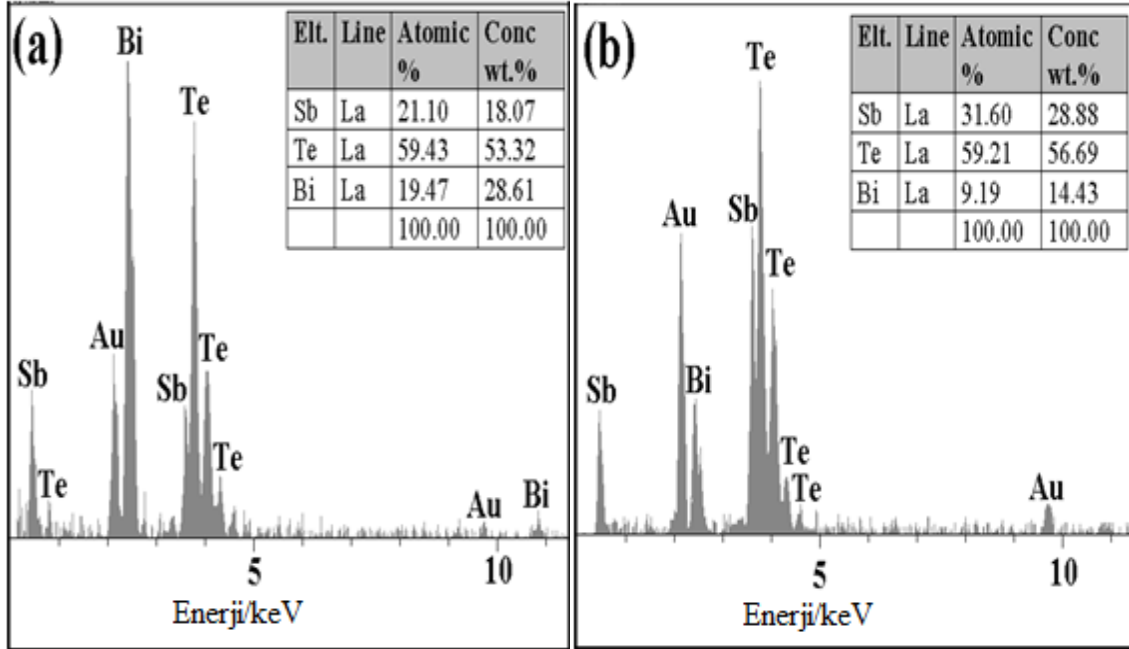
Şekil 6.9. (a) S1 (b) S2 çözeltilerinden -100 mV'ta depozit edilen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ince filmlerinin EDS spektrumları

Farklı potansiyellerde elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ filmlerinin kristal yapıları XRD ile belirlendi (Şekil 6.10). -100 mV'ta S3 nolu çözelti içerisindeki Au(111) elektrotu üzerinde 3 saat süreyle depozit edilen filmin XRD'si Şekil 6.10.a'da verilmektedir. (015), (110) ve (205) kırınım piklerinin $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 'ün standart (JCPDS 72-1835) kartı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $2\theta = 38.22^\circ$ deki kırınım piki ise altın

elektrotundan kaynaklanan (111) düzlemine aittir (JCPDS 01-089-3697). -220 mV'da aynı çözeltilerden 3 saat süre ile depozit edilen filmin XRD spektrumu ise Şekil 6.10.b'de verilmektedir. (015), (205) ve (0210) kırınım pikleri saf $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ 'ün kırınım pikleri ile örtüşmektedir (JCPDS 49-1713). Hem $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ hem de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ yapısı EDS analizi ile de doğrulandı (Tablo 6.1 ve Şekil 6.11). $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin elektrokimyasal olarak oluşumu aşağıdaki reaksiyonla ifade edilmektedir [116]:

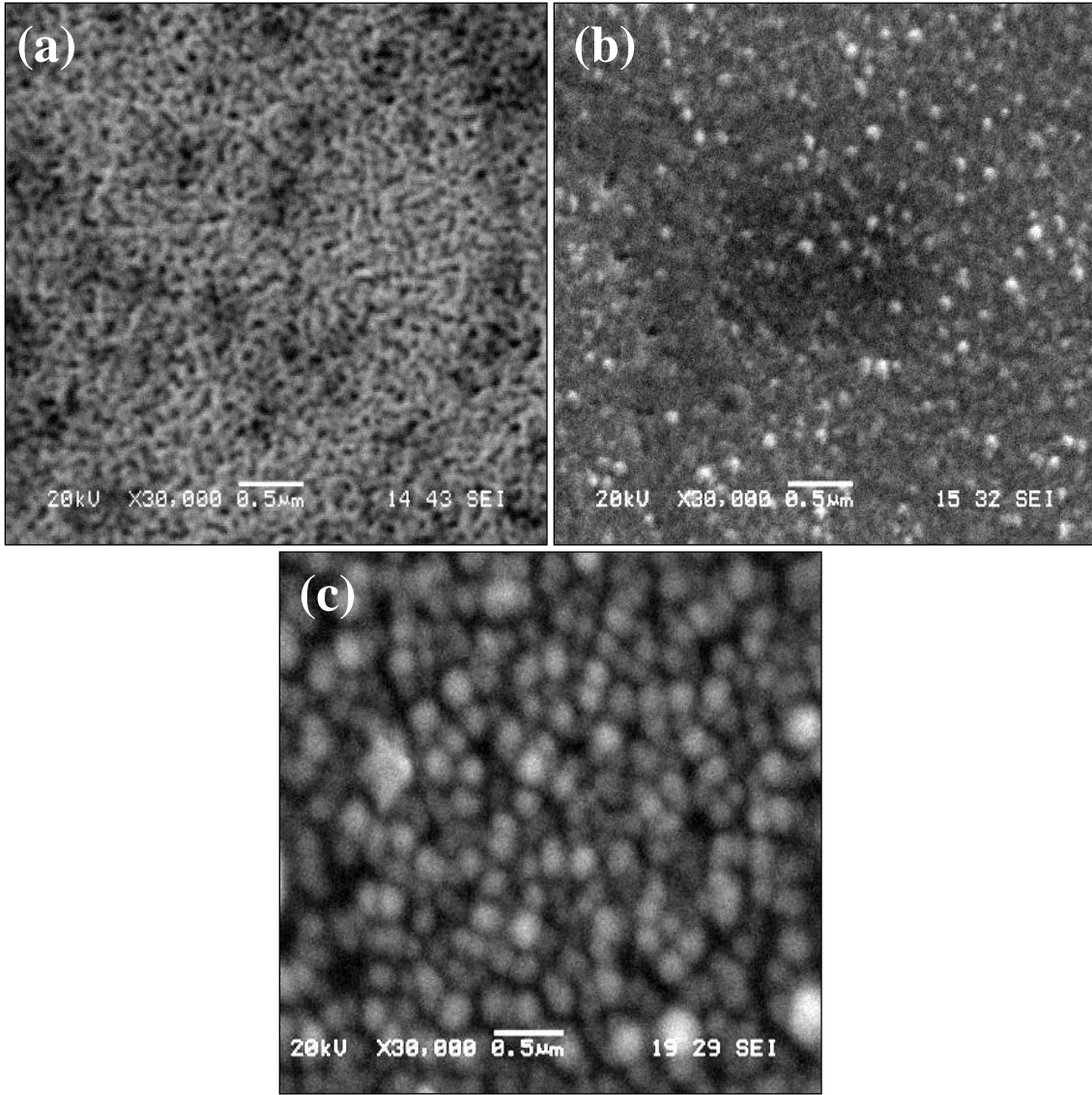


Şekil 6.10. (a) -0,10 V ve (b) -0,22 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin XRD spektrumları



Şekil 6.11. (a) -0,10 V ve (b) -0,22 V'ta S3 çözeltilisinden depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin EDS spektrumları

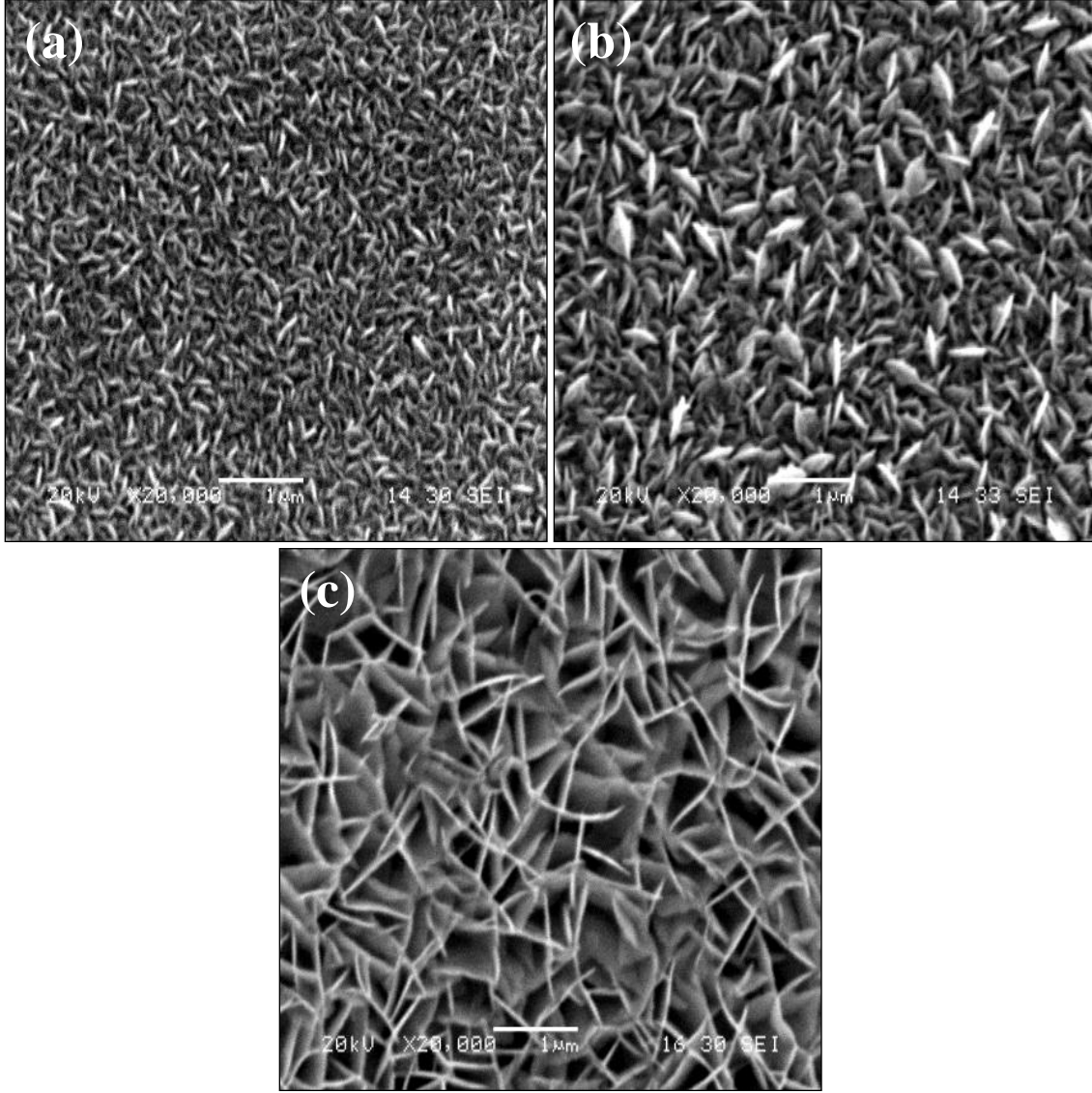
-100 mV'ta 0,5, 1 ve 3 saat sürelerle Au(111) substratın üzerine elektrodepozit edilen $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.12'de verilmektedir. Bilindiği üzere film UPD bölgesinde elde edilmiştir. Şekildeki SEM görüntüleri süreye bağlı büyüme mekanizmasını göstermektedir. Buna göre 0,5 saat süre ile kaplanan yüzeyin her tarafı oldukça küçük partiküllerle tamamen kaplanmıştır. Süre 1 saat olduğunda ise yaklaşık 100 nm çapında küresel nanopartiküller önceki küçük partiküller üzerinde oluşmuştur. Depozisyon süresi daha da uzatıldığında ise yaklaşık 250 nm çapında küresel partiküller meydana gelmiştir. SEM görüntüleri filmin iki boyutlu görünümünden üç boyutlu görünüme değişen bir büyümeye sahip olduğunu göstermektedir. Bu, UPD bölgesinde gerçekleşen söz konusu elektrodepozisyon için beklenen bir sonuçtur. Literatürde benzer çalışmalarla elde edilen bu sonucun uyum halinde olduğu bulunmuştur [17, 107, 138, 139].



Şekil 6.12. -100 mV'ta (a) 0,5 (b) 1 ve (c) 3 saat sürelerde depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri

S3 nolu çözültiden -220 mV'ta 0,5, 1 ve 3 saatlik sürelerde elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.13'da gösterilmektedir. 0,5 saat süre ile elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ince filminin yaklaşık 100 nm boyunda iğnemsî yapıda nanopartiküllerden ibaret olduğu görülmektedir. Depozisyon süresi 1 saat olduğunda ise yaklaşık 250 nm boyutunda partiküller elde edilmiştir. 3 saat süre ile kaplanan filmin SEM görüntüsün de ise yaklaşık 50-100 nm kalınlığında birbirine bağlı ve yüzeye dik konumda plakalar (levhalar) oluştuğu tespit edilmiştir. Söz konusu SEM görüntüleri üç boyutlu büyümenin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç, OPD

potansiyelinde beklenen bir durumdur. Nitekim bu durumun literatürle uyum halinde olduğu görülmüştür [17, 107, 138, 139]



Şekil 6.13. -220 mV’ta (a) 0.5 (b)1 ve (c) 3 saat sürelerde depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri

Özetle bu çalışmada oda sıcaklığında Au(111) elektrotu üzerinde $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi, çözelti kompozisyonunun ve depozisyon potansiyelinin kontrol edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri, XRD ve EDS analizleri $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmlerindeki x değerinin depozisyon potansiyeline bağlı olduğu görülürken $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ filmlerinin kompozisyonlarının ise çözeltideki türlerin

konsantrasyonlarına bağılı olduğu tespit edildi. Söz konusu seçici elektrodepozisyonlarla termoelektrik bakımından yüksek performans gösterdiği bilinen antimonca zengin $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [132] ve bizmutça zengin $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [130] alaşımlarının rahatlıkla sentezlenebileceği ortaya konmuş oldu.

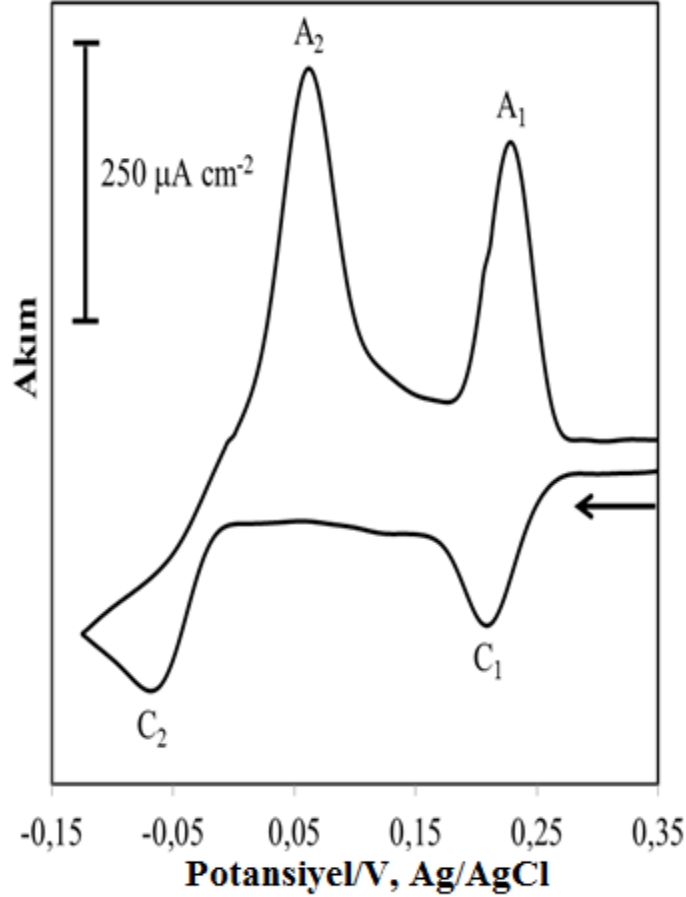
6.2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Çalışmaları

Bizmut tabanlı bileşikler oda sıcaklığında en iyi termoelektrik özellik gösteren materyallerdendir. Bunlardan biri olan Bi_2Se_3 'ün Sb ile katkılanması halinde termoelektrik performansının artacağı belirlenmiştir [140]. Tez kapsamında $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ termoelektrik ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi ilk kez çalışılmıştır. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ alaşımının sentezi için söz konusu yapıdaki komponentlerin her birinin ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramları alındı. Hem dönüşümlü voltametri çalışmaları hem de elektrodepozisyon çalışmalarında, çalışma elektrotu olarak Sb'nin sulu ortamda yeterince çözünebilmesi için tartarik asit gibi bir kompleksleştirici kullanıldı. Dönüşümlü voltamogramlarda UPD ve OPD bölgeleri tespit edilerek istenilen kompozisyondaki alaşım için gerekli olduğu durumlarda konsantrasyonlar, pH ve depozisyon potansiyeli optimize edildi. Optimum elektrodepozisyon şartları belirlendikten sonra filmler Au(111) üzerine her üç türü de içeren tek bir çözülden depozit edildi. Söz konusu elektrot üzerindeki filmler, kristal yapısı, kimyasal kompozisyon ve morfolojik bakımdan karakterize edildi. Ayrıca katkılanan Sb miktarına göre filmlerin bant aralığı enerjileri belirlendi.

6.2.1. Dönüşümlü Voltametri ile $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ 'ün Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi

Bizmut, antimon ve selenyumun kodepozisyon potansiyellerini belirlemek için dönüşümlü voltametri deneyleri Au(111) substratları üzerinde yapılmıştır. 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.14'de verilmektedir. Gerek Bi^{3+} çözeltisinin, gerekse $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ 'ün depozisyonu belirlemede kullanılan diğer çözeltilerinin pH'ları $1,0 \pm 0,1$

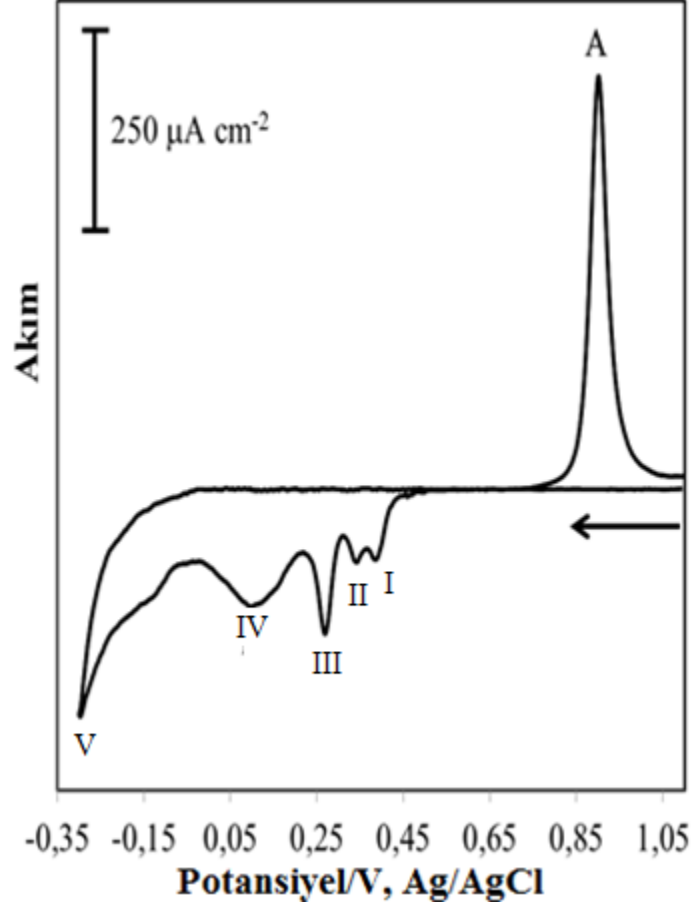
olarak ayarlanmıştır. Şekil 6.14'e bakıldığında 350 mV'tan -125 mV'a tarama esnasında 2 tane katodik ve 2 tane de anodik pik gözükmemektedir. Bu piklerden C_1 (210 mV) bizmutun UPD piki ve A_1 (230 mV) ise UPD sıyrılma pikidir. C_2 (-70 mV) ve A_2 (60 mV) pikleri ise sırasıyla OPD ve OPD sıyrılma pikleridir. Söz konusu bizmutun dönüşümlü voltamogramı literatürle uyum halindedir [98].



Şekil 6.14. 0,1 M HNO₃ içeren 2,5 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O çözeltisinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

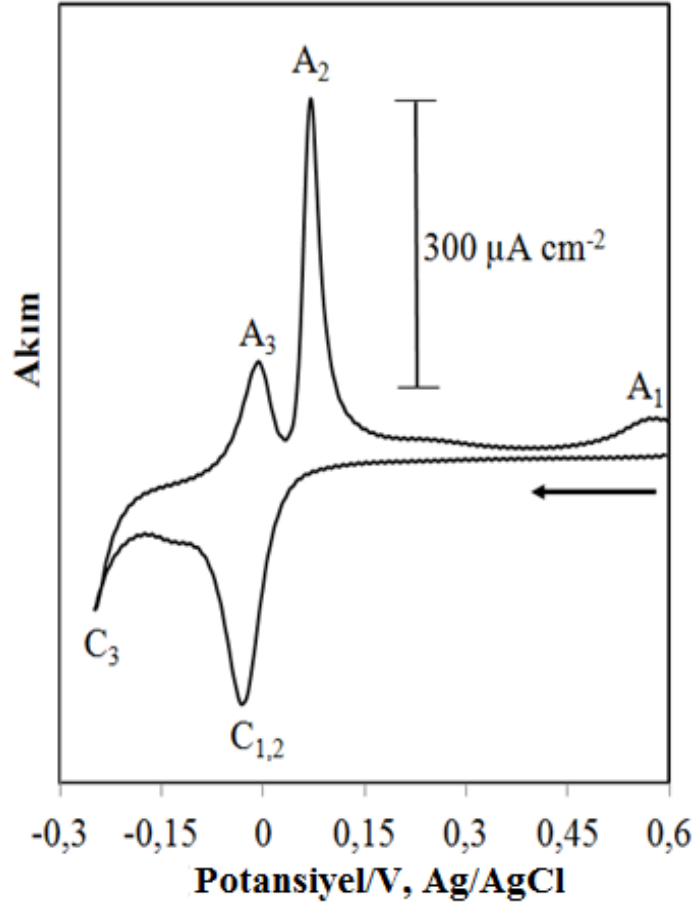
Selenyumun dönüşümlü voltamogramı ise 2,3 mM SeO₂ ve 0,1 M HNO₃ içeren çözeltiden alınmıştır (Şekil 6.15). Söz konusu bu voltamogram 1050 mV ile -300 mV potansiyelleri arasında alınmıştır. Elde edilen piklerden I, II ve III numaralı pikler selenyumun UPD pikleridir. IV numaralı pik selenyumun OPD pikidir. V numaralı pik ise Se'nin Se²⁻'ye dönüşümü olan H₂Se çıkışına aittir. Söz konusu A piki ise selenyumun

oksidasyon pikidir. Selenyumun alınan dönüşümlü voltamogramı, Machado ve grubunun elde ettiği sonuçlarla örtüşmektedir [141].



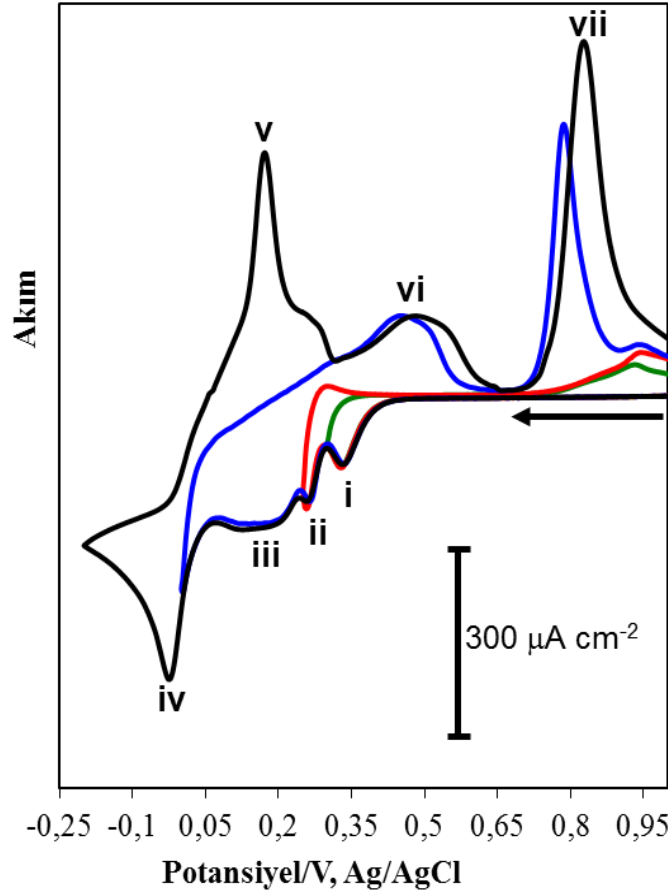
Şekil 6.15. 0,1 M HNO_3 ve 2,3 mM SeO_2 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

1 mM SbCl_3 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.16'da gösterilmektedir. Bu voltamogram 600 mV ile -250 mV potansiyelleri arasında alınmıştır. $\text{C}_{1,2}$ piki antimonun UPD piki ve onun karşılığı olan sıyrılma pikleri ise A_1 ve A_2 pikleridir. Bu durum Yan ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlar ile örtüşmektedir [142]. C_3 piki antimonun OPD piki ve A_3 piki ise OPD'nin karşılığı olan sıyrılma pikidir.



Şekil 6.16. 0,1 M HNO₃, 0,2 M C₄H₆O₆ ve 1 mM SbCl₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.)

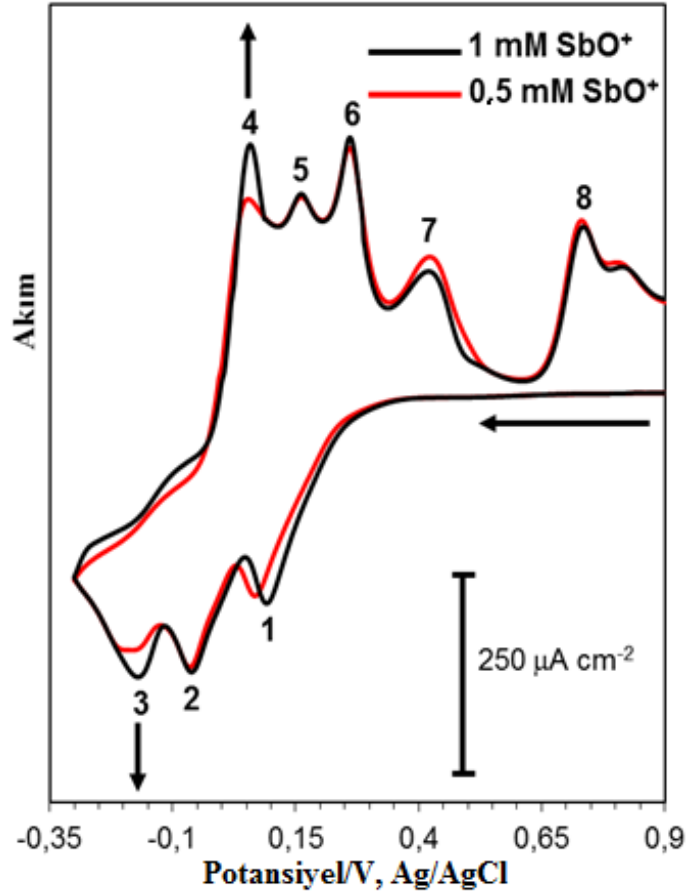
2,5 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O, 2,3 mM SeO₂ ve 0,1 M HNO₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 6.17’de verilmektedir. 1000 mV’tan başlayarak sırasıyla 300, 250, 0 ve -200 mV’a kadar potansiyel taramaları gerçekleştirilmiştir. 1000 mV’tan 300 ve 250 mV’a kadar olan tarama bölgesinde selenyumun UPD pikleri ve UPD sıyrılma piki görülmektedir. Bu pikler, selenyumun dönüşümlü voltamogramındaki UPD pikleri ile örtüşmektedir (Şekil 6.15). Potansiyel taraması daha negatif bölgeye (0 mV) tarandığında ise iii numaralı redüksiyon piki ve vi numaralı oksidasyon piki oluşmaktadır. Söz konusu bu piklerden iii numaralı pik bizmutun UPD ve selenyumun OPD piki olarak düşünülmektedir. vi numaralı pik ise bizmut UPD’sinin sıyrılma pikidir. Daha negatif potansiyellere gidildiğinde ise iv ve v numaralı piklerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 6.14 ile kıyaslandığında bu piklerin bizmutun OPD ve onun karşılığı olan sıyrılma pikleri olduğu görülmektedir.



Şekil 6.17. 0,1 M HNO₃, 2,5 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O ve 2,3 mM SeO₂ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.)

2,5 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O, 2,3 mM SeO₂, 0,2 M C₄H₆O₆, 0,1 M HNO₃ ve farklı konsantrasyonlarda SbCl₃ (0,5 - 1 mM) içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 6.18’de gösterilmektedir. Şekilde 3 tane katodik ve 5 tane de anodik pik bulunmaktadır. Şekildeki 1 numaralı redüksiyon piki Bi-Se sisteminde alınan iii numaralı pik ile hemen hemen aynı potansiyeldedir (örtüşmektedir). 2 numaralı redüksiyon pikinin ise bizmutun OPD’sinin ve antimonun UPD’sinin kombinasyonu olduğu düşünülmektedir. 3 numaralı redüksiyon piki ise antimonun OPD pikidir. Söz konusu 4-8 numaralı sıyırılma pikleri ise Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16’da alınan dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında sırasıyla antimonun OPD ve UPD, bizmutun OPD ve UPD ve selenyumun sıyırılma piklerine karşılık geldiği açıkça görülmektedir. Ayrıca antimonun konsantrasyonu 0,5 mM’dan 1,0 mM’a çıkartıldığında antimonun OPD (3) ve onun karşılığı olan sıyırılma piklerinin

(4) büyüdüğü görülmektedir. Bu da Bi_2Se_3 'deki Sb içeriğinin, çözeltideki Sb^{3+} konsantrasyonu ile kontrol edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 6.18. 0,1 M HNO_3 , 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2,3 mM SeO_2 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve farklı konsantrasyondaki SbCl_3 içeren çözeltilerin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.)

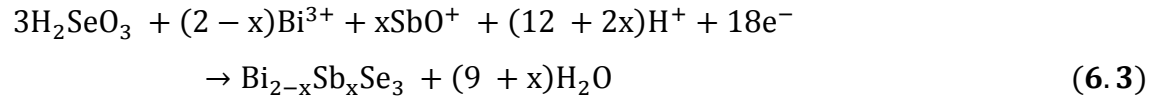
Alınan voltamogramlara göre $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ yapısında bir film elde edilebilmesi için 3 numaralı pikin oluştuğu potansiyelden itibaren daha negatif potansiyellere kadar olan bölgede depozisyon yapılabileceği açıkça görülmektedir. Söz konusu bölgede ise filmi oluşturan elementlerin OPD depozisyonları gerçekleşmektedir. Buna göre $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ alaşımının OPD şartlarında elektrodepozisyonla elde edilebileceği belirlenmiştir.

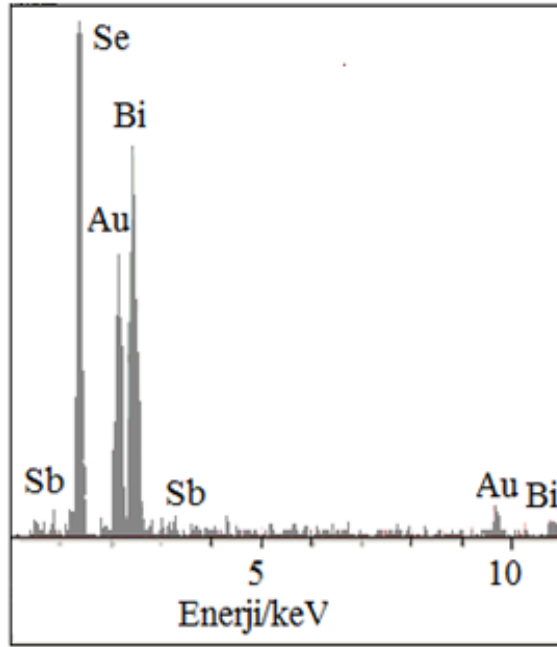
6.2.2. Bi_{2-x}Sb_xSe₃ Filmlerinin Kristal Yapıları ve Morfolojik Karakterizasyonu

Tablo 6.2. Bi_{2-x}Sb_xSe₃ filmlerinin atomik yüzdeleri ve bant aralığı enerjileri

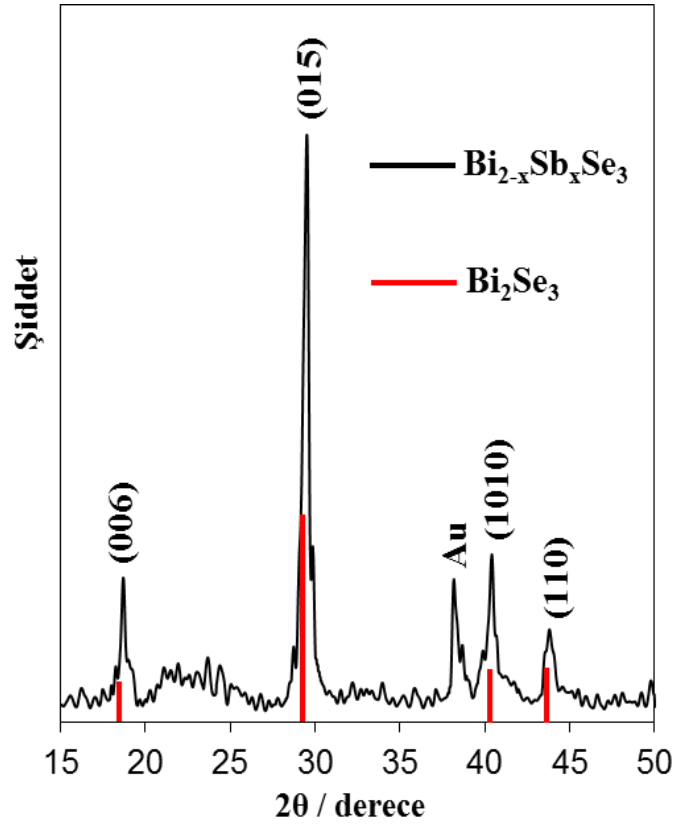
	Çözeltinin Konsantrasyonu (mM)			Potansiyel (mV)	% Atomik değeri			E _g (eV)
	Bi(NO ₃) ₃	SbCl ₃	SeO ₂		Bi	Sb	Se	
Ç ₁	2,5	-	2,3	-210	40,7	-	59,3	0,24
Ç ₂	2,5	0,05	2,3	-210	39,4	0,5	60,1	0,28
Ç ₃	2,5	0,2	2,3	-210	38,1	2,1	59,8	0,32
Ç ₄	2,5	0,5	2,3	-210	36,2	4,3	59,5	0,38
Ç ₅	2,5	1	2,3	-210	30,8	9,8	59,4	-

-210 mV'ta farklı çözeltilerden Bi_{2-x}Sb_xSe₃ filmlerinin EDS ile belirlenen atomik yüzdeleri ve bant aralığı enerjileri Tablo 6.2'de verilmektedir. Ç₄ çözeltisinden elde edilen filmin EDS spektrumu Şekil 6.19'da verilmektedir. Tabloda antimonun konsantrasyonunun artmasıyla atomik yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Depozit olan filmlerden birinin (x = 0,2) kristal yapısı XRD ile incelenmiştir (Şekil 6.20). Şekildeki tüm kırınım pikleri hegzagonal Bi₂Se₃'e aittir (JCPDS kart no: 33-0214). Şekle bakıldığında filmin tercihli olarak (015) düzlemi yönünde büyüdüğü görülmektedir. Ancak standart hegzagonal Bi₂Se₃ ile kıyaslandığında tüm piklerin daha büyük kırınım açılara kaydığı görülmektedir. Bu durum atom yarıçapı bizmattan daha küçük olan antimonun filmin yapısına girdiğini göstermektedir. Sonuç olarak Bi_{2-x}Sb_xSe₃ filmlerinin oluşumu aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir:

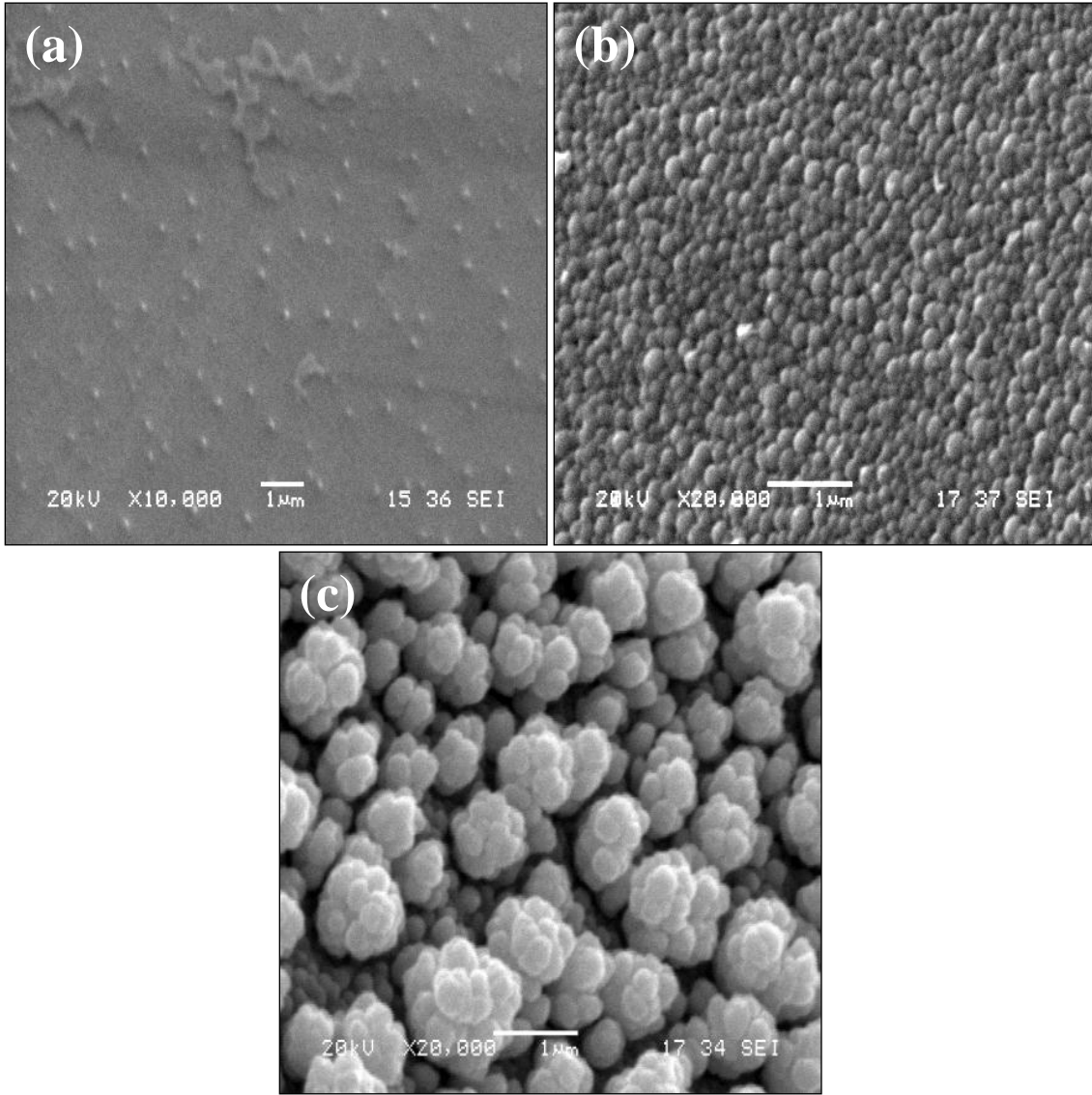




Şekil 6.19. Ç₄ çözeltisinden deponit edilen Bi_{2-x}Sb_xSe₃ ince filmlerinin EDS spektrumu



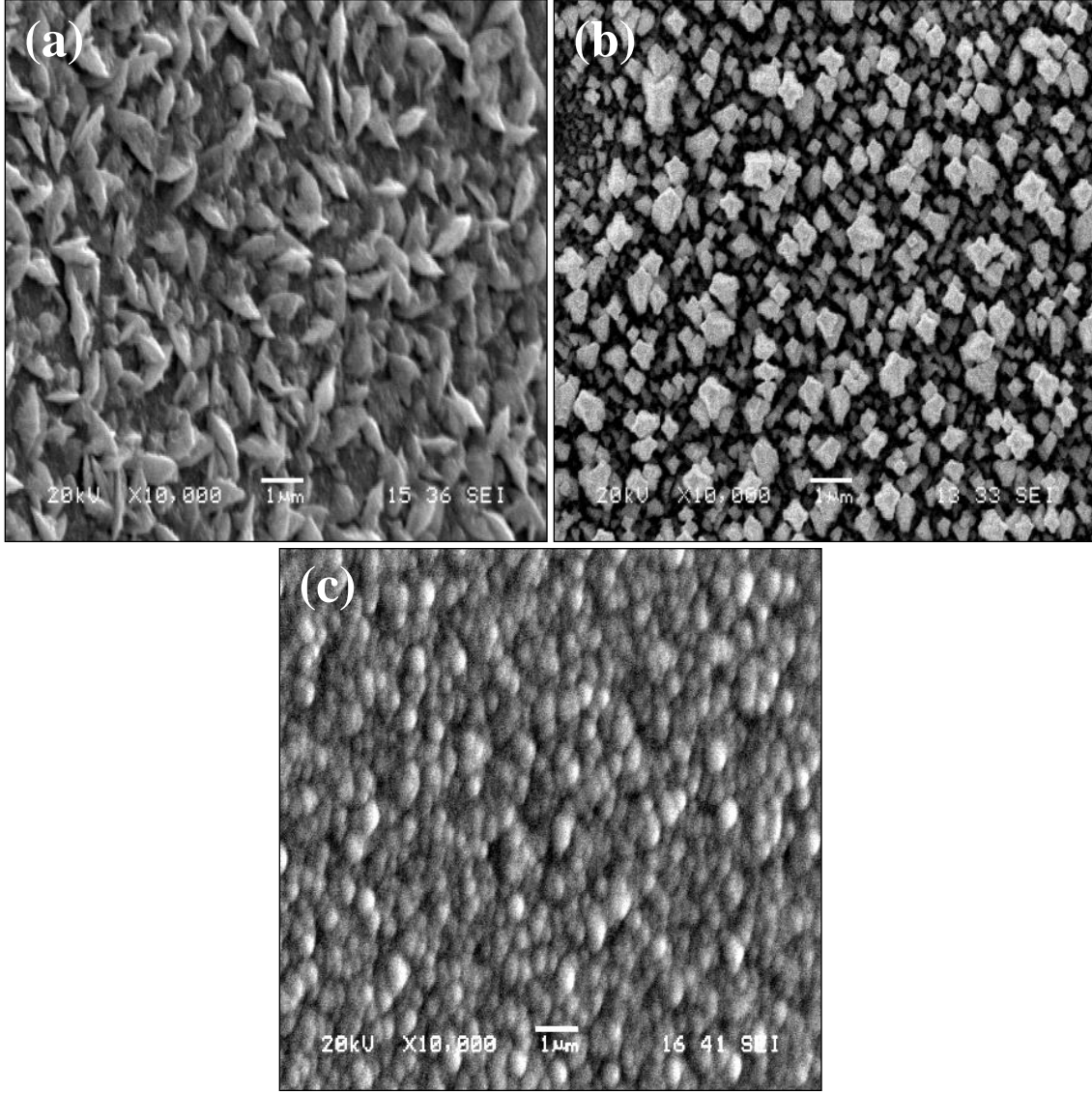
Şekil 6.20. Bi_{2-x}Sb_xSe₃ (x = 0,2) ince filminin XRD spektrumu



Şekil 6.21. -210 mV'ta (a) 5, (b) 45, ve (c) 150 dakikalık sürelerde depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ($x=0,2$) ince filmlerinin SEM görüntüleri

Au(111) substratı üzerinde farklı sürelerde (5, 45 ve 150 dakika) -210 mV'ta elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ($x=0,2$) ince filmlerinin SEM fotoğrafları Şekil 6.21'de verilmektedir. 5 dakikalık sürede depozit edilen filmin fotoğrafı incelendiğinde (Şekil 6.21a) Au(111) substratı üzerine kaplanan nanopartiküllerin yaklaşık 60 nm civarında olduğu görülmektedir. Depozisyon süresi arttırıldığında partikül boyutu 100 nm civarında olmaktadır (Şekil 6.21b). Ayrıca yüzey tamamen kaplanmaktadır. Görüldüğü gibi partikül boyutları süre ile orantılıdır. Depozisyon süresi 150 dakika olduğunda ise yaklaşık 150 nm büyüklüğünde partiküller önceki partiküllerin üzerinde birbiriyle

aglomere halde oluşmuştur (Şekil 6.21c). Bu da filmin iki boyutlu büyümeden üç boyutlu büyümeye geçtiğinin bir göstergesidir.



Şekil 6.22. -210 mV'ta 40 dakika süre ile depozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filmlerinin SEM görüntüleri
(a) $x = 0,02$ (b) $x = 0,1$ ve (c) $x = 0,3$

-210 mV'ta Au(111) substratı üzerinde 40 dakika süre ile elektrodepozit edilen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ($x = 0,02, 0,1$ ve $0,3$) filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.22'de verilmektedir. Şekilde antimonun ilavesine göre filmin morfolojik özelliklerinin değiştiği ve partikül boyutunun da azaldığı görülmektedir. Bu durum XRD sonucu ile örtüşmektedir. Bir başka deyişle yapıya katılanan Sb miktarı arttıkça partikül boyutu da azalmıştır.

6.2.3. Bi_{2-x}Sb_xSe₃ Filmlerinin Optik Özellikleri

Farklı antimon değerleriyle hazırlanan Bi_{2-x}Sb_xSe₃ filmlerinin FT-IR absorpsiyon spektrumları Şekil 6.23a'da gösterilmektedir. Filmdeki antimon miktarının artması ile absorpsiyonun daha düşük dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Elde edilen absorpsiyon değerleri Lambert yasası ile absorpsiyon katsayısına çevrilmiştir [143].

$$2,303A = \alpha d \quad (6.4)$$

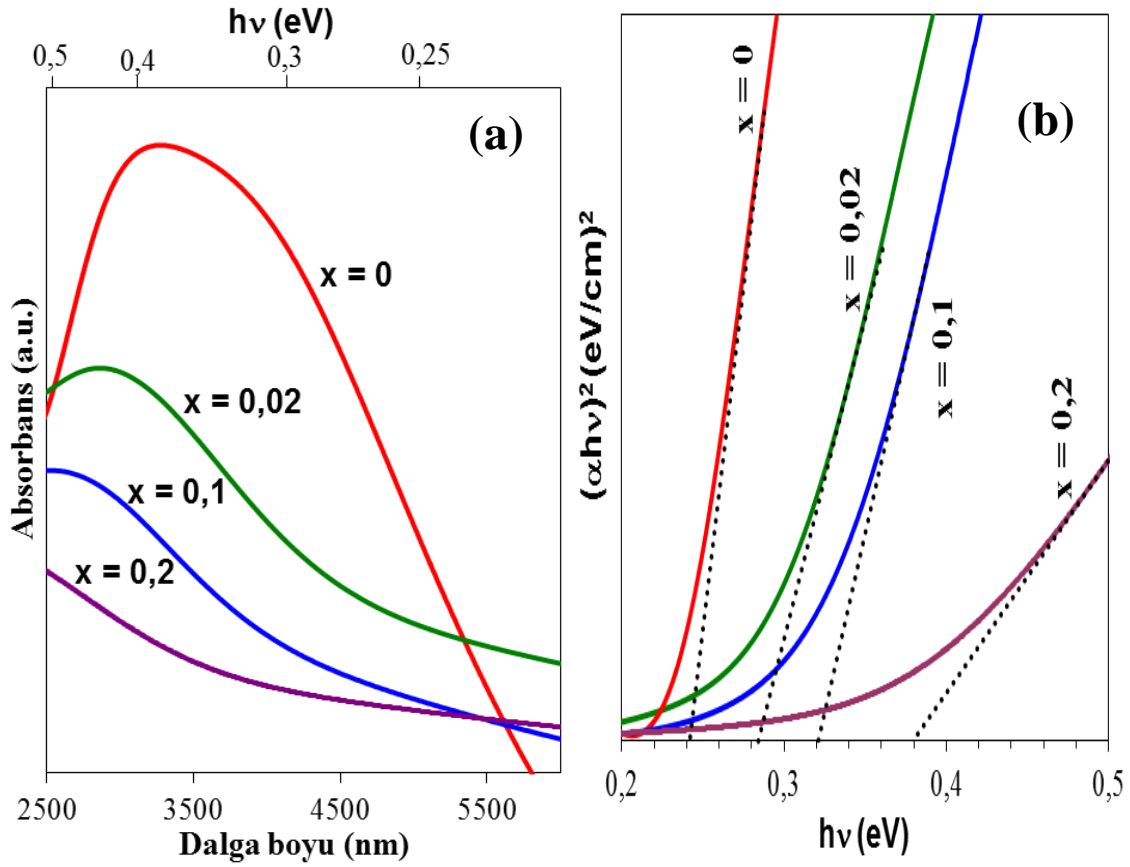
Bu denklemde A, optik absorbans ve d ise filmin kalınlığını göstermektedir. Film kalınlıkları Faraday yasası ile hesaplanmıştır [144].

$$d = \frac{QM}{\rho nFA} \quad (6.5)$$

Burada Q, elektrik yükü, M, Bi_{2-x}Sb_xSe₃'nin formül ağırlığı, A, depozisyon alanı, ρ , Bi_{2-x}Sb_xSe₃'nin yoğunluğu, n, alınan ya da verilen elektron sayısı ve F ise Faraday sabitidir. Bi_{2-x}Sb_xSe₃'nin yoğunluğu 7,5 g/cm³'ten (x = 0) 5,81 g/cm³'e (x = 2) değişmektedir. Ancak 0,0 ile 0,2 aralığındaki bütün filmler için Bi₂Se₃'ün yoğunluğu alınmıştır. Filmlerin bant aralığı enerjileri Tauc ve Mentsh yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir [145].

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte hv, foton enerjisini, E_g, bant aralığı enerjisini ve A ise Bantlarla ilgili etki küteller ile ilgili bir orantı sabitidir. m değeri ise indirekt bant aralığı enerjisi için 2 değerini, direkt bant aralığı enerjisi için ise 1/2 değerini almaktadır. Absorpsiyon katsayısı (α) 10⁴'den büyük olduğundan dolayı direkt bant aralığı enerji değeri kullanılmıştır [146].



Şekil 6.23. -210 mV'ta farklı kompozisyonlarda yapılan Au(111) elektrotu üzerindeki $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filmlerinin (a) FT-IR spektrumları (b) $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği

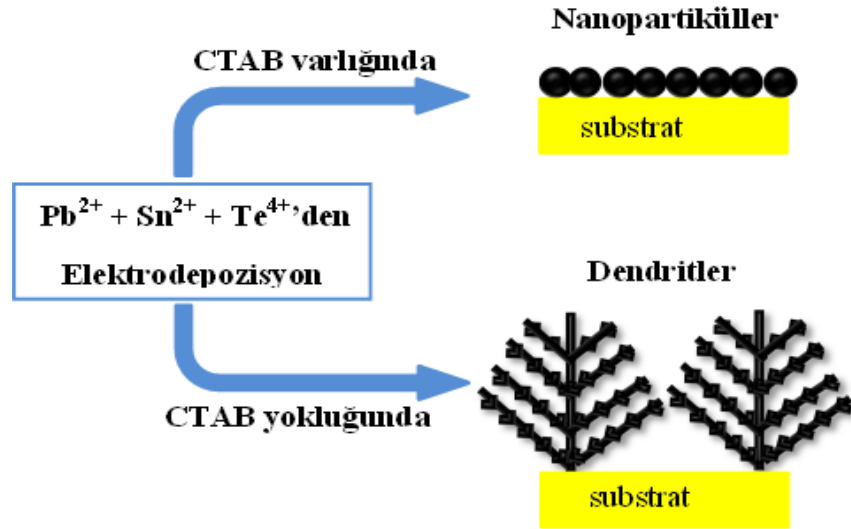
Buna göre $(\alpha hv)^2$, $h\nu$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde ise Tauc eşitliğinin doğrusal bir versiyonu elde edilebilir. Bu grafiğinde doğrusal olarak $h\nu$ eksenini kestiği yer ise bant aralığı enerjisini verir (Şekil 6.23b). Grafikten $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ filminin $x = 0$ iken 0,24 eV ve $x = 0,2$ iken ise 0,38 eV'luk bant aralığı enerjileri verdiği görülmüştür. Söz konusu filmlerin bant aralığı enerjilerinin x değeri arttıkça arttığı görülmektedir. Çünkü Bi_2Se_3 'ün Sb ile doplanması sonucu oluşan $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ alaşımının optik bant aralığı enerjisi 0,24 eV (Bi_2Se_3 'ün E_g 'si) ve 1,2 eV (Sb_2Se_3 'ün E_g 'si) aralığında değişebilir [147, 148].

Özetle bu çalışmada oda sıcaklığında Au(111) elektrotu üzerinde $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filmlerinin elektrodepozisyonu ilk kez gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri, XRD, EDS ve FT-IR analizleri ile filmler karakterize edilmiştir. SEM analizleri ile aynı potansiyellerde depozit edilen filmlerin büyüme mekanizmaları tespit edilirken, artan x

değerine göre filmin partikül boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. FT-IR analizleri ile filmlerin optik bant aralığı enerjilerinin 0,24 eV'tan 0,38 eV'a arttığı tespit edilmiştir ($x = 0-0,2$). XRD analizi ile Bi_2Se_3 'ün Sb ile doplandığı görülmüştür.

6.3. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Çalışmaları

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşımları, hem termoelektrik hem de kızılötesi optoelektronik malzemeler olarak bilinmektedir [149, 150]. Sn miktarı 0,32–0,65 arasında olan $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ üçlü yarıiletkeninin sıcaklığı 4 K'den 300 K'e çıkarıldığında ise bant aralığı enerjisi neredeyse sıfıra yaklaşmaktadır [149]. Bu benzersiz özellik, IR dedektörlerinde, lazer diyotlarında ve termofotovoltaik enerji konvertörlerinde $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 'ün kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır. Söz konusu tez kapsamında $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ termoelektrik ince filmlerinin surfaktansız ve surfaktanlı ortamlarda, ilk kez elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.24). Surfaktan olarak katyonik bir surfaktan olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır.

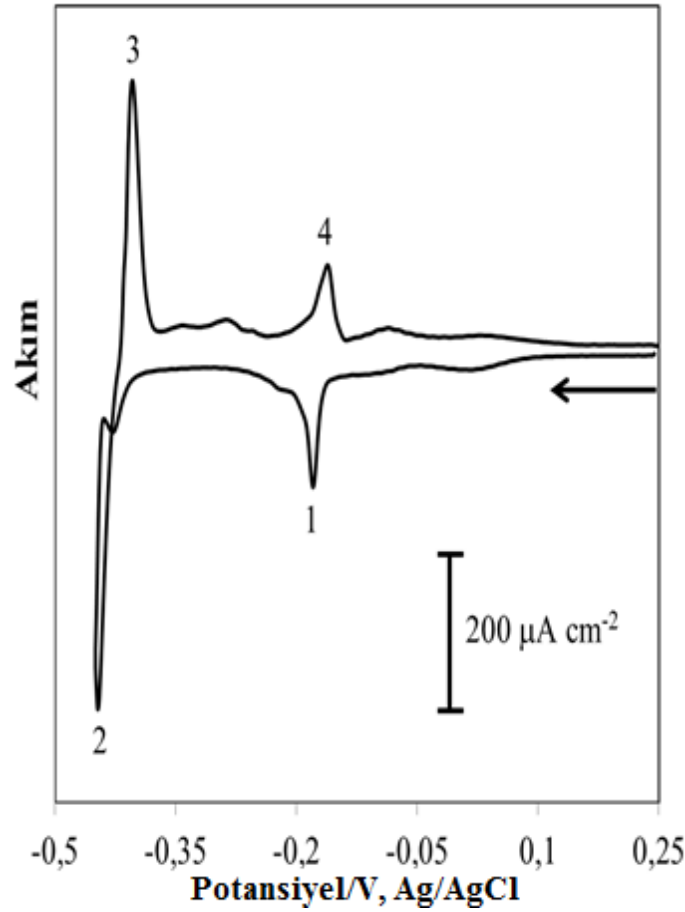


Şekil 6.24. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşımlarının surfaktansız ve surfaktanlı ortamda, ince filmlerin elektrodepozisyonunun şematik gösterimi

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ termoelektrik ince filmlerinin Au substratlar üzerinde oda sıcaklığındaki elektrodepozisyonunda, dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz

kullanırken, elde edilen filmler kompozisyon, yapısal, optik ve morfolojik yönlerden karakterize edilmiştir. Farklı stokiometriye sahip ince filmler elektrolit bileşiminin kontrol edilmesi ile elde edilmiştir. XRD analizine göre filmlerdeki x değeri arttıkça kırınım piklerinin daha büyük açılara kaydığı tespit edilmiştir. Sürfaktansız ve surfaktanlı ortamda kısa sürede (30 saniye) depozit edilen ince filmlerin bant aralığı enerjilerinin sırasıyla 0,21 eV ve 0,35 eV olduğu tespit edilmiştir.

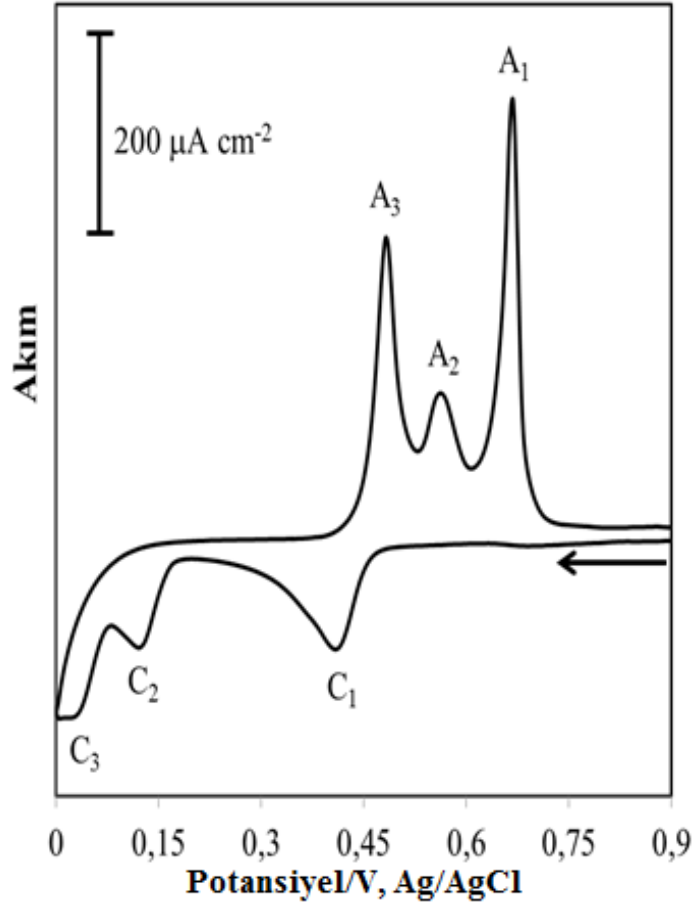
6.3.1. Dönüşümlü Voltametri ile $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 'ün Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi



Şekil 6.25. 0,5 M HNO_3 ve 10 mM $Pb(CH_3COO)_2$ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

Kurşun, kalay ve tellürün kodepozisyon potansiyellerini belirlemek için dönüşümlü voltametri çalışmaları Au(111) substratları üzerinde yapılmıştır. 10 mM $Pb(CH_3COO)_2$

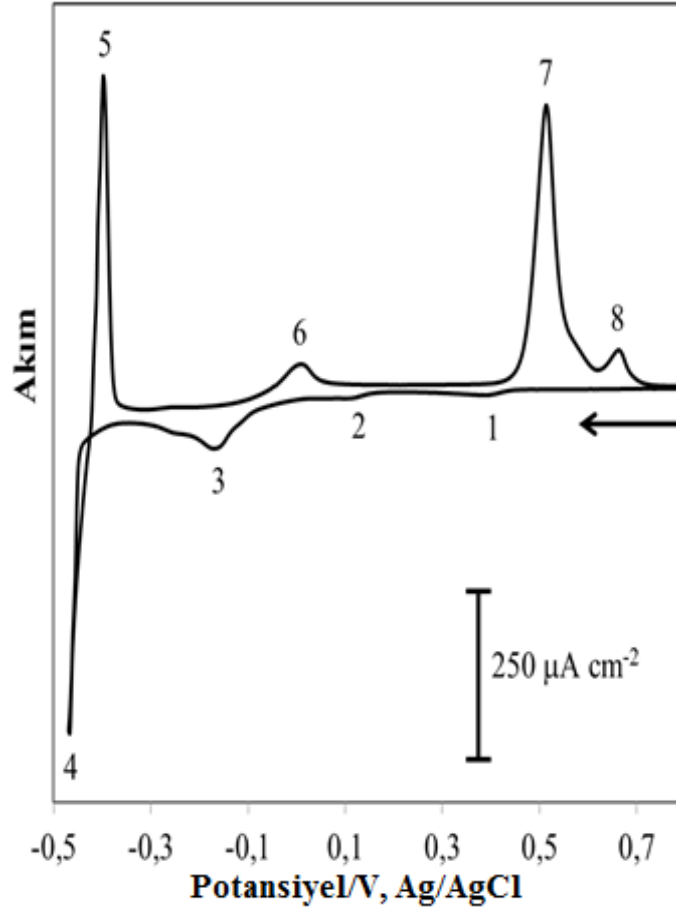
ve 0,5 M HNO₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.25’de verilmektedir. Gerek Pb²⁺, gerekse diğer iyon ya da iyonların karışımından ibaret çözeltilerin ve elektrodepozisyonda kullanılan çözeltilerin tamamının pH’ları 0,5 ± 0,1 olarak ayarlanmıştır. Şekil 6.25’e bakıldığında 250 mV’tan -450mV’a tarama esnasında 2 tane katodik ve 2 tane de anodik pik gözükmemektedir. Bu piklerden 1 ile gösterilen (-177mV) kurşunun UPD piki ve 4 ile gösterilen (-165mV) ise UPD sıyrılma pikidir. 2 (-448 mV) ve 3 (-406mV) numaralı pikler de kurşunun OPD ve onun sıyrılma pikleridir. Kurşunun dönüşümlü voltamogramı literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir [120, 151].



Şekil 6.26. 0,5 M HNO₃ içeren 5 mM TeO₂ çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

Tellürün dönüşümlü voltamogramı ise 5 mM TeO₂ ve 0,5 M HNO₃ içerisinde hazırlanan çözeltilerden alınmıştır (Şekil 6.26). Söz konusu bu voltamogramda önce 900 mV’tan 0,0

mV'a potansiyel taraması yapılmıştır. Bu taramada çıkan piklerden C_1 ve C_2 pikleri tellürün UPD pikleridir ve onun karşılıkları olan A_1 ve A_2 pikleri ise UPD sıyrılma pikleridir. C_3 ve A_3 pikleri de tellürün OPD ve OPD sıyrılma pikleridir. Tellürün Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı literatürdeki çalışmalarla uyum halindedir [98, 100].

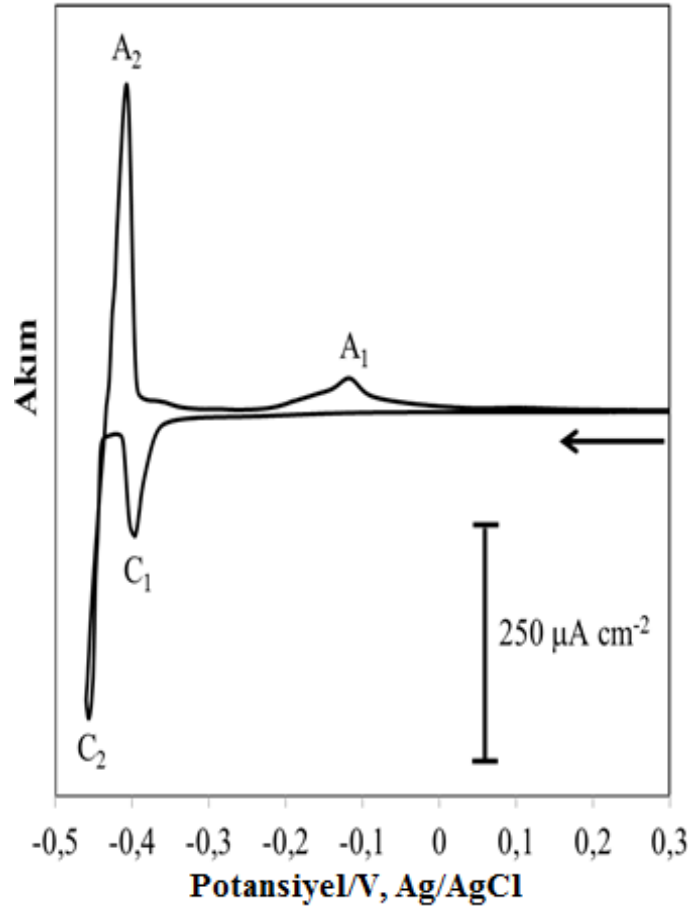


Şekil 6.27. 0,5 M HNO_3 , 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 5 mM TeO_2 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 mM TeO_2 ve 0,5 M HNO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.27'de gösterilmektedir. Bu voltamogramda 1, 2, 3 ve 4 numaralı pikler katodik pikler olup, 5, 6, 7 ve 8 numaralı pikler de anodik piklerdir. Şekil 6.24 ve Şekil 6.25 ile kıyaslandığında 1 ve 2 numaralı piklerin Te'nin UPD pikleri ve 4 numaralı pikin ise Pb'nin OPD piki olduğu

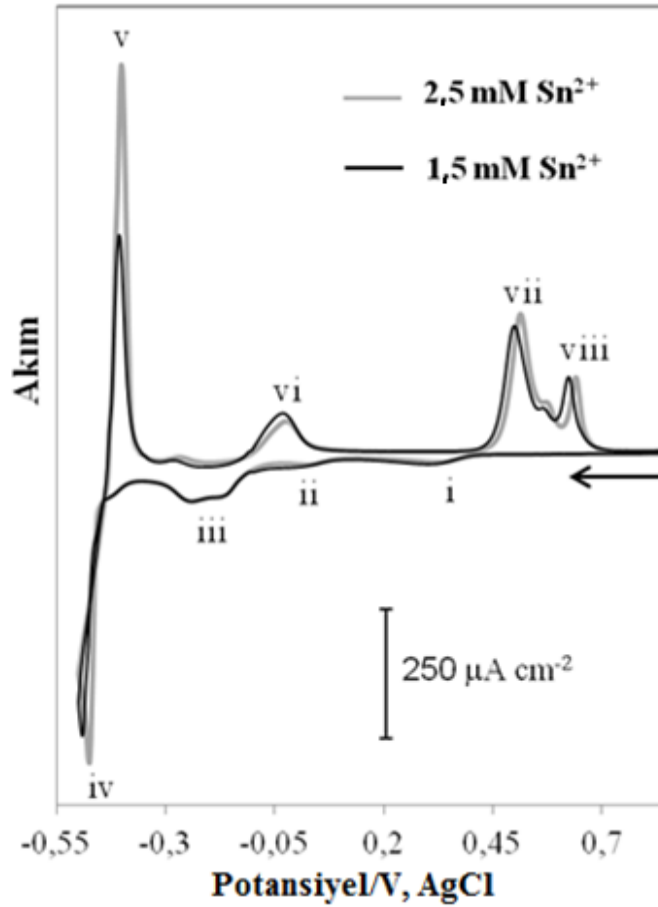
görülmektedir. 3 numaralı pik ise Pb'nin UPD ve Te'nin OPD piklerinin çakışması olabilir. 5-8 numaralı pikler de Pb-Te yapısının oksidasyon pikleridir.

1,5 mM SnCl₂, ve 0,5 M HNO₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.28'de verilmektedir. Bu voltamogramda iki tane katodik ve iki tane de anodik pik bulunmaktadır. Katodik pikler (C₁ ve C₂) kalayın çok tabakalı ve OPD pikleri iken, A₁ ve A₂ anodik pikleri ise onların sıyrılmalarına tekabül etmektedir. Kalayın Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı literatürdeki çalışmalarla uyum halindedir [99, 100, 122, 123]. Söz konusu kalayın C₂ piki ile kurşunun OPD piki (4 numara) kıyaslandığında potansiyel değerleri yaklaşık olarak aynı yerde çıktığı rahatlıkla görülebilir (-450 mV).



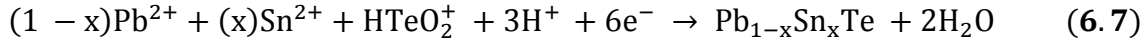
Şekil 6.28. 0,5 M HNO₃ ve 1,5 mM SnCl₂ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı=100 mV/s.)

10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 mM TeO_2 , 1,5 mM SnCl_2 ve 0,5 M HNO_3 'ten ibaret çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 6.29'da siyah çizgi ile gösterilmektedir. Bu voltamogram Şekil 6.27 ile benzerlik göstermektedir (ancak kalaya ait herhangi pik gözükmemektedir). Ancak, kalayın konsantrasyonu (2,5 mM) arttırıldığında ise, iv ve v numaralı piklerin arttığı ve buna karşın diğer piklerin (gri çizgi) değişmediği görülmektedir. Bu durum Sn'nin deposizyon ve sıyrılma pikleri ile Pb'nin OPD ve sıyrılma piklerinin örtüştüğü anlamına gelmektedir. Diğer bir deyişle, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alaşımındaki Sn içeriğinin, Sn^{2+} iyon konsantrasyonu ile kontrol edilebileceğini ifade etmektedir.



Şekil 6.29. 0,5 M HNO_3 , 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5 mM TeO_2 ve farklı konsantrasyonlarda SnCl_2 içeren çözeltilerin Au(111) elektrotu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı=100 mV/s.)

Alınan voltamogramlara göre, elektrodepozisyon -0,4V ile -0,5V aralığında Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$ 'den ibaret çözeltilerden yapıldığı takdirde $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alaşımı, aşağıdaki reaksiyon gereği oluşabilir.



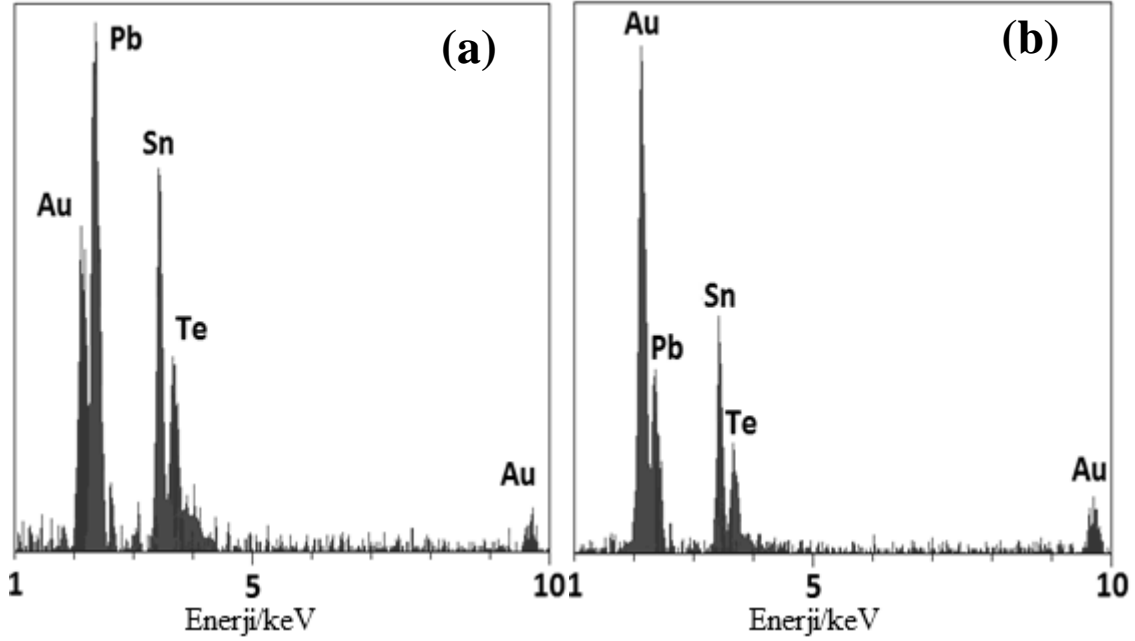
Buna göre $Pb_{1-x}Sn_xTe$ filmlerinin elektrodepozisyonunda -500 mV depozisyon potansiyeli olarak belirlenmiştir.

6.3.2. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Filmlerinin Morfolojik, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ filmlerinin hazırlandığı çözeltilerin konsantrasyonları ve filmlerin EDS ile belirlenen atomik yüzdeleri Tablo 6.3'de verilmektedir. Her bir filmin kalay konsantrasyonuna bağlı olarak depozisyonu -500 mV'ta 30 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Tabloda kalayın konsantrasyonunun artmasıyla atomik yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Sn^{2+} 'nin değişen konsantrasyonuna göre depozit edilen iki ayrı filmin EDS spektrumu örnek olması açısından Şekil 6.30'da verilmiştir.

Tablo 6.3. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ filmlerinin hazırlandığı çözeltilerin kompozisyonu ve filmlerin atomik yüzdeleri

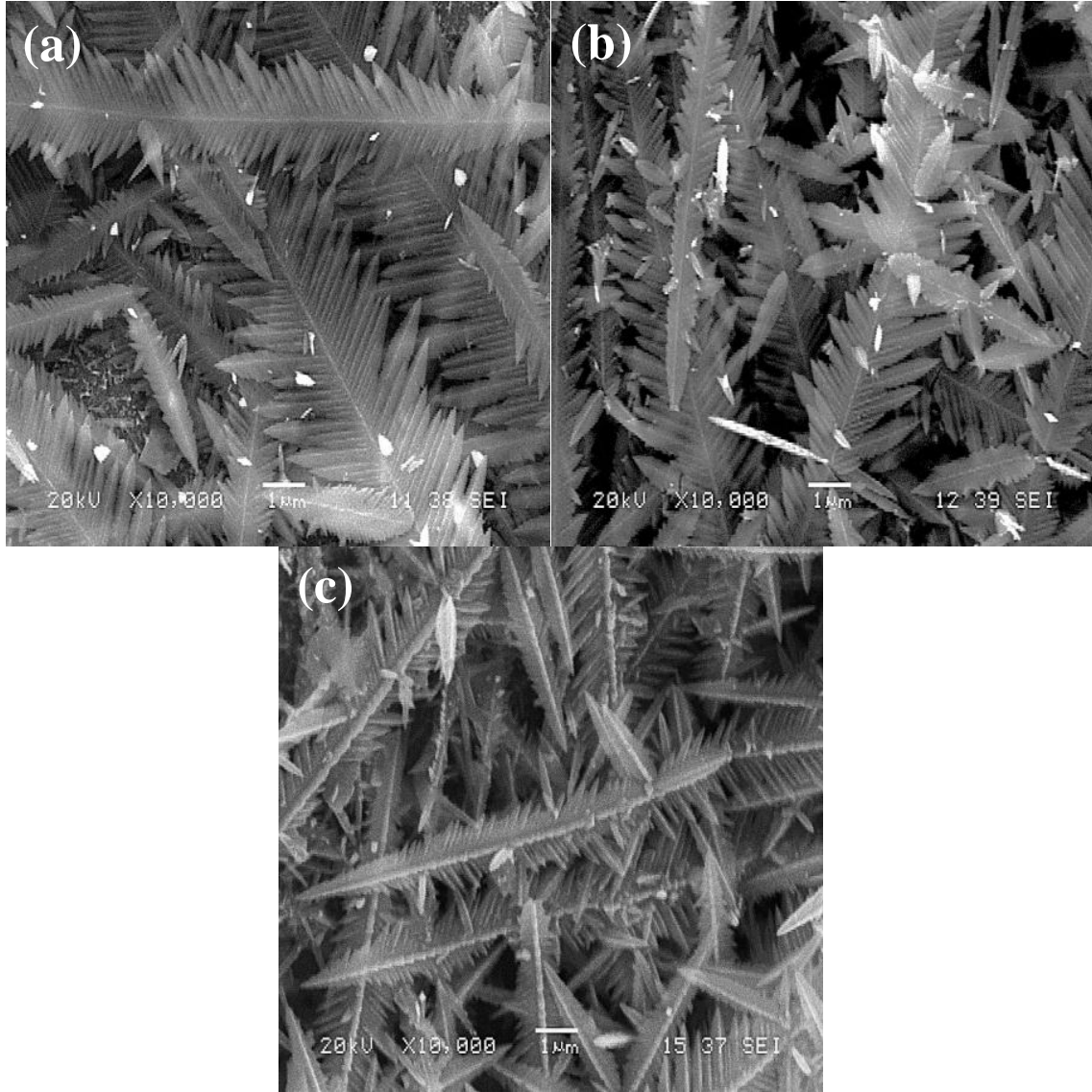
Çözelti	Çözeltilerin Konsantrasyonu (mM)				% Filmlerin atomik değeri		
	Pb^{2+}	Sn^{2+}	$HTeO_2^+$	CTAB	Pb	Sn	Te
1	10	1,5	5	-	40,1	8,6	51,3
2	10	2,5	5	-	29,3	18,5	52,2
3	10	6	5	-	15,9	34,4	49,7
4	10	6	5	0,4	13,6	36,2	51,2
5	10	6	5	1	16,7	35,4	47,9
6	10	6	5	3	15,6	34,9	49,5



Şekil 6.30. (a) 1 ve (b) 2 nolu çözeltilerden depozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmlerinin EDS spektrumları

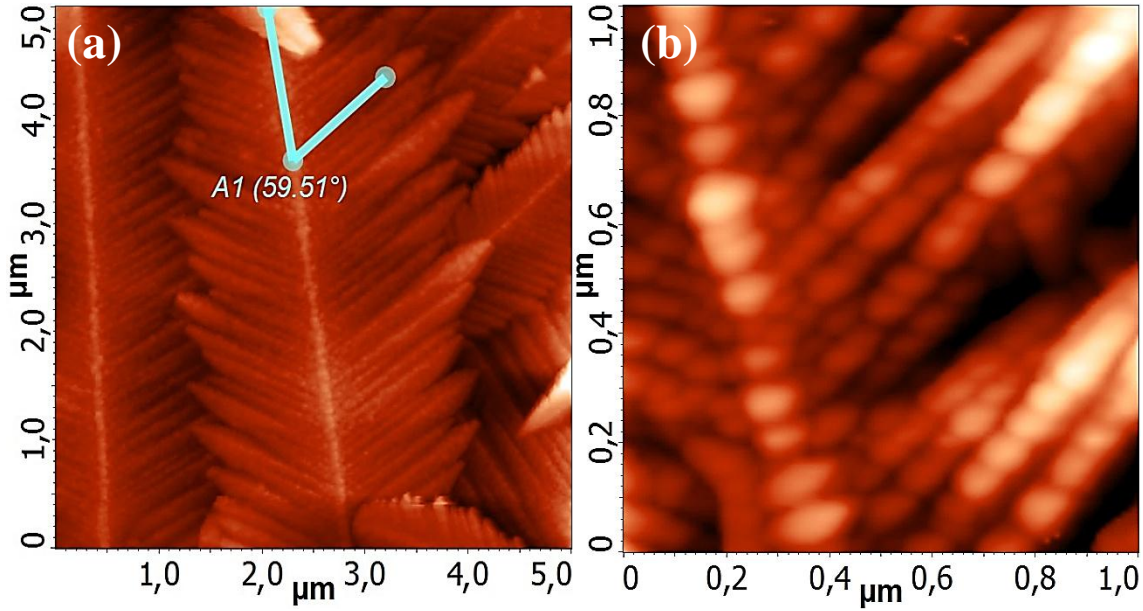
1, 2 ve 3 nolu çözeltilerden Au(111) elektrotu üzerinde -500 mV'ta 30 dakika süre ile CTAB yokluğunda depozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,2, 0,4$ ve $0,7$) filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.31'de verilmektedir.

Şekil 6.31a incelendiğinde oluşan filmin dendritik yapıda olduğu görülür. Dendritler, uzun bir ana gövde etrafında kısa yan dallardan ibaret görünmektedir. Dendritlerin ana gövdeleri 10 μm kadar olabilmektedir. Söz konusu Sn^{2+} 'nin konsantrasyonu (2 ve 3) arttırıldığında, dendritlerin ve yan dallarının giderek kısaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 6.31b ve 6.31c). Bu durum artan filmin yapısına Sn'nin girdiğini gösterir. Çünkü kalay atomun yarıçapı kurşunun yarıçapından daha küçüktür.



Şekil 6.31. (a) 1 (b) 2 ve (c) 3 nolu çözeltilerden depozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmlerinin SEM görüntüleri

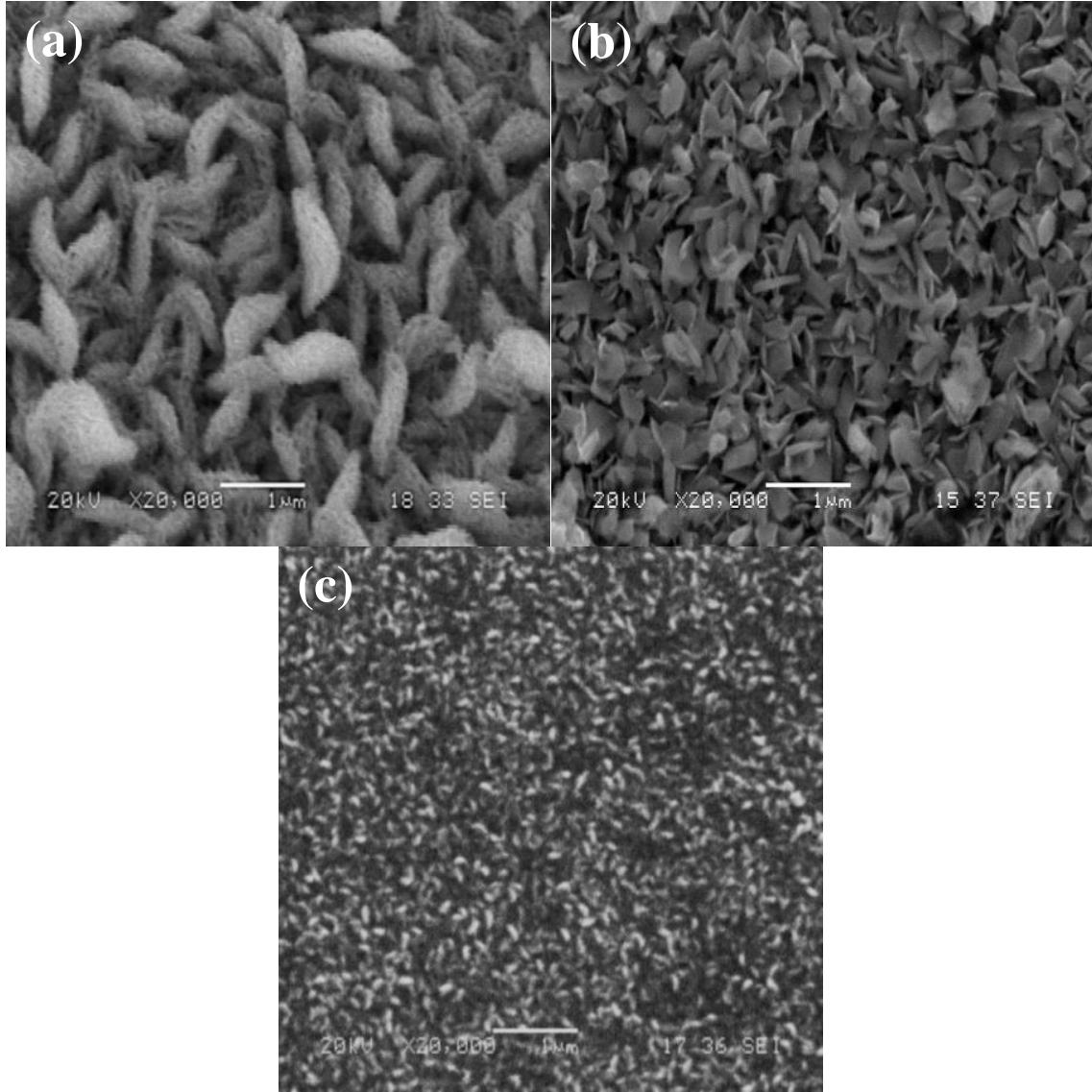
CTAB yokluğunda depozit edilen dendritik $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ filminin farklı büyütme oranlarında alınan AFM görüntüleri Şekil 6.32’de gösterilmektedir. Şekil 6.32a’da gösterildiği gibi, gövde ve onun yan dallarındaki açı yaklaşık $60,0^\circ$ ’dir. Ayrıca bu dendrit yapıların gövde ve yan dalları yaklaşık 75-150 nm arasındaki boyutlara sahip nanopartiküllerden oluşmaktadır (Şekil 6.32b).



Şekil 6.32. Dendrit yapıdaki $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ ince filmlerinin (a) 5x5 μm ve (b) 1x1 μm boyutlardaki AFM görüntüleri

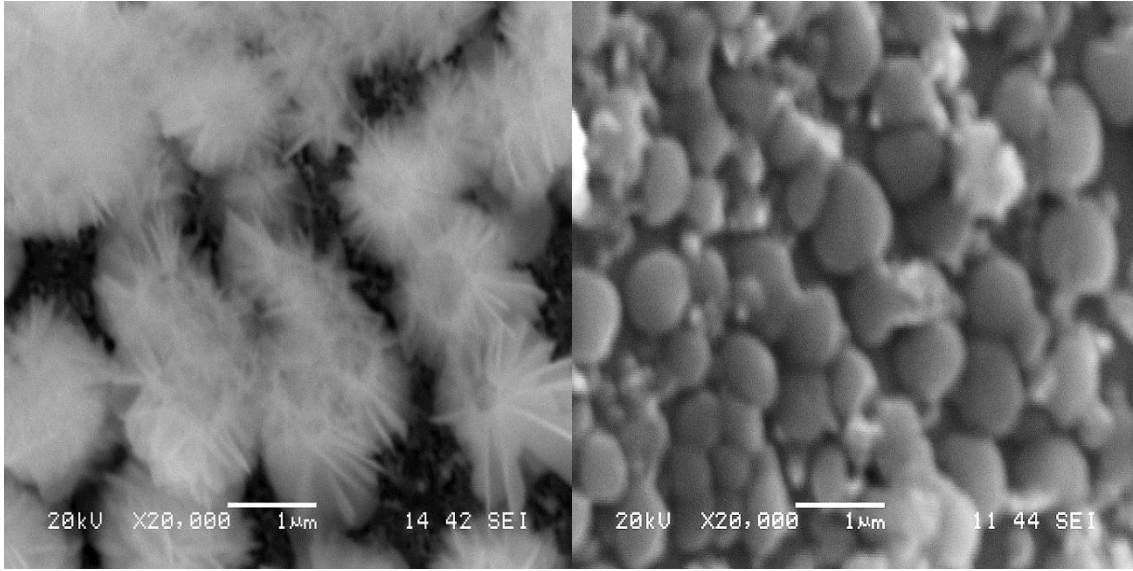
Depozisyon potansiyeli -400 mV'tan -500 mV'a arttırıldığında, Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$ iyonları ara yüzdeki Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$ iyonlarının yüzeye taşınmasından daha hızlı indirgenecektir. Bu da hızlı bir büyüme (dendritler gibi) olmasına sebep olacaktır. Depozisyon potansiyeline bağlı dendritik SnTe, PbTe, ve Zn filmlerinin elektrokimyasal sentezlerinde benzer özellikler literatürde mevcuttur [100, 152, 153].

Surfaktan etkisini incelemek için, katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB'nin varlığında Au(111) elektrotu üzerinde elektrodepozisyonlar yapıldı. Farklı CTAB konsantrasyonlarında (4, 5 ve 6) hazırlanan $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,7$) filminin SEM görüntüleri Şekil 6.33'de verilmektedir. Görüldüğü gibi CTAB ortamında elde edilen filmler, CTAB yokluğunda alınan filmlerden tamamen farklıdır. Ayrıca artan CTAB konsantrasyonuna paralel olarak partikül boyutu küçülmektedir. CTAB konsantrasyonu 3 mM olduğunda, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ filminin partikül boyutu yaklaşık 100 nm'ye kadar inmektedir (Şekil 6.33c).



Şekil 6.33. (a) 4 (b) 5 ve (c) 6 nolu çözeltilerinden depozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmlerinin SEM görüntüleri

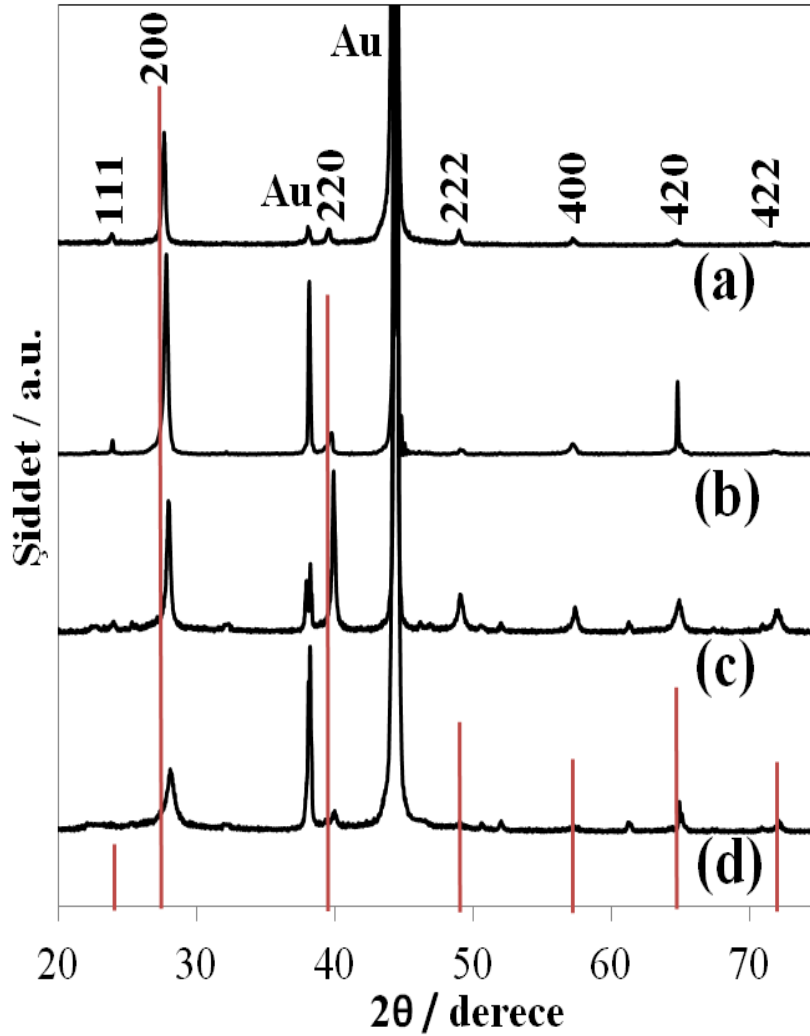
Bu durum elektrodepozisyon esnasında Au(111) elektrotu üzerine surfaktanın adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Yüzeğe adsorplanan surfaktan (CTA^+) elektroaktif türleri (Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$) arasında elektrostatik olarak iteceğinden dolayı depozisyonu yavaşlatacaktır. Bu da, küçük boyutta kristallerin oluşmasına neden olur. CTAB varlığında Zn-TiO₂ ve Zn filmlerinin elektrodepozisyonunda benzer sonuçlar alınmıştır [154, 155].



Şekil 6.34. (a) SDS ve (b) PVP varlığında elektrodepozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmlerinin SEM görüntüleri

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ alaşımının Au elektrotu üzerindeki katyonik bir yüzey aktif madde olarak kullanılan CTAB etkisinin yanı sıra anyonik bir yüzey aktif maddesi olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ve polimerik bir surfaktant olan poli vinil prolidonun (PVP) etkileri de incelendi. SDS ve PVP ortamında depozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 'nin SEM görüntüleri Şekil 6.34'te gösterilmektedir. Ancak CTAB ortamında elde edilen filmler, SDS ve PVP ortamlarında elde edilenlere göre çok daha küçük ve daha homojen yapıda oldukları için sentezde CTAB tercih edilmiştir.

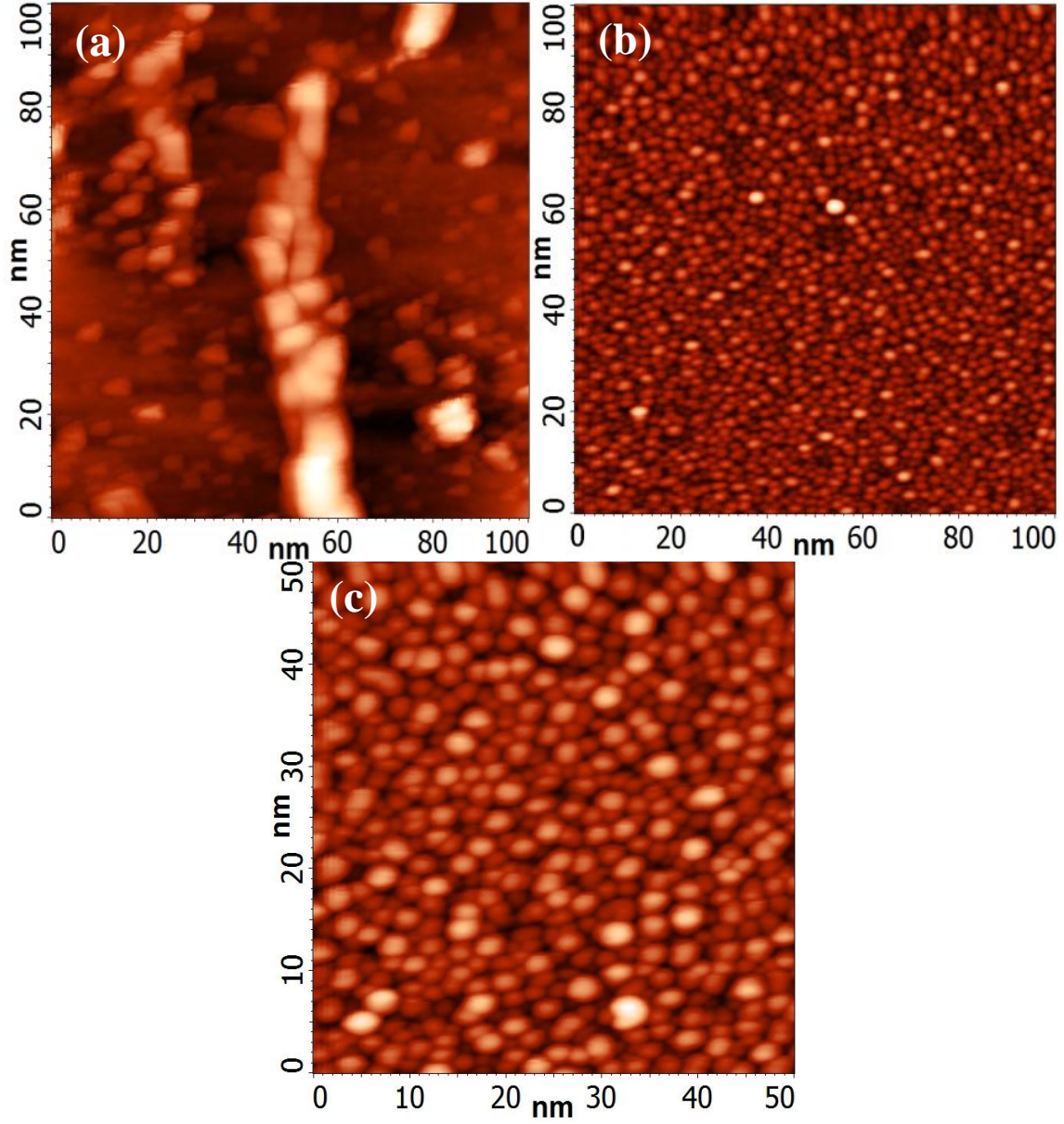
1, 2, 3 ve 6 numaralı çözeltilerden Au substratı üzerine elektrodepozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ filmlerinin kristal yapıları XRD ile incelenmiştir (Şekil 6.35). Şekildeki tüm kırınım pikleri $PbTe$ 'ye aittir (JCPDS 38-1435). Saf $PbTe$ 'ye kıyasla, CTAB yokluğunda depozit edilen filmlerin tüm pikleri daha büyük açılara kaymıştır (Şekil 6.35a-c). Bu durum kalayın $PbTe$ kristal yapısının içerisine girdiğini gösterir. Keskin ve dar pikler ise filmlerin iyi kristallendiğini göstermektedir. Bununla birlikte CTAB varlığında depozit edilen filmin (200) düzlemine ait kırınım piki daha geniş ve daha zayıf görünmektedir (Şekil 6.35d). Söz konusu bu durum CTAB'nin varlığında filmlerin partikül boyutunun küçüldüğünün bir göstergesidir. Benzer sonuçlar CTAB varlığında Cu_2O filmlerinin elektrodepozisyonunda da alınmıştır [156].



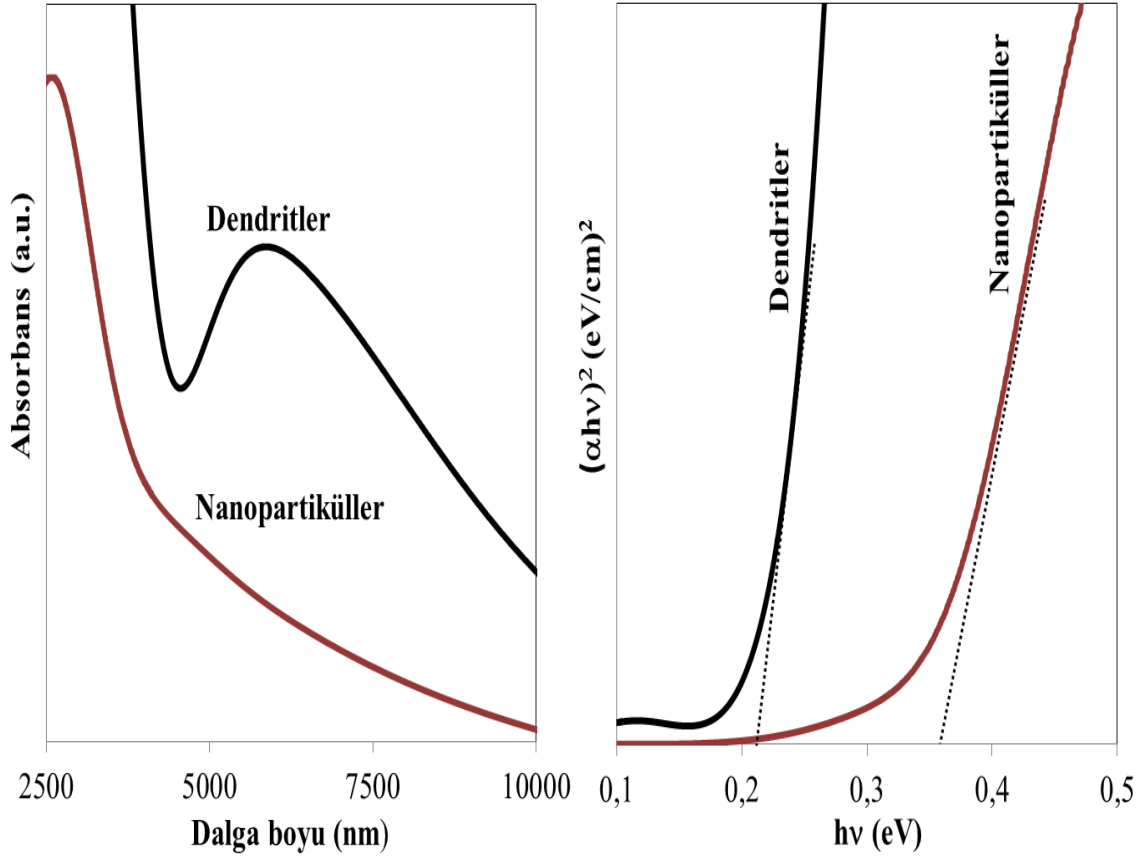
Şekil 6.35. (a) 1 (b) 2, (c) 3 ve (d) 6 nolu çözeltilerinden 30 dakikalık sürelerde -500 mV'ta depozit edilen $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmlerinin XRD spektrumları

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ filmlerinin büyüme davranışını incelemek için, CTAB yokluğunda ve CTAB varlığında 30 saniyede -500 mV'ta elektrodepozisyonlar yapılmıştır. Depozisyon sonrasında elde edilen ince filmlerin AFM görüntüleri Şekil 6.36'da görülmektedir. CTAB yokluğunda Au(111) elektrotu üzerinde bir dendrit başlangıcı meydana gelmiştir (Şekil 6.36a). Dendrit kristallerinin büyüme mekanizması difüzyon sınırlı agregasyon (DLA) modeli ile açıklanabilir [157]. Nitekim şekil incelendiğinde bir kristalin nanopartiküllerden ibaret olduğu görülür. Buna karşılık CTAB varlığında ise film yüzeyi çapı 5 nm'den daha az nanopartiküllerle kaplanmıştır (Şekil 6.36b ve c). Bu durum ise,

CTAB'nin çekirdek büyümesini engellediğini ve böylece çok sayıda çekirdek oluşumunun sağlandığını göstermektedir.



Şekil 6.36. (a) 3, (b) ve (c) 6 nolu çözeltilerden 30 saniyede -500 mV'ta depozit edilen $Pb_{0,3}Sn_{0,7}Te$ ince filmlerinin AFM görüntüleri



Şekil 6.37. Pb_{0,3}Sn_{0,7}Te ince filmlerinin (a) FT-IRspektrumları ve (b) $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı hv grafiği

CTAB yoluğunda ve CTAB varlığında 30 saniyede -500 mV'ta Au substratı üzerinde depozit edilen Pb_{1-x}Sn_xTe (x = 0,7) filmlerinin FT-IR absorpsiyon spektrumları Şekil 6.37a'da gösterilmektedir. Görüldüğü gibi nanopartiküllerinin absorpsiyon bandınının, dendritlerin filmlerinin absorpsiyon bandından daha düşük dalga boylarına kaymıştır. $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye karşı verdiği grafikte ise Şekil 6.37b'de verilmektedir. Bant aralığı enerjisi, enerji eksenine grafiğin lineer kısmının ekstrapolasyonu ile hesaplanmıştır. Dendritik ve nanoyapılı ince filmlerin bant aralığı enerjileri sırasıyla 0,21 ve 0,35 eV olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi kuantum alan etkisi sonucu olarak nanopartiküllerin bant aralığı enerjisi maviye kaymıştır. Benzer maviye kaymalar koloidal yolla elde edilen Pb_{1-x}Sn_xTe nanokristallerde de gözlenmiştir [125].

Özetle bu çalışmada oda sıcaklığında altın substratlar üzerinde CTAB yokluğunda ve CTAB varlığında Pb_{1-x}Sn_xTe ince filmlerinin elektrodepozisyonu ilk kez

gerçekleştirilmiştir. Morfolojik incelemelere göre CTAB konsantrasyonu 0,0 mM'dan 3,0 mM'a arttırıldığında filmlerin dendritlerden nanopartiküllere dönüştüğünü ortaya koymuştur. Optik absorpsiyon çalışmaları kısa sürede depozit edilen nanopartiküllerin daha büyük bant aralığı enerjisine sahip olduklarını göstermiştir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Birçok element, bileşik ya da alaşım termoelektrik özellik gösterebilir. Ancak, bunların içerisinde yarıiletkenler kadar yüksek termoelektrik performans gösteren başka bir materyal türü yoktur. Yarıiletkenler içerisinde de bizmut, antimon ve kurşun tabanlı materyallerin gösterdikleri termoelektrik performans diğerlerinden çok daha iyidir. Öte yandan mikrometre ya da nanometre gibi küçük boyutlardaki termoelektrik materyallerdeki ısı transferi milimetre gibi büyük boyutlardaki materyallere göre daha hızlı gerçekleşir. Örneğin, ince film halindeki bir termoelektrik materyalin soğutma gücü yığın haldeki başka bir materyale göre onbinlerce kat daha iyidir.

İnce film ya da nano boyuttaki termoelektrik materyaller moleküler demet epitaksi, kimyasal buhar depozisyonu ve hidrotermal sentez gibi yüksek sıcaklık ve vakum gerektiren yöntemlerle elde edilmektedir. Oysa söz konusu materyaller, yüksek vakum ve sıcaklık gerektirmeyen ve oldukça ekonomik olan elektrokimyasal yöntemlerle de elde edilebilir.

Söz konusu tez kapsamında, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ve $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ şeklindeki termoelektrik ince filmlerin altın sustratlar üzerinde uygulaması kolay ve ekonomik olan elektrodepozisyon yöntemiyle sentezleri ve karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Tezin ilk aşamasında $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmleri elektrokimyasal olarak sentezlendi. Sentez şartları dönüşümlü voltmetri çalışmalarıyla belirlendi. Her iki film de hem UPD hem de OPD şartlarında elektrodepozisyon yoluyla ilk kez elde edildi. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ince filmleri, bizmutun OPD'sinin ve antimonun ise UPD'sinin gerçekleştiği bir potansiyelde (-100 mV) depozit edildi. EDS analiziyle, filmdeki bizmut miktarının çözeltideki Bi^{3+} 'nin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak

değiştirdiği tespit edildi. Böylece bizmutça zengin iki ayrı kompozisyonda film elde edilmiş oldu ($\text{Bi}_{0,92}\text{Sb}_{0,08}$ ve $\text{Bi}_{0,80}\text{Sb}_{0,20}$). Bilindiği üzere $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alaşımının yaklaşık 100 K'de termoelektrik soğutucular için en iyi n-tipi termoelektrik materyal olarak çalıştığı kompozisyon alaşımındaki antimon miktarının 0,04 ile 0,22 olduğu aralıktır. XRD analizine göre, $\text{Bi}_{0,80}\text{Sb}_{0,20}$ ince filminin kırınım piklerinin daha büyük derecelere kaydığı ve bunun da söz konusu yapıya antimonun açıkça girdiğinin bir delili olduğu ortaya kondu. SEM ile yapılan karakterizasyonla ise filmdeki bizmut oranı arttıkça morfolojinin çubuğumsu yapıdan dentritik bir yapıya dönüştüğü tespit edildi. Bu durum da söz konusu film yapısına açıkça antimonun girdiğinin başka bir göstergesidir. Bu çalışmanın bir devamı olarak $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmleri ise yine iki ayrı kompozisyonda altın substratlar üzerinde hem OPD hem de UPD şartlarında elektrodepozisyon yoluyla ilk kez sentezlendi. $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ ince filmi, filmi oluşturan her üç elementin UPD'lerinin gerçekleştiği bir potansiyelde (-100 mV) elde edilirken $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ince filmi ise bizmut ve tellürün UPD'lerinin ve antimonun ise OPD'sinin gerçekleştiği bir potansiyelde (-220 mV) depozit edildi. Böylece çözelti kompozisyonu değiştirilmeden sadece depozisyon potansiyeli değiştirilerek iki farklı $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ince filmi elde edilmiş oldu. Bilindiği üzere $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ ısıtıldığında anormal karakteristik özellikler ve tersinmez davranışlar gösterirken $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ise oda sıcaklığında en iyi termoelektrik materyallerden biridir. Elde edilen filmlerin XRD analizleriyle de kristal yapıları ayrıca doğrulanmıştır. Yapılan SEM incelemelerine göre $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ filmleri başlangıçta iki boyutlu devamında ise üç boyutlu bir büyüme göstermektedirler. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ince filmleri ise baştan sona üç boyutlu bir büyüme göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, söz konusu filmlerin sırasıyla UPD ve OPD şartlarında depozit olduklarını göstermektedir.

Tezin ikinci aşamasında ise $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ ince filmleri elektrokimyasal yolla ilk kez altın substratlar üzerinde sentezlendi. Sentez şartları dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlendi. Sentez aşamasında farklı antimon miktarlarına sahip filmler hazırlandı ($x = 0,0$, $x = 0,02$, $x = 0,1$ ve $x = 0,2$). Depozisyon, filmi oluşturan bütün elementlerin OPD şartlarına uygun olan bir potansiyelde (-210 mV) gerçekleştirildi. Buna göre sadece depozisyon çözeltilerindeki Sb^{3+} konsantrasyonu değiştirilerek farklı kompozisyonlarda filmler elde edildi. Bilindiği üzere Bi_2Se_3 'ün Sb ile

katkılanması halinde termoelektrik performansı artmaktadır. Elde edilen filmlerin alaşım halinde olduğu XRD analizi ile ortaya kondu. Morfolojik analiz neticesinde filmin büyüme mekanizması tespit edilirken değişen antimon miktarına göre de partikül boyutunun küçüldüğü belirlendi. Böylece yapıya antimonun girdiği ya da yapının bir alaşım olduğu ortaya kondu. Absorpsiyon analiziyle de katkı miktarının (Sb) artmasıyla filmlerin bant aralığı enerjilerinin 0,24 eV'tan 0,38 eV'a kaydığı tespit edildi. Bu da böyle bir materyalin aynı zamanda değiştirilebilen bant aralığı enerjisine sahip olduğunu ya da bu materyalin farklı dalga boylarında absorpsiyon yapabileceğini gösterir.

Tezin üçüncü ve son aşamasında ise $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ince filmleri elektrokimyasal yolla ilk kez altın substratlar üzerinde sentezlendi. Bilindiği üzere, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alaşımları hem termoelektrik hem de kızılötesi optoelektronik materyaller olarak bilinmektedir. Söz konusu ince filmlerin sentez şartları dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlendi. Farklı kompozisyondaki ince filmlerin tamamı her üç elementin de OPD şartlarına uygun bir potansiyelde (-500 mV) depozit edildi. Filmdeki Sn oranı, çözeltideki Sn^{2+} konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştirildi. Yapılan morfolojik incelemeler (SEM ve AFM) farklı kompozisyonlarda elde edilen filmlerin birbirine bağlı nanopartiküllerden oluşmuş üç boyutlu dentritlerden (3D nanoyapılar) ibaret olduğunu gösterdi. Bu durumun tamamen uygulanan potansiyelden kaynaklandığı açıktır. Buna göre -500 mV gibi oldukça negatif bir potansiyele gidildiğinde Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$ iyonları, onların ara yüze transfer hızlarından daha hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde indirgenirler. Bu durumda elektrot yüzeyinde oluşacak partiküllerin büyümesini Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$ iyonlarının transfer hızları belirler ve sonuç itibarıyla dentritik yapılar oluşur. Filmdeki kalay oranının artmasıyla da dentritlerin küçüldüğü ve bunun da film yapısına kalayın girdiğinin açık bir delili olduğu ortaya kondu. Öte yandan söz konusu depozisyon potansiyelinde yapılacak depozisyonlar için kullanılacak çözeltilere katyonik bir surfaktan olan CTAB katıldığında ise elde edilen filmlerin tek tek dağılmış nanopartiküllerden ibaret oldukları tespit edildi. Bu durum ise elektrodpozisyon esnasında surfaktanın elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki surfaktan (CTA^+), yüzeye transfer olan elektroaktif türleri (Pb^{2+} , Sn^{2+} ve $HTeO_2^+$) elektrostatik olarak iter ve neticede yüzeye türler kontrollü bir şekilde

gelirler ya da dentrit gibi hiyerarşik bir büyüme engellenir. Yapılan XRD analizine göre filmdeki kalay miktarı arttıkça kırınım pikleri daha büyük dereceler kaymış olup bu da film yapısına kalayın girdiğinin açık bir göstergesidir. Öte yandan CTAB varlığında elde edilen XRD spektrumunda elde edilen geniş pikler ise söz konusu filmin nanopartiküllerden ibaret olduğunu göstermektedir. CTAB yokluğunda ve varlığında alınan absorpsiyon ölçümlerine göre elde edilen filmlerin sırasıyla bant aralığı enerjileri 0,21 eV ve 0,35 eV olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre farklı kompozisyonlarda ikili ya da üçlü alaşımlar halindeki termoelektrik ince filmlerin elektrokimyasal sentezinin gerçekleştirilebilmesi için iki ana parametre değiştirilmelidir: Depozisyon potansiyeli ve depozisyon çözeltisindeki türlerin konsantrasyonları. Öte yandan filmi oluşturan partiküllerin boyutlarının nano düzeye indirgenmesi için ise surfaktan gibi düzenleyiciler depozisyon ortamına ilave edilebilir.

Söz konusu elektrokimyasal yöntem ile başka termoelektrik ince filmler de oldukça kolay ve ekonomik olarak sentezlenebilirler. Bu durum ısı enerjisini elektrik enerjisine çeviren termoelektrik materyallerin aynı zamanda daha avantajlı bir yoldan üretimi için oldukça önemlidir.

Artan enerji ihtiyacı ve bu yüzden alternatif enerji kaynaklarına yönelme eğilimi hem dünya hem de ülkemizin en önemli meselelerinden biridir. Üniversiteler olarak bu eğilime yönelik bu tür çalışmaların artmasıyla bu alanda bilgi ve beceri birikim ve paylaşımı sağlanabilir. Nitekim söz konusu tez kapsamında elde edilen sonuçlar üç ayrı uluslararası dergide yayınlanarak gerekli paylaşım yapılmıştır [158-160].

KAYNAKLAR

- [1] LI, X. H., ZHOU, B., PU, L., ZHU, J. J., Electrodeposition of Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 derived alloy nanotube arrays. *Cryst. Growth Des.*, 8: 771, 2008.
- [2] OHTA, T., KAJIKAWA, T., KUMASHIRO, Y., Characteristics of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ -based thick-film thermoelectric elements for power generation. *Electr. Eng. Jpn.*, 110: 14, 1990.
- [3] HAVA, S., SEQUIERA, H. B., HUNSPERGER, R.G., Thermoelectric and thermal properties of GaAlAs Peltier-cooled laser diodes. *J. Appl. Phys.*, 58: 1727, 1985.
- [4] LOU, D.Y., Characterization of optical disks. *Appl. Opt.*, 21: 1602, 1982.
- [5] IOFFE, A., Semiconductors thermoelements and thermoelectric cooling. Infosearch, London, 1956.
- [6] FRARI, D.D., DILIBERTO, S., STEIN, N., BOULANGER, C., LECUIRE, J. M., Comparative study of the Sb_2Te_3 , and $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ films. *Thin Solid Films*, 483: 44, 2005.
- [7] MARTIN-GONZALEZ, M., SNYDER, G. J., PRIETO, A. L., GRONSKY, R., SANDS, T., STACY, A. M., Direct electrodeposition of highly dense 50 nm $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ nanowire arrays. *Nano Letters*, 3: p. 973-977, 2003.
- [8] ZHU, W., YANG, J. Y., GAO, X. H., BAO, S. Q., FAN, X. A., ZHANG, T. J., CUI, K., Effect of potential on bismuth telluride thin film growth by electrochemical atomic layer epitaxy. *Electrochim. Acta*, 50: 4041, 2005.
- [9] RIFFAT, S. M., MA, X., Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Appl. Thermal Eng.*, 23: 913-935, 2003.
- [10] CHUNG, M., MISKOVSKY, N. M., CUTLER, P. H., KUMAR, N., PATEL, V., Theoretical analysis of field emission enhanced semiconductor thermoelectric cooler. *Solid-State Electron.*, 47: 745-1751, 2003.
- [11] BOYER, A., CISSE, E., Properties of thin film thermoelectric materials: application to sensors using the Seebeck effect. *Mater. Sci. Eng.*, B 13: 103, 1992.

- [12] VENKATASUBRAMANIAN, R., COLPITTS, T., WATKO, E., LAMWIK, M., EL-MASRY, N., MOCVD of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications. *J. Cryst. Growth*, 170: 817, 1997.
- [13] FOUCARAN, A., SACKDA, A., GIANI, A., DELANNOY, F. P., BOYER, A., Flash evaporated layers of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)(\text{N})$ and $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)(\text{P})$. *Mater. Sci. Eng., B* 52: 54, 1998.
- [14] GEORGE, J., PRADEEP, B., Preparation and properties of co-evaporated bismuth telluride [Bi_2Te_3] thin films. *Solid State Commun.*, 56: 1, 117, 1985.
- [15] HEINRICH, A., GRIESSMANN, H., BEHR, G., IVANENKO, K., SCHUMANN, J., VINZELBERG, H., Thermoelectric properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ single crystals and polycrystalline $\beta\text{-FeSi}_{2+x}$ thin films. *Thin Solid Films*, 381: 287-295, 2001.
- [16] BİÇER, M., AYDIN, A. O., ŞİŞMAN İ., Electrochemical synthesis of CdS nanowires by underpotential deposition in anodic alumina membrane templates. *Electrochim. Acta*, 55: 3749-3755, 2010.
- [17] ŞİŞMAN İ., DEMİR Ü., Electrochemical growth and characterization of size-quantized CdTe thin films grown by underpotential deposition. *J. Electroanal. Chem.*, 651: 222-227, 2011.
- [18] ARPACIK, M., BİÇER, M., ŞİŞMAN İ., Influence of Microstructure on the Electrochemical Performance of Sn-Sb-Cu Nanostructures as Anode Materials for Lithium-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 160 (11): A2251-A2257, 2013.
- [19] LAGOWSKI, J. J., *Chemistry - Foundations and Applications*. Thomson Gale, p.78, USA, 2004.
- [20] PIPREK, J., *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Academic Press, USA, 2003.
- [21] ZEREN, A., *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, sf. 26-29, İstanbul, 1999.
- [22] ŞİŞMAN, İ., CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-Vıs Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [23] GERISCHER, H., Principles of Electrochemistry, in: P. J. GELLINGS, H.J.M. BOUWMEESTER, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press Inc., USA, 1997.

- [24] FOX, M., Optical Properties of Solids. Oxford University Press, Newyork, 305, 2001.
- [25] BİLGİN V., ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi , Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskisehir, 165, 2003.
- [26] YANG C. C., JIANG Q., Size effect on the bandgap of II–VI semiconductor nanocrystals. Mater. Sci. Eng. B, 131: 191–194, 2006.
- [27] BRUS, L. E., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. J. Phys. Chem., 90: 255, 1986.
- [28] COHEN, M. L., CHOU, M. Y. AND KNIGHT, W. D., Physics of metal clusters. J. Phys. Chem., 91: 3141, 1987.
- [29] ALIVISATOS, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. Science, 271: 933, 1996.
- [30] ALIVISATOS, A. P., HARRIS, A. L., LEVINOS, N. J., STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E., Electronic states of semiconductor clusters: homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum. J. Chem. Phys., 89: 4001, 1988.
- [31] VINING, C. B., Semiconductors are cool. Nature, Macmillan Magazines Ltd., Vol. 413, pp. 557-558, 2001.
- [32] VENKATASUBRAMANIAN, R., SIIVOLA, E., COLPITTS, T., O'QUINN, B., Thin-film thermoelectric devices with high roomtemperature figures of merit. Nature, 413: 597–602, 2001.
- [33] PURCELL, E. M., Electricity and Magnetism - Berkeley Physics Course. 2nd edition, vol. 2. New York: McGraw-Hill Book Company, p. 170. 1985.
- [34] SEEBECK, T. J., Ueber den magnetismus der galvenische kette. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 289, 1821.
- [35] PELTIER, J. C. A., Nouvelles experiences sur la caloricite des courants electrique. Ann. Chem. Phys., 56: 101, 1834.
- [36] MACDONALD, D. K. C., Thermoelectricity: an Introduction to the Principles. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- [37] THOMSON, W., On a mechanical theory of thermo-electric currents. Philos. Mag., 3: 529, 1852.

- [38] ALTENKIRCH, E., Electrothermische Kalteerzeugung und Reversible Electriche Heizung. Physikalische Zeitschrift, 12: 920, 1911.
- [39] GRONDAHL, L. O., and GEIGER, P. H., Trans. Amer. Inst. Elect. Engrs., vol. 46, p. 357, 1927.
- [40] SOMMERFELD, A., Z. Phys., vol. 47, p. 1, 1928.
- [41] IRELAND, J.R., Transport Characteristics of Novel Degenerate Semiconductor Materials - Chalcogenide Based Thermoelectric Systems and Cadmium Oxide Based Thin Film Transparent Conducting Oxide Systems. Doktora Tezi, Northwestern University, 2004.
- [42] <http://www.mpoweruk.com/semiconductors.htm>, Erişim Tarihi: 17.9.2013.
- [43] <http://webcache.googleusercontent.com>, Erişim Tarihi: 17.9.2013.
- [44] BULUT, H., Termoelektrik soğutma sistemleri, Soğutma Dünyası, 31: 9-16, 2005.
- [45] YAVUZ A. H., AHISKA, R., HAKÇİM M., Bulanık mantık kontrollü termoelektrik beyin soğutucusu. ELECO'2006, Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği sempozyumu, B8-07, Bursa, 2006.
- [46] SNYDER, G. J., and TOBERER, E. S., Complex thermoelectric materials. Nat. Mater., 7, 105, 2008.
- [47] ZHAO, X. B., Jİ, X. H., ZHANG Y. H., ZHU T. J., TU, J. P., ZHANG X. B., Bismuth telluride nanotubes and effect on thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. Appl. Phys. Letter., 86: 062111, 2005.
- [48] LI, L., YANG, Y. W., HUANG, X. H., Lİ, G. H., ANG, R., ZHANG, L. D., Fabrication and electronic transport properties on Bi nanotubes arrays. Appl. Phys. Letter., 88: 103119, 2006.
- [49] MAHAN, G. D., Thermoionic refrigeration. Solid State Phys., 51, 81, 1998.
- [50] PRIETO, A. L., Electrodeposition of nanostructured thermoelectric materials. Doctor of philosophy in chemistry, University of California, 2001.
- [51] WRIGHT, D. A., Thermoelectric properties of bismuth telluride and its alloys. Nature, 181: 834, 1958.
- [52] ETTENBERG, M. H., JESSER, W. A., ROSI, F. D., Proceedings 15th Int. Conf. on Thermoelectrics, in: T. Caillat, (Ed.), IEEE, Piscataway, pp. 52-56, NJ, 1996.

- [53] POLVANI, D. A., MENG, J. F., CHANDRASHEKAR, N. V., SHARP, J., BADDING, J. V., Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p-type $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$. *Chem. Mater.*, 13: 2068-2071, 2001.
- [54] XIAO, F., Electrodeposition of Nanoengineered Thermoelectric Materials. PhD, University of California, Chemical and Environmental Engineering, p. 8, 2007.
- [55] LIN, Y. M., DRESSELHAUSE, M. S., Thermoelectric properties of superlattice nanowires. *Phys. Rev. B*, 68(7): 075304-1 to 075304-14, 2003.
- [56] GUDIENSEN, M. S., LAUHON, L. J., WANG, J., SMITH, D. C., LIBER C. M., Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, 417(6872): 617, 2002.
- [57] HEREMANS, J., THRUSH, C. M., DRESSELHAUSE, M. S., Bismuth nanowire arrays: synthesis and galvanomagnetic properties. *Phys. Rev. B*, 61(4): 2921, 2000.
- [58] MARTIN-GONZALEZ, M.; PRIETO, A. L.; GRONSKY, R.; SANDS, T.; STACY, A., High Density 40 nm Diameter Sb Rich $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ Nanowire Arrays. *Adv. Mater.*, 15: 1003, 2003.
- [59] DRESSELHAUSE, M. S., LIN, Y. M., DRESSELHAUSE, G., IEEE 18th International Conference on Thermoelectrics, 92-99, 1999.
- [60] CAYLOR, J.C., COONLEY, K., STUART, J., COLPĠTT, T., VENKATASUBRAMANĠAN, R, Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity. *Appl. Phys. Lett.*, 87(2): 023105, 2005.
- [61] PEJOVA B., GROZDANOV, I., Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide: *Mater. Chem. Phys.*, 99: 39-49, 2006.
- [62] SALES, B. C., MANDRUS, D., KEPPE, V., THOMPSON, J. R., Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses, *Phys. Rev. B*, 56(23): 15081, 1997.
- [63] DUGHAGSH, Z. H., Lead telluride as thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Phys. B*, 322: 205-223, 2002.
- [64] MAHAN, G., SALES, B., and SHARP, J., Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem. *Physics Today*, 42-47, 1997.
- [65] REIMANN, S. M., MANNIEN, M., Electronic structure of quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 74(4): 1283, 2002.

- [66] DURMUŞOĞLU, E.G., Kuantum nokta. Türk Mühendisler ve Mimarlar Odası Birliği Metalurji Mühendisler Odası, pp. 31-34, 2012.
- [67] MIYAZAKI, Y., KAJITANI, T., Preparation of Bi_2Te_3 films by electrodeposition. *J. Cryst. Growth*, 229: 542-546, 2001.
- [68] PURKAYASTHA, A., LUPA, F., KIM, S., BORCA-TASCIUC, T., RAMANATH, G., Low-Temperature, Template-Free Synthesis of Single-Crystal Bismuth Telluride Nanorods. *Adv. Mater.*, 18: 496, 2006.
- [69] JACKSON, A., BERLOUIS, L. E. A., and ROCABOIS, P., Layer-by-layer electrodeposition of cadmium telluride onto silicon. *J. Cryst. Growth*, 159: 200, 1996.
- [70] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., Elektroanalitik Kimya, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ, Bilim Yayıncılık, 563-673, Ankara, 1998.
- [71] WANG, J., Analytical Electrochemistry, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [72] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, 4.Baskı, 558, Ankara, 2003.
- [73] ERDOĞAN, İ. Y., İkili ve Üçlü Bileşik Yarıiletken Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 ve $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ Nanofilmlerinin Upd Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2009.
- [74] WEINBERG, N. L., Simplified construction of electrochemical cells. *J. Chem. Educ.*, 49: 120, 1972.
- [75] CLAVIER, J., FAURE, R., GUINET, G., DURAND, R., Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. *J. Electroanal. Chem.*, 107: 205, 1980.
- [76] RILEY, T., TOMLINSON, C., Principles of Electroanalytical Methods, in: A. M. JAMES, (Ed.), Wiley, London, 1987.
- [77] KARDAĞ, G., Elektrokimyasal Metotlar. Ders Notu. ÇÜ, Balcalı- Adana, 2004.
- [78] KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W., R., Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 60: 702, 1983.
- [79] IZUTSU, K., Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Wiley, pp.143-161, Weinheim, 2002.

- [80] ALANYALIOĞLU, M., S, Se ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrodepozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [81] MAKI, A. H., GESKE, D. H., Electron-spin resonance of electrochemically generated free radicals-isomeric dinitrobenzene mononegative ions. *J. Chem. Phys.*, 33: 825. 1960.
- [82] PIETTE, L. H., ADAMS, R. N., Ludwig, P. Electron paramagnetic resonance of aromatic and aliphatic nitro anions in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 4212. 1962.
- [83] HARRISON, J. A., THIRSK, H. R., *Electroanalytical Chemistry*, in: A. J. Bard, (Ed.), Marcel Dekker, 5, 67, New York, 1977.
- [84] KOLB, D. M., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. in: H. GERISCHER, C. W. TOBIAS, (Eds.), Wiley, p. 125, New York, 1978.
- [85] LORENZ, W. J., STAIKOV, G., 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization: an atomistic view by in situ STM. *Surface Sci.*, 335: 32, 1995.
- [86] CHEON, J., ZINK, J. I., Gas phase photochemical synthesis of II/VI metal sulfide films and in situ luminescence spectroscopic identification of photofragments. *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 3838, 1997.
- [87] NOZIK A. J., MICIC O. I., Colloidal quantum dots III-V semiconductors, *MRS Bull*, 23: 24-30, 1998.
- [88] LI, C., YAMAI, I., MURASE, Y., KATO, E., Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72: 1479–1480, 1989.
- [89] NIELSEN, A. E., *Kinetics of Precipitation*. Pergamon Press, London, 1964.
- [90] WALTON, A. G., *The Formation and Properties of Precipitates*. Robert Krieger Publishing Company, Huntington, 1979.
- [91] AHONEN, M., PESSA, M., SUNTLA, T., A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method. *Thin Solid Films*, 65: 301, 1980.
- [92] OSAKA, T., INOUNE, N., HOMMA, T., Nucleation of islands in GaAs molecular beam epitaxy studied by in-situ scanning electron microscopy, *J. Cryst. Growth*, 150: 107, 1995.

- [93] PANICKER, M. P. R., KNASTER, M., KRÖGER, F. A., Cathodik deposition of CdTe from aqueous electrolytes. *J. Electrochem.Soc.*, 125: 566, 1978.
- [94] GOBRECHT, H., LIESS, H. D., TAUSEND, A., Electrochemische abscheidung von metallseleniden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67: 930, 1963.
- [95] HODES, G., MANASSEN, J., CAHEN, D., Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes. *Nature*, 261: 403, 1976.
- [96] TOMKIEWICZ M., LING, I., PARSONS, W. S., Morphology, properties and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells. *J. Electrochem. Soc.*, 129: 2016, 1982.
- [97] LOKHANDE, C.D., Pulse plated electrodeposition of CuInSe_2 films. *J. Electrochem. Soc.*, 134: 1727, 1987.
- [98] KÖSE, H., BİÇER, M., TÜTÜNOĞLU, Ç., AYDIN, A.O., ŞİŞMAN, İ., The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method. *Electrochim. Acta*, 54: 1680- 1686, 2009.
- [99] BİÇER, M., ŞİŞMAN, İ., Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 257: 2944–2949, 2011.
- [100] ŞİŞMAN, İ., ÖZ, H., Preparation of SnTe thin films on Au(1 1 1) by electrodeposition route. *Electrochim. Acta*, 56: 4889–4894, 2011.
- [101] ULLIK, F., *Ber. Acad. Wien*, 52, 115, 1865.
- [102] HODES, G., MANASSEN, J., CAHEN, D., Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes. *Nature*, 261: 403, 1976.
- [103] PANICKER, M. P. R., KNASTER, M., KRÖGER, F. A., Cathodik deposition of CdTe from aqueous electrolytes. *J. Electrochem.Soc.*, 125: 566, 1978.
- [104] GREGORY, B. W., STICKNEY, J. L., Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *J. Electroanal. Chem.*, 300: 543, 1991.
- [105] FLOWERS, B. H., WADE, T. L., GARVEY, J. W., LAY, M., HAPPEK, U., STICKNEY, J. L., Atomic layer epitaxy of CdTe using an automated electrochemical thin-layer flow deposition reactor. *J. Electroanal. Chem.*, 524: 273, 2002.

- [106] LINCOT, D., Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*, 487: 40–8, 2005.
- [107] JEFFREY, C. A., HARRINGTON, D. A., MORIN, S., In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au(1 1 1) surfaces. *Surf. Sci.*, 512: L367, 2002.
- [108] ZHU, W., YANG, J. Y., GAO, X. H., BAO, S. Q., FAN, X. A., Optimization of the formation of bismuth telluride thin film by using ECALE. *J. Electroanal. Chem.*, 585: 83–88, 2005.
- [109] WU, Q., SHANG, W. H., YAN, J. W., XIE, Z. X., and MAO, B. W., Metal Adlayer-Induced Relaxation of Au(111) Reconstruction under Electrochemical Control. *J. Phys. Chem. B*, 107: 4065-4069, 2003.
- [110] YANG, J.Y., ZHU, W., GAO, X.H., FAN, X.A., BAO, S.Q., DUAN, X.K., Electrochemical aspects of depositing Sb_2Te_3 compound on Au substrate by ECALE. *Electrochim. Acta*, 52: 3035–3039, 2007.
- [111] HAYDEN, B. E., and NANDHAKUMAR, I. S., In-Situ STM Study of Te UPD Layers on Low Index Planes of Gold. *J. Phys. Chem. B*, 101: 7751-7757, 1997.
- [112] SORENSON, T. A., VARAZO, K., SUGGS, D. W., STICKNEY, J. L., Formation of and phase transitions in electrodeposited tellurium atomic layers on Au(1 1 1). *Surf. Sci.*, 470: 197, 2001.
- [113] ZHU, W., YANG, J. Y., ZHOU, BAO, S. Q., FAN, X. A., DUAN, X. K., Electrochemical characterization of the underpotential deposition of tellurium on Au electrode. *Electrochim. Acta*, 52: 3660–3666, 2007.
- [114] BESSE, F., BOULANGER, C., and LECUIRE, J.M., Preparation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ films by electrodeposition. *J. Appl. Electrochem*, 30: 385-392, 2000.
- [115] MARTIN-GONZALEZ, M., PRIETO, A. L., KNOX, M. S. GRONSKY, R., SANDS, T., STACY, A. M., Electrodeposition of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Films and 200-nm Wire Arrays from a Nonaqueous Solvent. *Chem. Mater.*, 15: 1676-1681, 2003.
- [116] HUANG, Q., WANG, W., JIA, F. ZHANG, Z., Preparation of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ thermoelectric films by electrodeposition. *J. Univ. Sci. Technol. geeing*, 13: 3, 2006.
- [117] LISTER, T. E., STICKNEY, J. L., Atomic Level Studies of Selenium Electrodeposition on Gold(111) and Gold(110). *J. Phys. Chem.*, 100: 19568-19576, 1996.

- [118] SOLALIENDRES, M. O., MANZOLI, A., SALAZAR-BANDA, G. R., EGUILUZ, K. I. B., TANIMOTO, S. T., MACHADO, S. A. S., The processes involved in the Se electrodeposition and dissolution on Au electrode: the H₂Se formation. *J. Solid State Electr.*, 12: 679–686, 2008.
- [119] LI, J., WANG, B., LIU, F., LIU, J., JIA, M., LAI, Y., LI, J., LIU, Y., Structural and Optical Properties of Electrodeposited Bi_{2-x}Sb_xSe₃ Thin Films. *ECS Solid State Letters*, 1 (3): Q29-Q31, 2012.
- [120] BANGA, D. O., VAIDYANATHAN, R., XUEHAI, L., STICKNEY, J. L., COX, S., HAPPECK, U., Formation of PbTe nanofilms by electrochemical atomic layer deposition (ALD). *Electrochim. Acta*, 53: 6988–6994, 2008.
- [121] JING, F., HE, L., TONG, H., LIU, H., WANG, C., THE Determination of Lead in Tea Samples by UPD-SWASV Method on Gold Disk Electrode. *Anal. Lett.*, 35: 12, 2013–2021, 2002.
- [122] MAO, B.W, TANG, J., RANDLER, R., Clustering and Anisotrop in monolayer formation under potential control: Sn on Au(111). *Langmuir* 18: 5329, 2002.
- [123] QIAO, Z., SHANG, W., WANG, C., Fabrication of Sn–Se compounds on a gold electrode by electrochemical atomic layer epitaxy. *J. Electroanal. Chem.*, 576: 171-175, 2005.
- [124] NI, Y., ZHANG, Y., HONG, J., Potentiostatic Electrodeposition Route for Quick Synthesis of Featherlike PbTe Dendrites: Influencing Factors and Shape Evolution. *Cryst. Growth Des.*, 11: 2142–2148, 2011.
- [125] ARACHCHIGE, I. U., KANATZIDIS, M. G., Anomalous Band Gap Evolution from Band Inversion in Pb_{1-x}Sn_xTe Nanocrystals. *Nano Lett.*, 9: 4, 2009.
- [126] HAMELIN, A., Modern Aspects Electrochemistry. in: B. E. CONWAY, R. E. WHITE, J. O'M. BOCKRIS, Plenum, Vol. 16, p. 1, New York, 1985.
- [127] WOLL, C., CHIANG, S., WILSON, R. J. H., Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, 39: 11, 7988, 1989.
- [128] FLEGLER, S.L., HECKMAN, J.W., KLOMPARENS, K.L., Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction, Oxford Univ. Press, ISBN 0-19-510751-9, 1993.
- [129] BINNING, G., QUATE, C. F., GERBER, C., Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56: 930–933, 1986.

- [130] YAMASHITA, O., TOMIYOSHI, S., Effect of geometrical shape on magneto-Peltier and Ettingshausen cooling in Bi and $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ polycrystals. *J. Appl. Phys.*, 92: 3794, 2002.
- [131] GANESAN, P. G., DAMODARA DAS, V., Thickness and temperature effects on electrical resistivity of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ thin films. *Mater. Lett.*, 60: 2059, 2006.
- [132] NOLAS, G. S.; SHARP, J.; GOLDSMID, H. J. *Thermoelectrics: Basics principles and new materials de Velopments*; Springer: Berlin, 292, 2001.
- [133] PRIETO, A. L., MARTIN-GONZALEZ, M., KEYANI, J., GRONSKY, R.; SANDS, T., STACY; A. M., The Electrodeposition of High-Density, Ordered Arrays of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 2388, 2003.
- [134] LI, L., LI, G., ZHANG, Y., YANG, Y., ZHANG, L., Pulsed Electrodeposition of Large Area, Ordered $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowire Arrays from Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 108: 19380, 2004.
- [135] DEL FRARI, D., DILIBERTO, S., STEIN, N., BOULANGER, C., LECUIRE, J. M., Comparative study of the electrochemical preparation of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})\text{Te}_3$ films. *Thin Solid Films*, 483: 44, 2005.
- [136] LI, F. H.; HUANG, Q. H.; WANG, W., Investigations on the electrodeposition behaviors of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin film from nitric acid baths *Electrochim. Acta*, 54: 3745, 2009.
- [137] YOO, B., XIAO, F., BOZHILOV, K. N., HERMAN, J., RYAN, M. A., MYUNG, N. V., Electrodeposition of Thermoelectric Superlattice Nanowires, *Advanced Materials. Adv. Mater.*, 19: 296, 2007.
- [138] ŞIŞMAN, İ., ALANYALIOĞLU M., DEMİR Ü., Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films by an Electrochemical Co-deposition Method: Effects of pH on the Growth Mechanism and Structure. *J. Phys. Chem. C*, 111: 2670-2674, 2007.
- [139] MANN, O., PAN, G.B., FREYLAND, W., Nanoscale electrodeposition of metals and compound semiconductors from ionic liquids. *Electrochim. Acta*, 54: 2487–2490, 2009.
- [140] PATIL, N.S., SARGAR, A.M., MANE, S.R., BHOSALE P.N., Effect of Sb doping on thermoelectric properties of chemically deposited bismuth selenide films. *Mater. Chem. Phys.*, 115: 47–51, 2009.
- [141] CABRAL, M.F., PEDROSA, V.A., MACHADO, S.A.S., Deposition of selenium thin layers on gold surfaces from sulphuric acid media: studies using electrochemical quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry and AFM. *Electrochim. Acta*, 55: 1184, 2010.

- [142] YAN, J.W., WU, Q., SHANG, W.H., MAO, B.W., Electrodeposition of Sb on Au(100) at underpotentials: structural transition involving expansion of the substrate surface. *Electrochem. Commun.*, 6: 843, 2004.
- [143] ADACHI, A., KUDO, A., SAKATA, T., The Optical and Photoelectrochemical Properties of Electrodeposited CdS and SnS Thin Films. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68: 3283, 1995.
- [144] BOHANNAN, E.W., HUANG, L.Y., MILLER, F.S., SHUMSKY, M.G., SWITZER, J.A., In situ electrochemical quartz crystal microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of Cu/Cu₂O layered nanostructures. *Langmuir* 15: 813, 1999.
- [145] TAUC, J., MENTH, A., States In The Gap. *J. Non-Cryst. Solids*, 8/9: 569, 1972.
- [146] RAJESH, K.R., MENON, C.S., Electrical and optical properties of vacuum deposited MnPc thin films. *Eur. Phys. J. B*, 47: 171, 2005.
- [147] MISHRA, S.K., SATPATHY, S., JEPSEN, O., Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *J. Phys. Condens. Mat.*, 9: 461, 1997.
- [148] GILBERT, L.R., VAN PELT, B., WOOD, C., The thermal activation energy of crystalline Sb₂Se₃. *J. Phys. Chem. Solids*, 35: 1629, 1974.
- [149] LALONDE, A. D., MORAN, P. D., Synthesis and characterization of p type Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te thermoelectric power generation elements by mechanical alloying. *J. Electron. Mater.*, 39: 8–14, 2010.
- [150] FERREIRA, S. O., ABRAMOF, E., MOTISUKE, P., et al., Band crossing evidence in PbSnTe observed by optical transmission measurements. *Braz. J. Phys.*, 29: 771–774, 1999.
- [151] KIM, Y. G., KIM, J. Y., THAMBIDURAI, C., STICKNEY, J. L., Pb deposition on I-coated Au(111). UHV-EC and EC-STM studies. *Langmuir*, 23: 2539–2545, 2007.
- [152] LOPEZ, C.M., CHOĞ, K.S., Electrochemical synthesis of dendritic zinc films composed of systematically varying motif crystals. *Langmuir*, 22: 10625, 2006.
- [153] XIAO, F., YOO, B., RYAN, M.A., LEE, K.H., MYUNG, N.V., Electrodeposition of PbTe thin films from acidic nitrate baths. *Electrochim. Acta*, 52: 1101, 2006.

- [154] GOMES, A., PEREIRA, M. I. D., MENDONCA, M. H., COSTA, F. M., Zn-TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition. *J. Solid State Electr.*, 9: 190–196, 2005.
- [155] GOMES, A., PEREIRA, M. I. D., Pulsedelectrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochim. Acta*, 51: 1342–1350, 2006.
- [156] SUN, F., GUO, Y. P., SONG, W. B., ZHAO, J. Z., TANG, L. Q., WANG, Z. C., Morphological control of Cu₂O micro-nanostructure film by electrodeposition. *J. Cryst. Growth*, 304: 425–429, 2007.
- [157] WITTEN, T. A., SANDER, L. M., Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 47: 1400–1403, 1981.
- [158] BİÇER, M., KÖSE, H., ŞİŞMAN, İ., Selective Electrodeposition and Growth Mechanism of Thermoelectric Bismuth-Based Binary and Ternary Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, 114: 8256–8263, 2010.
- [159] ŞİŞMAN, İ., BİÇER, M., Structural, morphological and optical properties of Bi_{2-x}Sb_xSe₃ thin films grown by electrodeposition, *J. Alloy Compd.* 509: 1538–1543, 2011.
- [160] BİÇER, M., ŞİŞMAN, İ., Evolution of Pb_{1-x}Sn_xTe Thin Films from Dendrites to Nanoparticles on Gold Substrates by Electrodeposition. *Langmuir*, 28: 15736–15742, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Biçer, 30.06.1982' de Ankara' da doğdu. İlk, orta, ve lise eğitimini Ankara' da tamamladı. 2001 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 2005 yılında bölümü başarıyla bitirdi. 2006 yılı güz döneminde yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans döneminde 107T398 nolu TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev aldı. 2008 yılı güz döneminde doktora öğrenime başladı. Doktora süresince 111T136 nolu TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalıştı. Çalışmaları halen devam etmektedir.