

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN  
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Hilal KÖSE**

**Enstitü Ana Bilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**

**Haziran 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN  
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Hilal KÖSE**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 18/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**



**Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**  
**Jüri Başkanı**



**Prof. Dr. Hatem AKBULUT**  
**Üye**



**Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR**  
**Üye**

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmamın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen, her zaman desteği ve yardımlarıyla yol göstericimiz olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde, tez konusu tespitinde büyük katkı sağlayan ve yol gösteren Sayın Yrd. Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a,

Tez çalışmamın deneysel aşamasında büyük yardımları olan doktora öğrencisi Sayın Mustafa BİÇER'e,

Yüksek lisans dönemi boyunca bilgi ve tecrübeleriyle katkıları bulunan Kimya Bölümü Başkan Yardımcıları Sayın Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e; ayrıca bütün öğretim görevlisi ve araştırma görevlilerine,

Üretilen filmlerin karakterizasyonu için gerekli olan SEM, XRD ve EDS cihazlarının kullanımında bizlere destek sağlayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim görevlisi Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a,

Yüksek lisans dönemi boyunca 2210-Yurt içi Yüksek Lisans Burs Programı ile eğitimimi destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na,

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

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ELEKTROKİMYASAL PRENSİPLER.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Elektrokimyasal Sistemlerde Temel Donanım.....	5
2.2.1. Elektrokimyasal hücre.....	5
2.2.2. Elektrotlar.....	9
2.2.3. Potansiyostat.....	16
2.3. Elektrokimyasal Yöntemler.....	17
2.3.1. Voltametri.....	17
2.3.1.1. Voltametrizde uyarma sinyalleri.....	18
2.3.1.2. Akım-potansiyel eğrileri.....	18
2.3.1.3. Dönüşümlü voltametri.....	19
2.3.2. Elektroliz.....	21

## BÖLÜM 3.

YARIİLETKENLER.....	24
3.1. Giriş.....	24
3.2. Yarıiletken Maddelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	27
3.3. Termoelektrik Materyaller.....	29
3.3.1. Termoelektrik materyallerin yapısı.....	30
3.3.2. Verimlilik ölçümü.....	33
3.4. Yarıiletkenler ve Nanoteknoloji.....	35

## BÖLÜM 4.

BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ....	39
4.1. Giriş.....	39
4.2. Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Sentez Metotları.....	40
4.2.1. Kimyasal buhar depozisyonu.....	40
4.2.2. Moleküler ışın epitaksi.....	41
4.2.3. Atomik tabaka epitaksi.....	43
4.2.4. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi.....	43
4.2.5. Elektrokimyasal sentez tekniği.....	45
4.2.6. Kodedepozisyon tekniği.....	56

## BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	58
5.1. Materyaller.....	58
5.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller.....	58
5.1.2. Kullanılan reaktifler.....	59
5.2. Deneysel Kısım.....	61
5.3. İnce Filmlerinin Karakterizasyonu.....	62
5.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi.....	62
5.3.2. X-ışını kırınımı yöntemi.....	68
5.3.3. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi.....	73

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	74
6.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	74
6.1.1. Au(111) elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	74
6.1.2. Bizmutun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	75
6.1.3. Tellürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	77
6.1.4. Bi-Te sisteminin elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi...	78
6.1.5. Selenyumun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	80
6.1.6. Bi <sub>2</sub> Te <sub>3-y</sub> Se <sub>y</sub> sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi .....	86
6.2. Bi <sub>2</sub> Te <sub>3-y</sub> Se <sub>y</sub> İnce Filmlerinin Karakterizasyonu.....	88
6.2.1. İnce filmlerin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonu.....	89
6.2.2. İnce filmlerin morfolojisi.....	93

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	95
KAYNAKLAR .....	97
ÖZGEÇMİŞ .....	109

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Aktif konsantrasyon
A	: Amper
A	: Elektrot yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
A	: Çekirdekleşme hız sabiti
Å	: Angstrom
$\alpha$	: 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 ( $3 \times 10^8$ m/s)
C	: Konsantrasyon
CE	: Karşıt elektrot
CV	: Dönüşümlü voltometri
CRT	: Katot ışın tüpü
CVD	: Kimyasal Buhar Depozisyonu
d	: Atom Düzlemleri Arasındaki Uzaklık
d	: Yoğunluk (g/mL)
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
e	: Elektron yükü
E	: Enerji
$E_e$	: Dengedeki elektrot potansiyeli
$E^\circ$	: Standart elektrot potansiyeli

$E_p$	: Pik potansiyeli
$E_{pa}$	: Anodik pik potansiyeli
$E_{pc}$	: Katodik pik potansiyeli
$\eta$	: Aşırı potansiyel
$\Delta E$	: Potansiyel değişimi
$E_{M/M^{z+}}$	: Nernst denge potansiyeli
ECALE	: Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
F	: Faraday sabiti
g	: Gram
$\Delta G_c$	: Homojen çekirdek için aktivasyon enerjisi
$\Delta G_V$	: Faz oluşumundaki birim hacim başına serbest enerji değişimi
$\Delta G_{net}$	: Toplam serbest enerji
$\Delta G_{yığın}$	: Yığın halinde adsorplanmış atomların serbest enerjisi
$\Delta G_{yüzey}$	: Yüzey atomlarının serbest enerjisi
h	: Planck sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$ J.s)
hkl	: Miller indisleri
I	: Akım
$I_o$	: Lorenz numarası
$I_p$	: 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
kV	: Kilovolt
$\lambda$	: X-ışınının dalga boyu
M	: Molekül ağırlığı
M	: Metal
M	: Molarite
M	: SEM ile elde edilen görüntülerde sağlanabilecek büyütme



ml	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
M/ $\rho$	: Molekül ağırlığı/tabaka yoğunluğu
MBE	: Molekül ışın epitaksi
ML	: Tek tabaka
$\mu$ A	: Mikroamper
$\mu$ 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	: Aşırı potansiyel depozisyonu
Ox	: Yükseltgen madde
PVD	: Fiziksel buhar depozisyonu
$\Psi_{M-S}$	: Depozit-substrat arası çekim kuvveti
$\Psi_{M-M}$	: Depozit-depozit arası çekim kuvveti
P(E)	: Seviye yoğunluğu
$\rho$	: Elektriksel özdirenç
p	: Yoğunluk
$\pi$	: pi sayısı
$\rho$	: Tabaka yoğunluğu
Q	: Yük
Red	: İndirgen madde
$r_c$	: Kritik yarıçap
RHEED	: Yansımali yüksek enerji elektron kırınımı
s	: Saniye
S	: Substrat
SCE	: Doygun kalomel elektrot
SE	: İkincil (sekonder) elektronlar
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

SHE	: Standart hidrojen elektrot
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskopisi
$\sigma$	: Elektriksel iletkenlik
$\mu$	: Taşıyıcı hareketlilik
$\gamma$	: Molar yüzey serbest enerjisi
$\theta$	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
$\Omega$	: Elektriksel direnç (ohm)
t	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
Upd	: Potansiyel altı depozisyon
UHV	: Ultra yüksek vakum
ULSI	: Büyük ölçekli entegrasyon
V	: Potansiyel
v	: Tarama hızı
$\bar{V}$	: Molar hacim
W	: CRT ekranının genişliği
w	: Numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliği
XRD	: X-ışını kırınımı
Z	: Materyallerin termoelektrik özelliğini belirleyen katsayı
ZT	: Değer katsayısı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	İki elektrotlu bir elektroliz hücresi.....	6
Şekil 2.2.	a) Kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre, b) hücre standı.....	8
Şekil 2.3.	Standart hidrojen referans elektrot.....	10
Şekil 2.4.	Doygun kalomel elektrot.....	11
Şekil 2.5.	Bir gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	12
Şekil 2.6.	Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi.....	14
Şekil 2.7.	Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller.....	15
Şekil 2.8.	Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	16
Şekil 2.9.	Dönüşümlü voltamerede zamana bağlı potansiyel değişimi.....	18
Şekil 2.10.	Tipik bir voltamogram gösterimi.....	21
Şekil 3.1.	İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji-düzy bant diyagramları.....	26
Şekil 3.2.	Yarıiletken türleri.....	27
Şekil 3.3.	n-tipi yarıiletken.....	28
Şekil 3.4.	p-tipi yarıiletken.....	29
Şekil 3.5.	Bir termoelektrik soğutucu modülü.....	30
Şekil 3.6.	Termoelektrik materyal yapısı ve işlevleri.....	31
Şekil 3.7.	Boyutlarına bağlı olarak yarıiletken materyallerin seviye yoğunluklarının ( $\rho(E)$ ) enerjilerine karşı grafikleri.....	37
Şekil 4.1.	Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.2.	MBE tekniği ile gerçekleştirilen büyüme prosesi.....	42
Şekil 4.3.	Otomatik akışlı elektrodepozisyon sistemi şeması.....	44
Şekil 4.4.	Au(111) substratı üzerinde ECALE yöntemiyle oluşturulan CdS bileşik yarıiletkeninin şematik gösterimi.....	45

Şekil 4.5.	Bir substrat üzerinde metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları.....	46
Şekil 4.6.	$\Delta G_c$ logaritmasının $1/\eta^{2,3}$ 'nin logaritmasına karşı grafiği.....	49
Şekil 4.7.	Bir metalin upd'unu gösteren sembolik voltamogram.....	50
Şekil 4.8.	a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi), b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme), c) Frank-Van der Merwe (tabaka-tabaka büyüme).....	52
Şekil 4.9.	Potansiyel altı depozisyon ve yığın depozisyon şeması.....	53
Şekil 4.10.	Genişleyen çekirdeğin (disk) kenarlarına atomların katılımı.....	55
Şekil 4.11.	CdS 'ün upd bölgesinde kodepozisyon yöntemiyle sentezi.....	57
Şekil 5.1.	Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ ölçeğindeki görüntüsü.....	59
Şekil 5.2.	Elektron-numune etkileşiminin gösterimi.....	63
Şekil 5.3.	SEM cihazının kolon görüntüsü.....	65
Şekil 5.4.	Elektron kaynağı.....	66
Şekil 5.5.	SEM cihazının çalışma prensibi.....	67
Şekil 5.6.	Bir x-ışını tüpü.....	69
Şekil 5.7.	Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.....	71
Şekil 5.8.	Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	72
Şekil 6.1.	Au(111) elektrotunun $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde $100 \text{ mV/s}$ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	75
Şekil 6.2.	Au(111) elektrotu üzerinde $2,5 \text{ mM Bi(NO}_3)_3$ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları.....	76
Şekil 6.3.	Au(111) elektrotu üzerinde $2 \text{ mM TeO}_2$ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları.....	77
Şekil 6.4.	Au(111) elektrotu üzerinde eşit hacimde karıştırılan $2,5 \text{ mM Bi(NO}_3)_3$ ve $2 \text{ mM TeO}_2$ sisteminin dönüşümlü voltamogramları	79
Şekil 6.5.	$3 \text{ mM SeO}_2$ çözeltisinin Au(111) elektrotuyla upd ve opd bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	81
Şekil 6.6.	Farklı konsantrasyondaki $\text{SeO}_2$ çözeltilerinin Au(111) elektrotu	

	üzerinde upd bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	83
Şekil 6.7.	Farklı konsantrasyondaki $\text{SeO}_2$ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde opd bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	85
Şekil 6.8.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM $\text{TeO}_2$ ve 0,3 mM $\text{SeO}_2$ sisteminin Au(111) elektrotu ile farklı dönüşüm potansiyellerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	87
Şekil 6.9.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM $\text{TeO}_2$ ve 0,3 mM $\text{SeO}_2$ sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filminin EDS spektrumu.....	89
Şekil 6.10.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM $\text{TeO}_2$ ve 0,6 mM $\text{SeO}_2$ sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filminin EDS spektrumu.....	90
Şekil 6.11.	2 saat süreyle -0,02 V'ta Au(111) substratı üzerinde büyütülen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filminin XRD difraktogramı.....	91
Şekil 6.12.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM $\text{TeO}_2$ ve 0,3 mM $\text{SeO}_2$ sisteminden farklı depozisyon sürelerinde ve -0,02 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat.....	93

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Şekil 2.6'daki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi.....	15
Tablo 3.1. Bazı elementlere ait spesifik direnç değerleri.....	25
Tablo 6.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmi için gözlenen d mesafesi değerlerinin $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ standart d değerleriyle karşılaştırılması.....	92

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Bizmut tellüroselenür, potansiyel altı depozisyon, kodepozisyon, termoelektrik materyaller, ince filmler

Termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen özel bir yarıiletken türüdür. Bizmut bazlı yarıiletkenler; termoelektrik jeneratörler, soğutucular ve optik depo sistemleri gibi termoelektrik aygıtlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve türevi olan bileşikler, 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 termoelektrik materyaller olarak düşünülmektedir.

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların hazırlanmasında birçok ince film oluşturma metodu kullanılmaktadır. Bu çalışmada, bu metotlardan biri olan ve aynı çözeltideki türlerin eşzamanlı olarak depozit edilebildiği kodepozisyon tekniği üzerine çalışılmıştır. Kodepozisyon tekniği ile upd potansiyelinde çalışılarak her bir elementin atomik tabakalarının yerine atomlarının birebir eşleşmesiyle bileşik oluşumu sağlanmıştır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmleri Au(111) substratları üzerinde elektrokimyasal kodepozisyon metodu kullanılarak  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de büyütülmüştür. Bi, Te ve Se'un upd potansiyellerine bağlı uygun kodepozisyon potansiyelleri dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlenmiştir. Bu filmler Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrotuna karşı  $-0,02\text{ V}$  potansiyelde  $0,1\text{ M HNO}_3$  içinde çözünmüş  $2,5\text{ mM Bi(NO}_3)_3$ ,  $2\text{ mM TeO}_2$  ve  $0,3\text{ mM SeO}_2$  elektrolitlerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla elde edilen sistemden büyütülmüştür.

İnce filmlerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. XRD ve EDS sonuçları, büyütülen filmlerin uygun kompozisyonda ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ) ve tek fazlı yapıda olduğunu göstermiştir. SEM çalışmaları ise filmlerin homojen olduğunu ve mikron boyutta granüler kristallerle kaplı olduğunu göstermektedir.

# **ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILMS**

## **SUMMARY**

**Key Words:** Bismuth telluroselenide, underpotential deposition, co-deposition, thermoelectric materials, thin films

Thermoelectric materials are special types of semiconductors that can directly convert heat to electrical energy. Bismuth-based semiconductors are commonly used for thermoelectric devices such as thermoelectric generators, coolers and for optical storage systems.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and its derivative compounds are considered to be the best materials used in thermoelectric refrigeration at room temperature, in particular  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  and  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  for the n-type and p-type, respectively.

A few numbers of thin film preparing methods are used in the constructions of high quality thermoelectrical devices. In this study, co-deposition technique was applied to upd potentials, which can deposite species from same solution simultaneously.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  thin films were grown on Au(111) substrates using an electrochemical co-deposition method at room temperature. The appropriate co-deposition potentials based on the underpotential deposition (upd) potentials of Bi, Te and Se have been determined by the cyclic voltammetric studies. The films were grown from a system that obtained from mixing equal volumes of 2.5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{TeO}_2$ , and 0.3 mM  $\text{SeO}_2$  electrolytes in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  at a potential of -0.02 V vs Ag|AgCl (3 M NaCl).

X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) were applied to characterize the thin films. XRD and EDS results revealed that the films are single phases with approximate composition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . SEM studies showed that the films are homogeneous and have micron sized granular crystallites.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen özel bir yarıiletken türüdür [1]. Bizmut bazlı yarıiletkenler; termoelektrik jeneratörler [2], soğutucular [3] ve optik depo sistemleri [4] gibi termoelektrik aygıtlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve türevi olan bileşikler, 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 termoelektrik materyaller olarak düşünülmektedir [5,6].  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve yığın formda iken bu bileşikler en etkili termoelektrik materyal olma özelliğini hala sürdürmektedir [7]. Termoelektrik cihazların performansı materyalin değer katsayısına (ZT) bağlıdır. Termoelektrik ince film materyalleri, termoelektrik yığın materyalleri ile karşılaştırıldığında ZT artışıyla birlikte muazzam bir faaliyet sahası sunmaktadır [8].

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların hazırlanmasında birçok ince film oluşturma metodu kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) [9], kimyasal buhar depozisyonu (CVD) [10], flaş buharlaştırma [11], koevaporasyon (birlikte buharlaştırma) [12] ve püskürtme [13] gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu metotlar genellikle 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 basıncında çalışabilirliği nedeniyle vakum bazlı metotlara bir alternatif olmaktadır. Ayrıca, termoelektrik materyallerin kompozisyonu elektrodpozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.

Atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniği kullanılarak yüzey sınırlı reaksiyonlar yoluyla ince filmler oluşturulabilir. Elektrokimyasal yüzey sınırlı reaksiyonlar genellikle potansiyelaltı depozisyon (upd) olarak kabul edilmektedir [14]. Stickney ve arkadaşları tarafından geliştirilen elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE),

bir depozisyon dönüşümü oluşturmak için kullanılan ALE'nin ilkeleri ile upd kombinasyonu sonucu oluşmaktadır [15]. Bu yöntemde, metalik ve metalik olmayan elementlerin her birinin kendi upd potansiyellerine göre potansiyel değişimi yapılarak bir ECALE dönüşümü içinde bileşiğin tek tabakası kaplanmaktadır. Bununla beraber, bu metot çok zaman alıcıdır ve her bir depozisyon işleminin ardından substrat yıkandığı için çok miktarda atık su açığa çıkmaktadır. ECALE ile otomatikleştirilmiş depozisyon sistemleri bu tür problemlerin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir [16]. Bu metot şimdiye kadar CdTe [17], CdS [18], ZnSe [19], GaAs [20], PbSe [21], Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [22], Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [8], ZnS/CdS [23] ve Hg<sub>(1-x)</sub>Cd<sub>x</sub>Te [24] ince filmlerini elde etmek için geniş bir şekilde uygulanmıştır.

Bu yöntemlerden başka, bir çözelti içerisindeki türleri eşzamanlı olarak depozit edebilen kodepozisyon mekanizması geleceği çok parlak olan bir metottur. Bu metotta, sabit potansiyelde daha soy bileşenin redüksiyonu, daha az soy bileşenin redüksiyonuna sebep olmaktadır [25]. Son zamanlarda, Demir ve arkadaşları tarafından Pb<sup>+2</sup> ve S<sup>-2</sup> içeren bir çözülden Pb ve S'ün upd potansiyelinde kodepozisyonuna dayanan yeni elektrodepozisyon metodu geliştirilmiştir [26]. Yeni ortaya konulan bu elektrokimyasal kodepozisyon metodu, upd ve kodepozisyonun kombinasyonudur.

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> ince filmleri [27-29], nanotelleri [7] ve nanotüplerinin [30] elektrokimyasal sentezinde az sayıda çalışma yapılmıştır. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub>'ün yığın termoelektrik uygulamaları için Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,7</sub>Se<sub>0,3</sub> kompozisyonunun uygun olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [31]. Diğer taraftan, her bir elementin upd bölgesine dayanan kodepozisyon potansiyelinde hem ECALE hem de elektrokimyasal kodepozisyon metodu tarafından Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> ince filmlerinin oluşumu üzerine hiçbir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada, literatürde bulunmayan Au(111) substratı üzerinde n-tipi Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,7</sub>Se<sub>0,3</sub> ince filmlerinin elektrokimyasal kodepozisyonu ve çalışma koşulları araştırılmıştır. Çalışmalara temel teşkil eden uygun kodepozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenmiştir. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır.

## **BÖLÜM 2. ELEKTROKİMYASAL PRENSİPLER**

### **2.1. Giriş**

Elektrokimya kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanır [32]. Genel anlamda elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını detaylı olarak incelemektedir. Kimyasal değişme ve elektrik enerjisi arasındaki ilişki teorik olduğu kadar pratik öneme de sahiptir. Kimyasal reaksiyonlar pillerde gerçekleştirilerek elektrik enerjisi elde edilebildiği gibi, elektrik enerjisi elektroliz hücreleri aracılığı ile kimyasal enerjiye dönüştürülebilir [33]. Bazı metallerin rafinasyonu (elektroliz) veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da (elektrodepozisyon) elektrokimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir.

Elektroanalitik kimya, bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerini inceleyen bir grup kalitatif ve kantitatif yöntemi kapsamaktadır. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına kadar ulaşabilmektedir. Ayrıca, maddelerin arayüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri hakkında bilgiler vermektedir [34].

Elektroanalitik yöntemler, elektriksel büyüklüklerin ölçümünde bahsi geçen akım ve potansiyelin kimyasal parametrelerle ilişkisini ele almaktadır. Genel olarak bakıldığında, elektrik enerjisi ve kimya arasındaki karşılıklı etkileşme ile ilgili olmaktadır. Bu alanda yapılan elektriksel ölçümler; çevresel kontrolün gerektirdiği analizleri ve endüstriyel kalite kontrol analizlerini de içeren geniş bir uygulama alanında analitiksel amaçlar için kullanılmaktadır [35].

Elektroanalitik yöntemler, diğer yöntemler ile mukayese edildiğinde birtakım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Bunlardan bazı avantajları şöyle sıralamak mümkündür.

- Elektroanalitik yöntemler seçici yöntemlerdir. Elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin bir yükseltgenme ya da indirgenme basamağı için spesifiktir.
- Elektrokimyasal reaksiyonların hızı kontrol edilebilir.
- Elektrokimyasal yöntemler kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiviteleri hakkında bilgi verir.
- Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar diğerlerine göre daha ucuz olup reaksiyonlar kolaylıkla gerçekleştirilebilir.
- Çevreyi kirletici atıklar çok daha azdır.

Ancak, bunlara karşılık elektroanalitik yöntemlerin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları da vardır.

- Reaksiyonlar için özel hücre gerekmektedir.
- Elektrokimyasal reaksiyonlar kimyasal reaksiyonların aksine heterojen reaksiyonlardır.
- Reaksiyon ortamında kullanılan elektrolitin işlem sonunda geri kazanımı bazen çok zor olmaktadır.

Elektroanalitik metotlar kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları şöyle sıralanabilir.

- Kalitatif analizler,
- Çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilen kantitatif analizler,
- Elektrot reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesi,
- Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi,
- Kütle aktarımı ve adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- Standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi,
- Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların denge sabitlerinin bulunması,
- Difüzyon katsayısının belirlenmesi [34].

Elektroanalitik teknikler 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 problemler; 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 üretmek 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 [35].

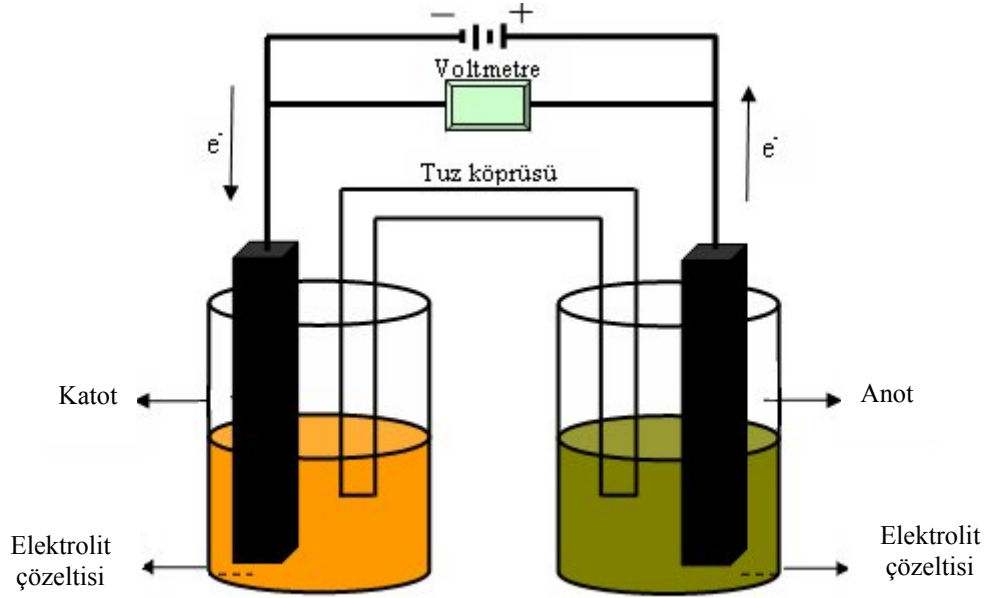
## **2.2. Elektrokimyasal Sistemlerde Temel Donanım**

Elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal dönüşümlerin yapıldığı elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. İşlem yapılacak madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

### **2.2.1. Elektrokimyasal hücre**

Bir elektrokimyasal hücre her biri uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış katot ve anot elektrot olarak adlandırılan iki iletkenle ibarettir. Bir hücrede bir akım oluşabilmesi için, elektrotların bir metalle dış bağlantılarının yapılması, çözeltiler arasında birinden diğerine iyon geçişine imkân verecek bir temas olması ve her iki elektrotta elektron aktarım reaksiyonunun gerçekleşmesi gerekmektedir [34].

Anotta yükseltgenme reaksiyonu, katotta ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Elektrokimyasal bir sistemde elektroaktif madde yükseltgen ya da indirgen olarak davranabilir. Yükseltgen, kuvvetli elektron ilgisine sahip ve bu yüzden karşısındaki türden elektron alma eğilimi olan maddedir. İndirgen ise karşısındaki maddeye kolayca elektron verebilen türdür. Elektrokimyasal reaksiyon, güç kaynağının pozitif ucuna anodun, negatif ucuna da katodun bağlanmasıyla gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücrelerin çoğunda, reaktifler arasındaki doğrudan reaksiyonun önüne geçmek amacıyla anot ve katot ayrı çözeltilere daldırılır. Şekil 2.1’de görüleceği üzere ayrı hücrelerdeki anot ve katot bölmeleri cam ya da plastikten yapılmış bir tuz köprüsü vasıtasıyla dışarıdan birleştirilmektedir [36].



Şekil 2.1. İki elektrotlu bir elektroliz hücresi

Tuz köprüsünün amacı; hücrenin iki yarısının içeriklerini birbirinden ayrı tutmak, elektriksel iletkenliği sayesinde elektrik devresini tamamlayarak hücrenin çalışmasını sağlamaktır. Tuz köprüsünde genellikle KCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  gibi tuz çözeltileri kullanılarak iki hücre arasındaki iyon dengesi kurulur [37, 38]. Bu tuzlardan birinin çözeltisini içeren tuz köprüsü iki yarı hücre arasında bağlantıyı sağladığında, iki daldırma sınırında oluşacak sıvı bağlantı gerilimleri küçük ve birbirine ters yönde oluşur. Dolayısıyla sıvı bağlantı gerilim değeri en aza indirilmiş olur.

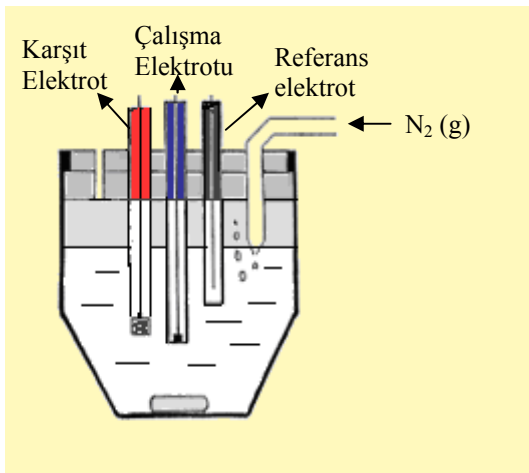
Elektrokimyasal hücrede elektrot reaksiyonu, bir metal veya yarıiletken ile çözelti arasındaki faz sınırı olarak ifade edilen arayüzeyde elektron aktarımıyla meydana gelen heterojen kimyasal bir değişimdir [36].

Elektrokimyasal hücreler ya galvanik ya da elektrolitiktir. Galvanik veya voltaik hücreler elektrik enerjisi üreten pillerdir. Bu hücrelerde elektrotlardaki reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir. Fakat bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır [39]. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek elektrik yükünü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşınması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların taşınması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar. Metallerde sıcaklık arttıkça örgüdeki metal iyonlarının titreşimi arttığından elektronların hareketi engellenir ve direnç artar. Çözeltilerde ise direnç, iyonların hareketinin engellenmesiyle ortaya çıkar. İyon çiftlerinin oluşumu, iyonların çözücü molekülleriyle sarılması ve çözücü moleküllerinin birbirleriyle etkileşmesi elektrik iletimini engelleyen direncin ortaya çıkmasına neden olan faktörlerdir [33, 39, 40].

İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemez. Çünkü bütün potansiyel ölçüm aletleri, sadece potansiyeldeki farkları ölçtüğünden dolayı tek bir elektrotla mutlak potansiyelin ölçümü mümkün değildir. Bunun için potansiyel farkını ölçen bir cihazdan çıkan bir iletken söz konusu elektrotla bağlanır. Ancak bu iletken, elektrotun bulunduğu çözeltiyle temas edeceği için ikinci bir yarı-hücre gibi davranacaktır. Bu ikinci yarı reaksiyon nedeniyle belirlenmek istenen yarı-hücre potansiyelinin mutlak değeri ölçülemez. Yarı hücre potansiyeli ancak belli bir karşılaştırma elektrotuna göre ölçülebilir. Bu amaçla kullanılan karşılaştırma elektrotu standart hidrojen elektrot (SHE) adı verilen elektrottur [34].

Uygulanan potansiyele göre hem anot hem de katot olarak kullanılabilen elektrotlar da mevcuttur. Bu sebeple iki elektrotlu iki ayrı yarı-hücre yerine içerisinde uygun bir elektrolit, hem anot gibi hem de katot gibi çalışabilen bir çalışma elektrotu, devreyi tamamlayan bir karşıt elektrot ve yukarıda bahsedilen bir referans elektrot bulunan üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır. Üç elektrotlu hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrotu olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak bu hücreler, basit veya karmaşık olabilir. Elektroliz hücreleri elektroliz çözeltisinin tamamını içeren "grup tip" ya da elektroliz çözeltisinin hücreye gönderilip hücre çıkışından elektroliz edilmiş çözeltinin alındığı "akıcı tip" şeklinde olabilir. Küçük miktarlarda elektroliz için grup tip hücreler, büyük miktarlarda elektroliz için ise akıcı tip hücreler kullanılabilir [41].

Elektrokimyasal işlemlerde; çalışma, karşıt ve referans elektrotun tek bölmeğe yerleştirildiği bölünmemiş hücre ve üç elektrotun farklı bölmelere yerleştirildiği bölünmüş hücre kullanımı birçok çalışmada uygulanan önemli bir elektrokimyasal sistemdir. Şekil 2.2'de çalışma ve karşıt elektrotun tek bölmeğe yerleştirildiği, inert bir atmosfer sağlamak amacıyla azot gazı atmosferinde çalışılan, kapalı, üç elektrotlu bölünmemiş hücre (Şekil 2.2.a) ve söz konusu hücrenin dış ortamdaki gürültü, titreşim gibi zararlı etkenlerden korunması için faraday kafesi ya da hücre standı adı verilen cihaza monte edilebilen kısmı (Şekil 2.2.b) gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.2. a) Kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre, b) hücre standı



Elektrokimyasal bir reaksiyon değişik hücrelerde gerçekleştirilebilir. Hücre seçiminde oksijenin kolayca indirgenmesi sebebiyle genellikle açık tip hücreler yerine kapalı tip hücreler tercih edilir. Hatta çözünmüş oksijenin de bozucu etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücrelerde azot ve argon gibi inert gazların varlığında çalışılmaktadır [35, 36].

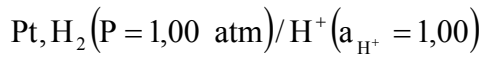
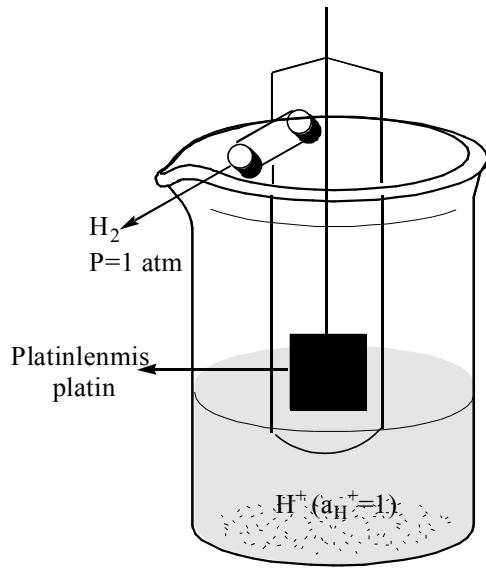
### 2.2.2. Elektrotlar

Elektrokimyasal sistemlerde yarı-hücre reaksiyonlarının meydana geldiği iletken sistemlere elektrot denilmektedir [38]. Daha özel manada elektrotlar, kimyasal dönüşümlerin olduğu sıvı-katı arayüzeylerdir [32]. Üç elektrotlu bir hücrede; referans, çalışma ve karşıt olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır [34].

a) Referans elektrotlar: Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektrotlardan birinin sabit ve değeri bilinen bir yarı-hücre potansiyeline sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. İdeal bir referans elektrot tersinir olmakla beraber zamanla değişmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline geri döner ve sıcaklık değişiminden çok az etkilenir [34, 42].

Referans elektrotun potansiyeli, potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alınır. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir [43].

Bu amaçla kullanılan standart hidrojen elektrotu Şekil 2.3'de gösterildiği gibi elektron aktarımını sağlayan ve üzeri ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur. Bu levha üzerinden geçirilen  $H_2$  gazının basıncı 1 atm ve levhanın daldırıldığı çözeltinin  $H^+$  iyonu derişimi birim aktivitededir.



Şekil 2.3. Standart hidrojen referans elektrot

Platin levha, reaksiyonda doğrudan rol oynamaz, sadece elektron alıcısı olarak görev yapar. Platin yüzeyindeki potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonunun aktivitesi ve çözeltiyi doyurmak için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. Platin levhayı platinleme işlemi  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 'ün hızlı kimyasal veya elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşan ince parçacıklar halindeki platin tabakası ile metalin kaplanması işlemidir.

Platin siyahının görevi elektrotta gerçekleşen ve aşağıda verilen reaksiyonunun elektrot yüzeyinde hızla yürümesini sağlayacak geniş bir yüzey alanı sağlamaktır.

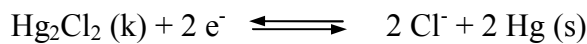
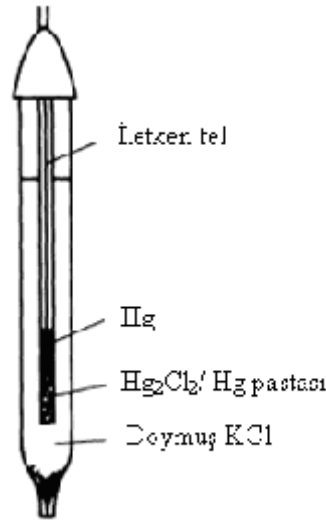


Geleneksel olarak bu elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda tam sıfır volt olarak kabul edilir. Uygun şartlar altında hidrojen elektrot elektrokimyasal olarak tersinirdir. Başka bir deyişle, bu elektrot birleştiği yarı hücreye bağlı olarak hem anot hem de katot olarak davranır [36, 44].

Potansiyel ölçümlerinde kullanılan standart hidrojen elektrot (SHE), temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı

değildir. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Ayrıca bir referans elektrotun potansiyeli zamanla değişmemeli yani içinden küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmalıdır [34].

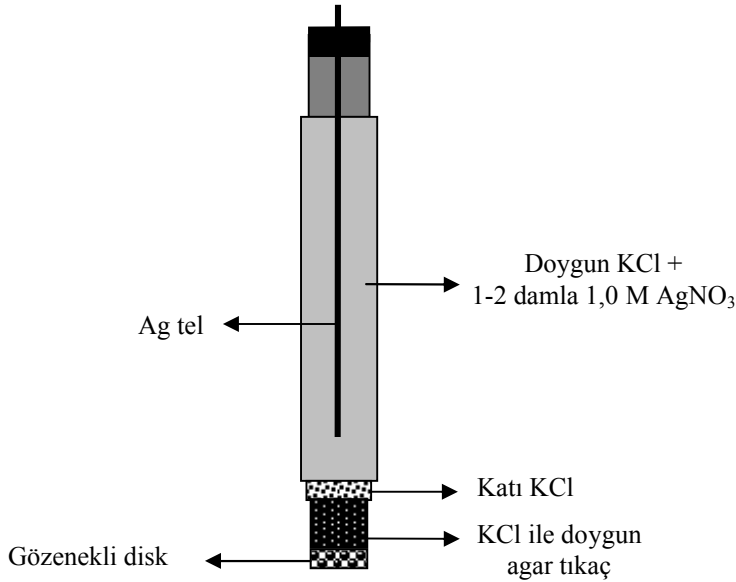
Yukarıda sıralanan özelliklere sahip olmayan standart hidrojen elektrotun yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar doymuş kalomel referans elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl). Bunlardan doymuş kalomel elektrotlar, civa (I) klorür (kalomel) ile doymuş potasyum klorür çözeltisiyle temasta olan civa havuzundan ibarettir. Bu sistem en altta civa, üstte kalomel ( $Hg_2Cl_2$ ) ve bunun üstünde de belli konsantrasyonda KCl çözeltisinden oluşmaktadır [45]. Platin tel diğer iletkenle temas sağlamak üzere civaya batırılmıştır ve ikinci elektrolite uzanan tuz köprüsü devreyi tamamlamaktadır. Doymuş kalomel elektrotun 25 °C'deki potansiyeli 0,24 V'tur. Şekil 2.4'te elektrot reaksiyonu ile birlikte doymuş bir kalomel elektrot örneği şematik olarak gösterilmektedir [44].



Şekil 2.4. Doymuş kalomel elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu ise bir gümüş telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş

bir çözeltiliye daldırılmasıyla hazırlanmaktadır. Seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir gümüş tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanırsa gümüş tele sıkıca bağlanmış ince bir gümüş klorür tabakası elde edilir. Bu şekilde hazırlanmış bir gümüş-gümüş klorür referans elektrot örneği Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bir gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Bu gümüş-gümüş klorür referans elektrotuna ait yarı hücre tepkimesini şöyle yazmak mümkündür.



Elektrot potansiyeli ise

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilmektedir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli 25 °C'de standart hidrojen elektrota karşı 0,199 V olarak verilmiştir.

Gümüş-gümüş klorür ve doymun kalomel referans elektrot için çözeltildeki potasyum klorürün molar konsantrasyonu elektrot potansiyelini etkiler. Örneğin, kalomel

elektrot için KCl molar konsantrasyonu 1,0 M olarak alındığında 25 °C'deki gerilimi 0,280 V olmaktadır. Kalomel elektrotlarla 60 °C'nin üzerinde çalışılmazken, gümüş-gümüş klorür elektrotlar ile çalışılabilir.

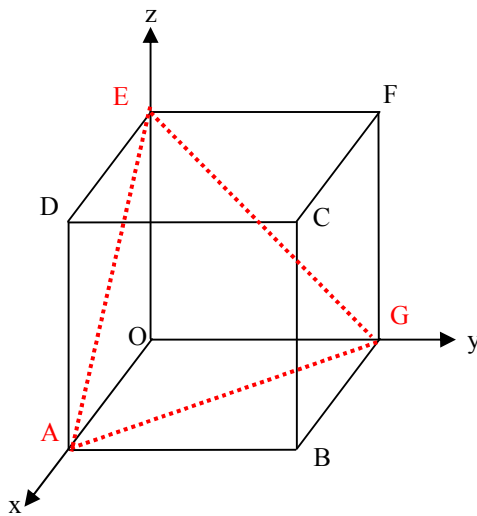
Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebileceğinden dikkatli bir şekilde muhafaza edilmelidir. Gerek kalomel, gerekse Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak ölçülen potansiyeller, ölçülen değerden referans elektrotunun potansiyeli çıkartılmak suretiyle bulunabilir [36, 45, 46].

b) Çalışma ve karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu (WE), elektrokimyasal türlerin reaksiyonlarının gerçekleştiği ve bu reaksiyonların incelendiği elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Karşıt elektrot (CE) ise devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Çalışma elektrotundaki elektron transferi neticesinde oluşan akım, faradayik akım olarak tanımlanır. 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.

Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değiştirilebilmelidir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede yukarıda da değinildiği üzere 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 [47]. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, 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 [48]. Bahsi geçen elektrotlardan altın metali, (111) düzlemine sahip tek kristal formunda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey

enerjisine sahiptir [49]. Dolayısıyla Au(111) elektrotu laboratuvar şartlarında kolayca hazırlanabilmektedir.

Kristal yapıya sahip maddelerde kristal yapılmayan maddelere göre bir düzen söz konusudur. Kristal yapılmı maddelerde atomlar üç boyutlu olarak ve belirli bir düzene göre dizilerek kristal kafesini oluştururlar. Kafes yapısını oluşturan basit geometrik şekillere birim hücre, atom veya atom gruplarının bulunduğu yerlere de kafes noktası denir. Bir kristal yapısında bütün kafes noktaları özdeştir. Birim hücrenin kenar uzunlukları kafes parametresi olarak adlandırılır. Doğada bulunan kristal kafes yapılarından birisi olan kübik kristal kafes yapısının üç tip birim hücresi vardır. Bunlar; basit, yüzey merkezli ve hacim merkezli birim hücreleridir. Atomların dizildikleri tabaka veya düzlemlere atom düzlemleri ya da kristalografik düzlem adı verilir. Kübik yapıdaki düzlemler, miller indisleri (hkl) yardımıyla gösterilir. Burada birim hücrenin bir köşesi merkez olarak alınır ve bu indislerin eksenlerle kesiştiği noktalara ait koordinatların tersi alınarak herhangi bir düzlem belirlenir. Bir koordinat sisteminin birim uzunluğu olarak kristal yapının kafes parametresi alınır. Bir eksene paralel olan bir düzlem, o ekseni sonsuzda kesecektir. Bunun için düzlemin kristal eksenini kestiği noktalar yerine bu noktaların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak miller indisleri tanımlanır. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi Şekil 2.6'da görülmektedir.



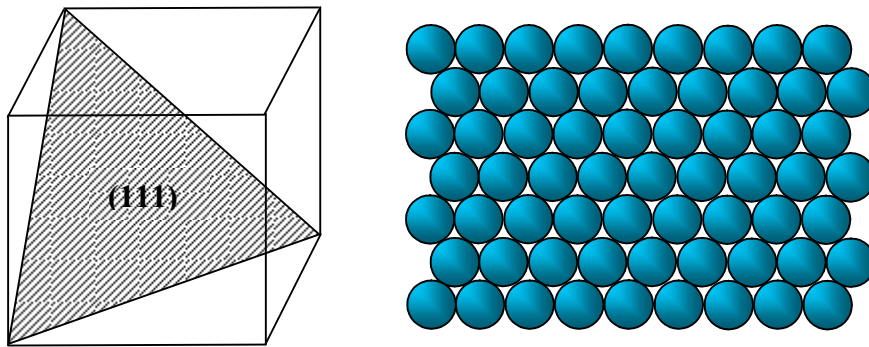
Şekil 2.6. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi

Kübik yapıdaki düzlemlere ait indislerin belirlenmesi Çizelge 2.1'deki bir örnekle açıklanmaktadır. Küpün herhangi bir köşesi veya istenilen bir atom merkez noktası olarak alınabilir. Kafes parametresi birim uzunluk ( $a=1$ ) olarak alınır [50].

Tablo 2.1. Şekil 2.6'daki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi

Eksenler	x	y	z
Eksenlerle kesişme noktaları	1	1	1
Kesişme noktalarına ait koordinatların tersi	1/1	1/1	1/1
Miller indisleri	1	1	1

Sonuçta; EAG düzlemi (111) indisleri ile gösterilir. Birbirine paralel olan bütün düzlemler aynı indislere sahiptir. Miller indisleri (hkl) bir düzlemi veya bu düzleme paralel düzlemleri gösterir. Şekil 2.7'de yüzey merkezli kübik (111) yüzeyinin geometrik modeli gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere (111) düzlemi yüksek atom yoğunluğuna sahiptir.

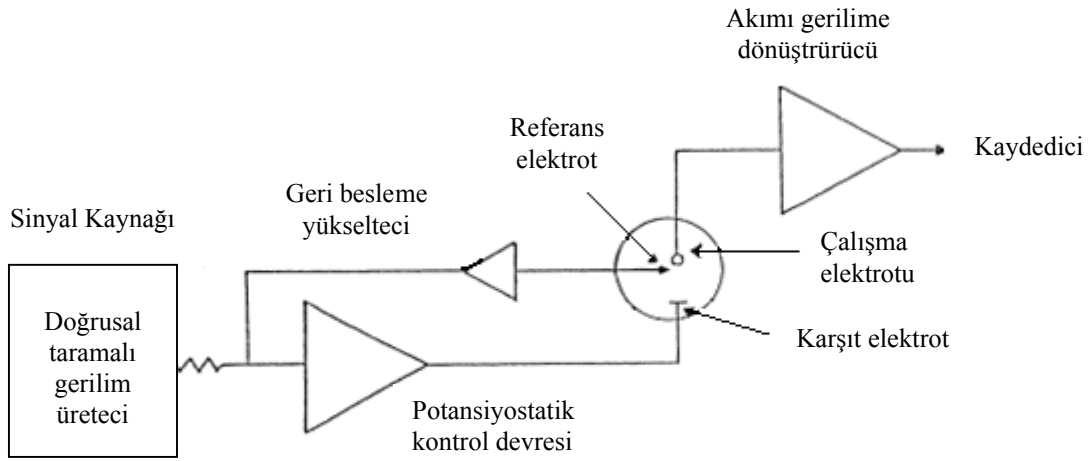


Şekil 2.7. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller

Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapı 100  $\mu\text{m}$ 'den büyük olan makroelektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip mikroelektrotlardır. Mikroelektrotlarda yarıçap 10  $\text{Å}$  değerine kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak için de voltametik çalışmalarda küçük tutulmalıdır [51].

### 2.2.3. Potansiyostat

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Şekil 2.8’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan modern bir cihazın bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir [35]. Elektrokimyasal hücrede potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözeltiliye daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır.



Şekil 2.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

Sinyal kaynağı, entegrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir. Yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki ( $>10^{11}\Omega$ ), devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır. Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrota ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiç akım çekmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma



ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu işlem süresince bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [35, 36, 52].

## **2.3. Elektrokimyasal Yöntemler**

### **2.3.1. Voltametri**

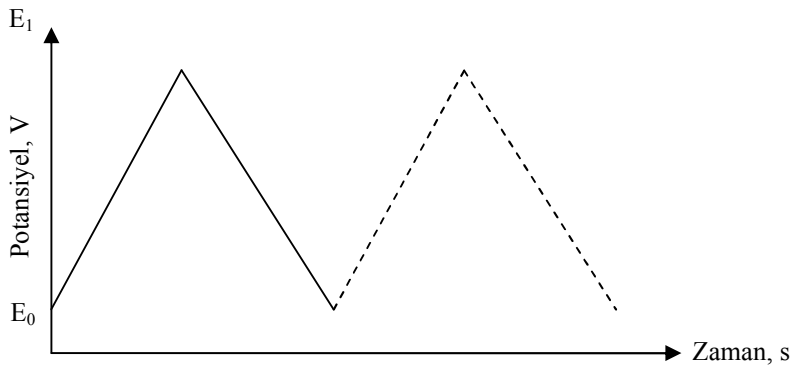
Voltametri, bir çalışma mikroelektrotunun polarize olduğu şartlar altında, çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar [34]. Voltametrinde polarizasyonu sağlamak için çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olarak alınır.

Voltametri, 1920'lerin başlarında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunan ve voltametrinin özel bir türü olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir [53]. Voltametrinin önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikroelektrotu olarak damlayan civa elektrotunun kullanılmasıdır.

Voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron transfer mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan çok sayıda ürünün tayini voltametri ile mümkün olabilmektedir. Voltametrinin sıvı kromatografisi ile birleştirilmesiyle çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra adsorpsiyon işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir [54, 55].

### 2.3.1.1. Voltametrizde uyarma sinyalleri

Voltametrizde mikroelektrot bulunduran elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Şekil 2.9'da dönüşümlü voltametriye ait bir uyarma sinyali örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametrizde zamana bağlı potansiyel değişimi

Potansiyel taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilirse, bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Potansiyel taraması sıklıkla ilk taramanın sonunda sona ermesine rağmen, birçok sayıda taramaya devam edilebilir [56].

### 2.3.1.2. Akım-potansiyel eğrileri

Elektrokimyasal bilgiler çoğunlukla, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım değerlerinin ölçüldüğü akım-potansiyel eğrileri (voltamogram) adı verilen grafikler şeklinde verilir [57].

Referans elektrotun potansiyeli esas alınarak, çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli

negatif yönde artırılırken ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında, elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşur. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli pozitif yönde taranırken ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaşırsa anodik akım oluşur [56].

### 2.3.1.3. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri potansiyel, bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilir. Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında hiç ara verilmeden tekrar aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönlür. Bu şekilde istenildiği kadar tarama yapılabilir. Dönüşümlü voltametri ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.

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.

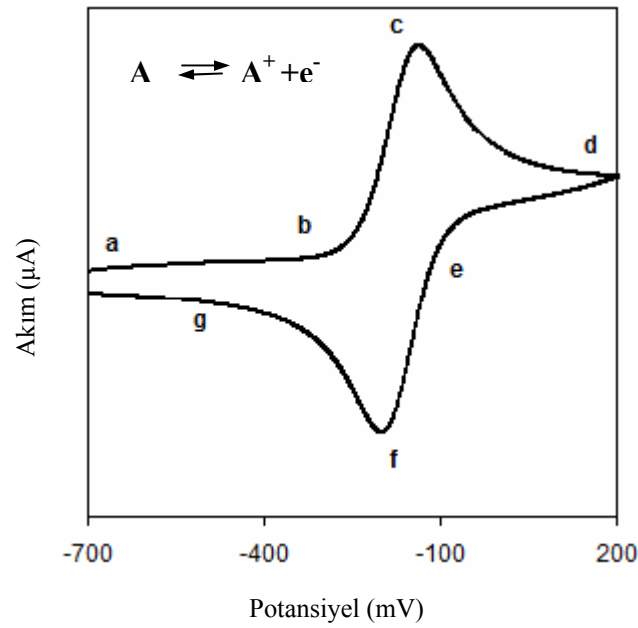
İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı ( $I_{pa}$ ) katodik pik akımına ( $I_{pc}$ ) eşit olur. Eğer çözeltide yalnız oksidant maddesinin bulunduğu ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyonun bulunmadığı kabul edilirse, tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı ( $I_p$ ), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir [58]. Bir elektrokimyasal reaksiyon için Randles-Sevcik eşitliği,

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.5)$$

şeklindedir.  $I_p$ , pik akımı (amper);  $n$ , transfer edilen elektronların sayısı;  $A$ , yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ );  $D$ , difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $C$ , konsantrasyon ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );  $v$ , tarama hızı ( $\text{V}/\text{s}$ ) 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 ( $E^0$ ) 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 [52].

Dönüşümlü voltametrimin bir örnek üzerinde açıklanması amacıyla Şekil 2.10'da tipik bir voltamogram gösterilmiştir. Bu voltamogram  $-700$  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 2.10. Tipik bir voltamogram gösterimi

Daha sonra akım, difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesi sonucu hızla azalır. d noktasında tarama yönü 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 [35].

### 2.3.2. 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 metottur. 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 uygulanmaktadır.

a) Akım kontrollü elektroliz: Akım kontrollü elektroliz, değişken voltaj kaynağı veya değişken direnç kullanılarak anot ile katot arasından sabit doğru akımın geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Çalışma elektrotu ve karşıt 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.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (2.7)$$

Ancak, bir sistemde birden fazla ürün farklı potansiyelerde oluşuyorsa bu yöntem ile seçici bir elektroliz gerçekleştirmek çok gttr. 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 karşıt 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.



Yukarıdaki reaksiyona göre zamanla yüzeye gelen oksidant miktarı azalacağından akım düşecek ve reaksiyon bitecektir. Nernst denklemine göre elektroaktif maddelerin konsantrasyonları reaksiyona göre zamanla değişecektir.

Bu yöntem ile elektrot potansiyellerinin uygun bir şekilde kontrol edilmesi ve istenilen elektrokimyasal depozisyonlar, ayırmalar ve/veya sentezler kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir [52].

## **BÖLÜM 3. YARIİLETKENLER**

### **3.1. Giriş**

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 [59]. Bir etkiye ile atomdan ayrılan elektronların bir devre içerisindeki hareketi elektrik akımını meydana getirir. Elektronların her madde içerisindeki hareketi aynı değildir [60].

Elektronların hareketine göre maddeler iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler şeklinde üçe ayrılmaktadır [61]. İletken maddeler elektrik akımını iyi ileten maddelerdir. İletken madde atomlarının en dış enerji düzeyindeki elektronlar atoma zayıf bir şekilde bağlı bulunmaktadır. Isı, ışık ve elektriksel etki altında bu elektronlar kolaylıkla atomdan ayrılabilirler. En dış orbitalde bulunan bu elektronlara değerlik elektronları denilir [62]. Metaller, elektrik ve ısı iletkenlikleri çok iyi olduğu için iletken sınıfını teşkil ederler. Atomları bir değerlik elektronuna sahip olan geçiş metalleri iyi birer iletkenidir. Buna örnek olarak altın, gümüş, bakır gösterilebilir. Atomlarında 2 ve 3 değerlik elektronu olan demir ve alüminyum metalleri pratik hayatta çok yaygın olarak kullanılan iletkenlerdir. Bunlardan alüminyum metali gümüş, altın ve bakır kadar iyi birer iletken olmamasına rağmen, birtakım endüstriyel özellikleri nedeniyle kablo yapımında kullanılmaktadır [63]. Tablo 3.1’de bazı elementlere ait spesifik direnç değerleri verilmiştir [64, 65]. Tabloda görüldüğü gibi, iletkenlikle ters orantılı olarak değişen spesifik direnç değerleri yukarıdan aşağıya doğru artmaktadır. Buna bağlı olarak, elementlerin iletkenlikleri direnç artışına paralel olarak azalmaktadır.

Isıtılan veya belirli dalga boylarında ışığa maruz bırakılan metaller enerji yayar. Metaller metal özelliği veren ve metal kristalini oluşturan güç, atomları birbirine



bağlayan metalik bağdır. Metallerin değerlik elektronlarının az olması ya da boş orbitallerinin çok olması, birbiriyle etkileşime giren atom sayısının çok olmasına imkân verir. Böylece her bir atomun değerlik elektronu komşu atomların çevresinde boş orbitaller bulur ve bu boş orbitallerde dolaşarak atomları birbirine bağlar. Diğer bir ifadeyle, metal atomlarını kristal içerisinde bir arada tutan kuvvet yönelmemiş bir çeşit ortaklaşa kullanılan elektronların oluşturduğu bağdır. Bu bağa da metalik bağ denilmektedir [66].

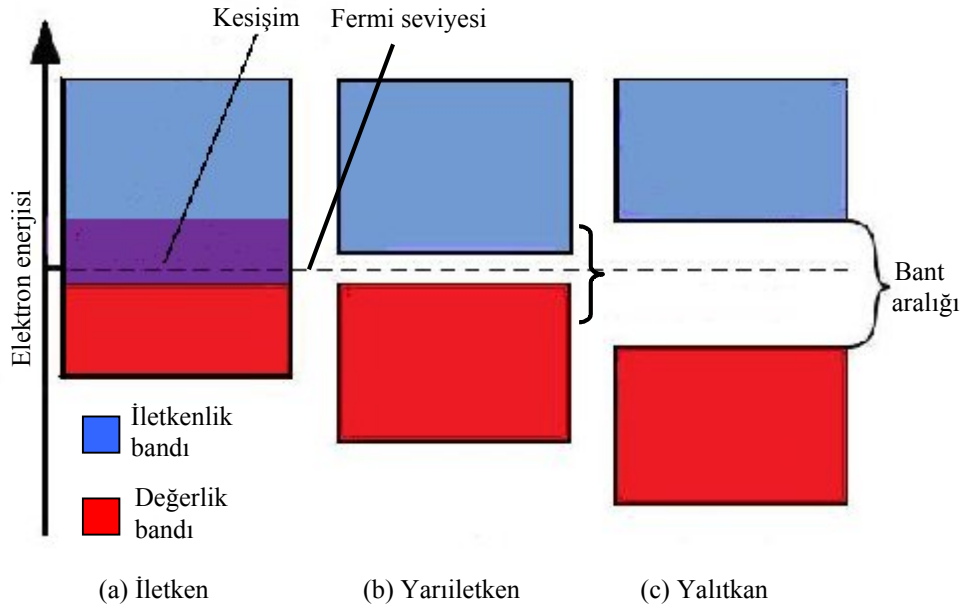
Tablo 3.1. Bazı elementlere ait spesifik direnç değerleri

Element	Spesifik Elektriksel Direnç ( $\Omega.cm$ ) (25 °C)
Gümüş	$1,61.10^{-6}$
Bakır	$1,71.10^{-6}$
Altın	$2,25.10^{-6}$
Alüminyum	$2,70.10^{-6}$
Platin	$10,7.10^{-6}$
Antimon	$39.10^{-6}$
Bizmut	$110.10^{-6}$
Tellür	$(5,8-33).10^{-3}$
Selenyum	10

Metalik bağ oluşumunu molekül orbital kuramı ile açıklamak mümkündür. Bu kurama göre metal atomları birbiriyle etkileştiğinde aynı sayıda düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller (değerlik bandı) ve yüksek enerjili anti-bağlayıcı moleküler orbitaller (iletkenlik bandı) oluşur [61, 67]. Bu durum Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir [36].

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. İletken sınıfını teşkil eden bu bant Şekil

3.1.a'da gösterilmektedir. Böyle bir bant enerji bakımından süreklilik göstereceği için, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronunun çok düşük sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden diğerine rahatlıkla geçebileceği aşikârdır.



Şekil 3.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji-düzy bant diyagramları

Metallerdeki değerlik elektronları bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için elektrik iletkenliğini çok iyi sağlayabilmektedir. 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 iletilerek elektronlar diğer uçtan dışarı atılncaya kadar devam eder ki böylece akım iletilmiş olur [68]. Ancak metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalmaktadır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlar, aralarından geçmeye çalışan elektronların hareketini engeller. Ayrıca rasgele hareket etmekte olan ve enerjileri sıcaklıkla artan elektronların belirli bir doğrultuda yönlendirilmeleri zorlaşmaktadır.

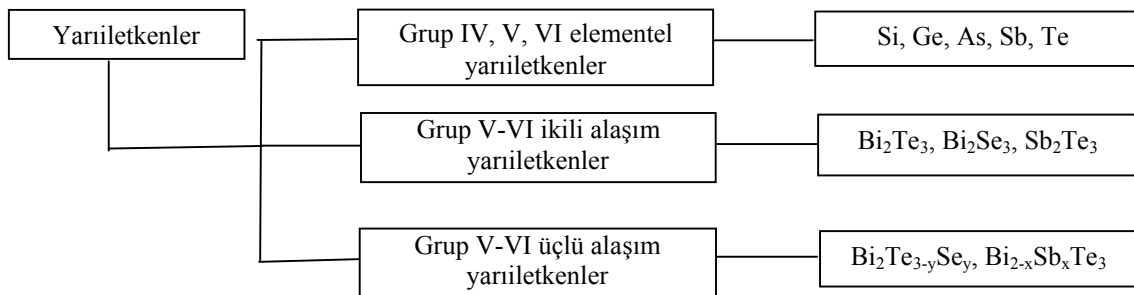
Metallerin aksine ametaller yalıtkanlardır. Şekil 3.1.c'de görüldüğü gibi iletken maddelerde örtüşen bantlar yalıtkan maddelerde örtüşmez. Yalıtkan özellik gösteren

elementlerde enerji düzeyleri elektronlarla hemen hemen dolu durumdadır. Dolayısıyla, elektronların değerlik bandı içinde serbestçe hareket edebilme imkânı olmadığı gibi, bir üst düzeydeki bant ile örtüşmesi de mümkün olmayacağından iletkenlik bandına geçemezler. Kısaca yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden bir bant aralığı ile ayrılmış durumdadır.

Yarıiletkenlerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında Şekil 3.1.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 [36]. 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 [69].

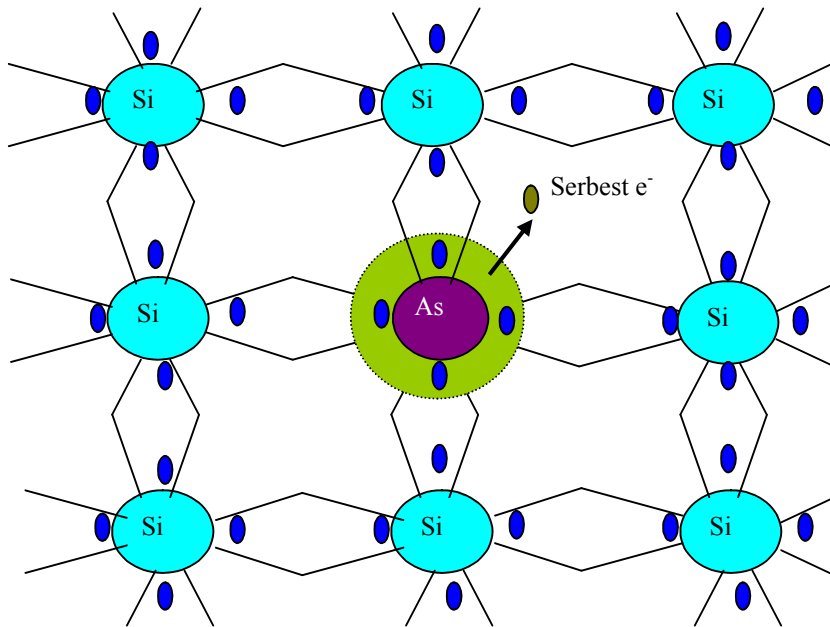
### 3.2. Yarıiletken Maddelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

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 3.2'de gösterilmiştir. Organik yarıiletkenler hariç tutulmuş olan bu sınıflandırma sadece inorganik elementleri kapsamaktadır [36].



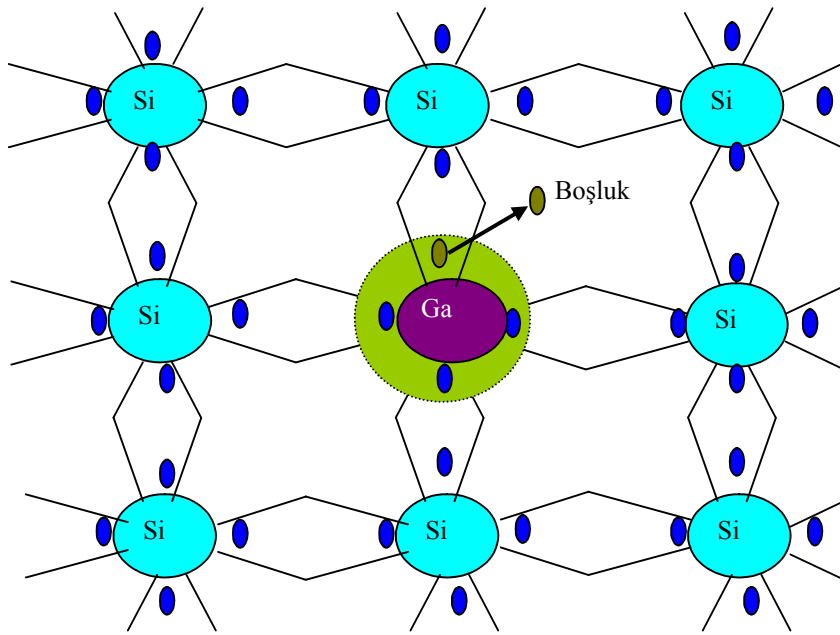
Şekil 3.2. Yarıiletken türleri

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. Örneğin, Si elementinin içine periyodik cetvelin V. grup elementlerinden As ilave edilirse, her arsenik atomu, bir Si atomunun yerini alacak ve 4 elektronuyla kovalent bağ teşkil edecektir. Ancak, beşinci değerlik elektronu serbest kalıp iletkenliği sağlayacaktır. Şekil 3.3’de n-tipi bir yarıiletkenin oluşumu gösterilmiştir. Bu katkılama işleminde iletkenlik (-) yük ile temin edildiği için oluşan yarıiletkene n-tipi denilmektedir [66].



Şekil 3.3. n-tipi yarıiletken

Eğer Si elementinin içine III. grup elementlerinden Ga ilave edilirse, her galyum atomu bir Si atomunun yerini alacaktır. Galyumda kovalent bağ için 3 elektron mevcuttur ve komşu atomdan bir elektron kopararak bağ oluşturur. Böylece komşu atomda elektron hareketini sağlayacak bir boşluk (hole) oluşacaktır. Bu durum ise yapıya pozitif bir yük kazandıracığı için Şekil 3.4’teki katkılama işlemi sonucunda p-tipi yarıiletken oluşmaktadır [70].



Şekil 3.4. p-tipi yarıiletken

### 3.3. Termoelektrik Materyaller

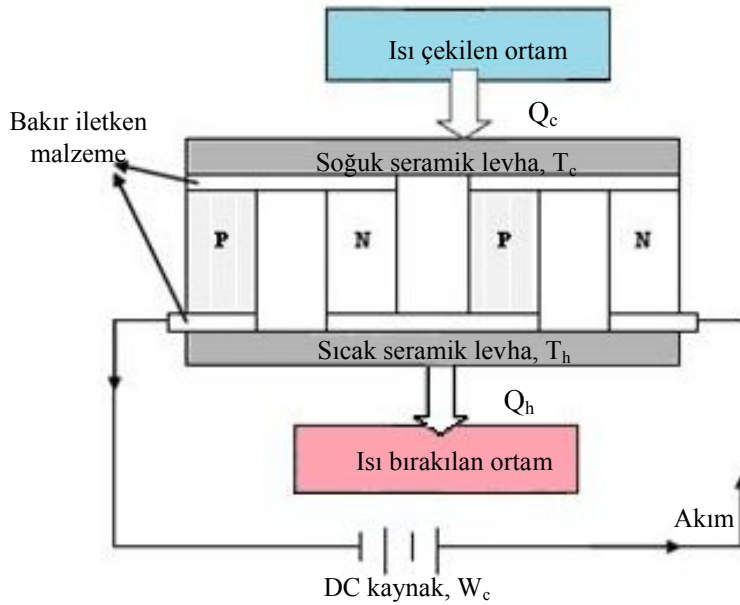
Günümüzde sağlam, güvenilir, küçük boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyette, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutuculara duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Özellikle yeni ve daha küçük boyutta imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışına yaydığı ısının bertaraf edilmesi için alternatif soğutma cihazlarına gereksinim ve talep yoğunudur. Termoelektrik materyaller askeri ve elektronik uygulamalardan bireysel soğutma ihtiyacına kadar birçok alanda kullanılan ve ısı pompası özelliği olan cihazlardır [71, 72].

Termoelektrik materyaller, ısı pompaları ve güç jeneratörleri uygulamalarına benzer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yeni materyaller ile geleneksel olarak kullanılan bütün soğutucular ve güç jeneratörleri yapımında kullanılabilir. En azından daha küçük boyutta soğutucular elde edilebilir [73]. Bu materyallerde başarılı performans birleşimi, güç yoğunluğu ve hızın, çeşitli teknolojik uygulamalara önderlik etmesi beklenilmektedir. Bu uygulamalara örnek olarak; bir çip üzerinde termokimya uygulamaları, DNA mikrodizileri, 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 [74].

### 3.3.1. Termoelektrik materyallerin yapısı

Termoelektrik materyal temelde bir n-tipi ve bir p-tipi yarıiletken çiftinden meydana gelmiştir. Termoelektrik soğutma, n-tipi ve p-tipi yarıiletken metal çiftlerinden oluşmuş bir veya daha çok parçadan doğru akımın geçirilmesi ile elde edilir. n-tipi ve p-tipi termoelemanlar elektriksel olarak seri, ısıl olarak paralel olacak şekilde seramikler arasına bağlanırlar. Bu sistem ile akımın yönüne bağlı olarak ısıtma veya soğutma elde edilebilir. Şekil 3.5'den de görüleceği gibi soğutma durumunda, doğru akım n-tipi yarıiletkenden p-tipine geçmektedir.

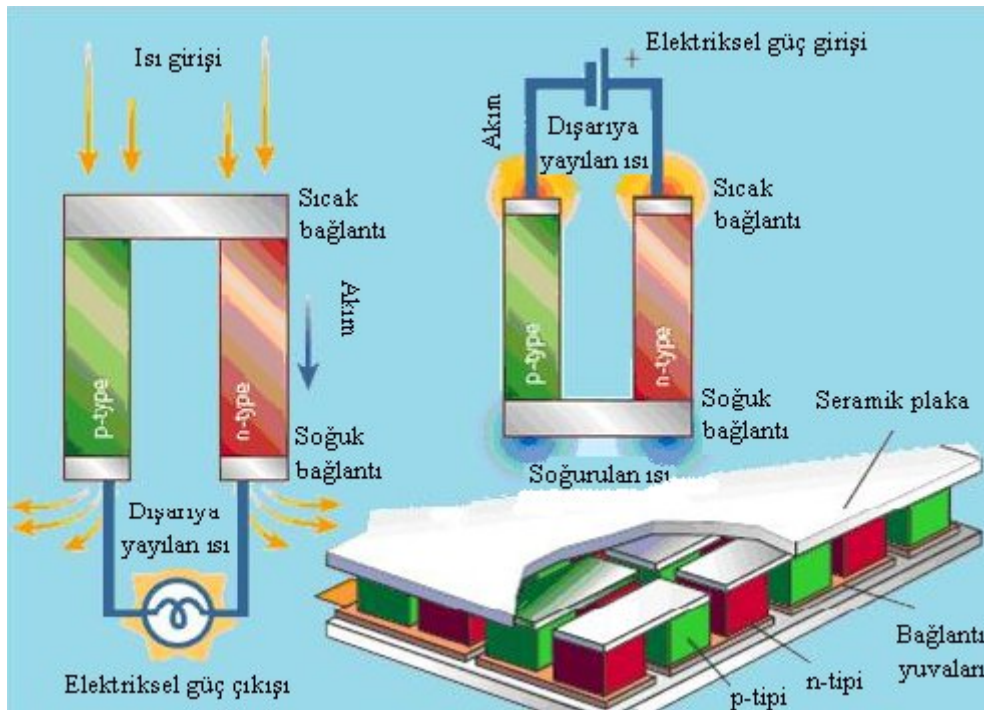


Şekil 3.5. Bir termoelektrik soğutucu modülü

Akım, düşük enerji seviyesindeki p-tipi yarıiletken malzemeden yüksek enerji seviyesine geçtiğinde soğutulacak ortamdaki ısıyı çekerek soğutma meydana getirmektedir. Dolayısıyla termoelektrik modül ısı pompası vazifesi de görür. Termoelektrik soğutucularda yüksek termoelektrik verimi ve uygun sıcaklık aralığı

nedeniyle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alaşımı ve türevleri yaygın şekilde tercih edilmektedir [71]. Alt ve üst plakalarda seramik malzeme kullanılır. Böylece ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık ve mekanik mukavemet sağlanır [75].

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 elektrik enerjisini soğutabilir (Peltier etkisi). Yani elektrik akımının devreden geçirilmesiyle ısı kaybı oluşturulabilir ve termoçiftler soğutucu görevini üstlenir. Şekil 3.6'da termoelektrik materyallerin gerçekleştirebileceği aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Termoelektrik materyal yapısı ve işlevleri

Termoçiftler Şekil 3.6.a'da elektriksel güç üretmek amacıyla ve b'de ise elde edilen elektriksel güçten yararlanarak ortamı soğutmak amacıyla kullanılabilir. Enerji

dönüşümünün verimliliği termoelektrik materyallerin (n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin) geometrisinden çok elektriksel ve termal özellikleri ile belirlenmektedir. Şekil 3.6.c'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 [74].

Termoelektrik materyallerden oluşan bir sistem yüksek performans gösterebilir, fakat performansını etkileyen önemli bir etken söz konusudur. Şekil 3.6'da gösterilen bu etken, verimliliği sınırladığı için problem olarak tanımlanan ve kendileri aktif materyal olan n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerden oluşmuş bağlantılardır. n-tipi yarıiletkende akım, elektronların akmasıyla taşınırken; p-tipi yarıiletkende akım, pozitif yüklü boşluklar ile taşınmaktadır. Her iki türde de termoçiftin çalışması için üstesinden gelinmesi gereken bir elektriksel direnç mevcuttur. Ayrıca her bir yarıiletken ayağı ısıyı direkt olarak aygıtın içinden iletir. Bu da bir cihazın erişebileceği (soğutucu için) ya da sürdürebileceği (güç jeneratörü için) sıcaklık farkını sınırlayan bir durumdur. Uygulamaya bağlı olan bu kayıplar, kullanılabilir voltaj ya da soğutucudan herhangi birini üretmek için her bir ayağın kabiliyetini düşürür.

1950'lerde yarıiletkenlerin büyük bir gelişim göstermesi ve ardından metal tellerin yerini alması ile termoçiftlerin verimliliği on kattan fazla artış göstermiştir. Bu artış büyük bir ilerleme sağlamıştır. Yarıiletken termoelektrik materyaller dayanıklı katı-faz enerji dönüşüm aygıtlarıdır ve de uzun zamandır uzay seferleri için güç sağlayıcı olarak tercih edilen bir teknolojidir. Ayrıca yarıiletken termoelektrik materyaller, dünya üzerindeki uç bölgelere ve belirli uzaklığa uyumlu hale getirilebilir ve de savunma ve uzay çalışmaları için soğutucu infrared dedektörleri gibi kısa mesafeleri soğutmada kullanılabilir.



Geçtiğimiz on yıl içerisindeki maliyet indirimleri, tüketici ürünlerinde termoelektrik (Peltier) soğutucuların tanınmasına neden olmuştur. Araba çakmaklarında da kullanışlı olan bu tüketici ürünleri; buzu daha az piknik sepetleri ve iklim kontrollü (soğumuş veya ısınmış) araba koltuklarıdır. Örneğin, gücünü yalnızca ısıdan alan bir kol saati, kol ısısından yararlanarak çalışabilecektir [73].

### 3.3.2. Verimlilik ölçümü

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 denklemle bulunmaktadır.

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho K_T} \quad (3.1)$$

Burada  $\alpha$ ,  $T$ ,  $\rho$  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 ( $\mu$ ) terimleri ile ifade edilebilir. Ayrıca verilen taşıyıcı yoğunluk ( $p$ ) ve  $\alpha$  ile ilişkili olarak 2. 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  $\sigma$  elektriksel iletkenliktir.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{K_L + K_e} = \frac{\alpha^2}{\left( \frac{K_L}{\mu p q} \right) + L_0 T} \quad (3.2)$$

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 süperörgü halindeki bu materyallerin alışılmadık yapıları sayesinde böyle yüksek  $ZT$  değerlerini sağlayabileceği görülmektedir. Oda sıcaklığında alınan önceki  $ZT$  değerleri,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bazlı bir yarıiletken yığın alaşımından elde edilmiştir. Görülmektedir ki, süperörgü yapısı ısı taşıyıcı fononların (kristal kafesinin kuantize titreşimleri) transferini önleyerek, akım taşıyıcı elektronların (ve boşlukların) transferini arttıracaktır. Her iki etki de  $ZT$  değerini arttırmaktadır [74].

Modern cihazların yapımında en çok yararlanan termoelektrik materyal türleri  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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  $25\text{ }^\circ\text{C}$ '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  $\mu$  değerinden daha çok azalması sağlanabilir [5]. Yaklaşık 40 yıl önce yapılan bir çalışmada, 300 K sıcaklıkta p-tipi  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $x \approx 1$ ) için  $ZT$  değeri 0,75 olarak belirtilmiştir [76]. Ardından 300 K civarında termoelektrik materyallerin  $ZT$  değeri için birtakım gelişmeler sağlanmıştır. 300 K ve 2 GPa hidrostatik basınç altında  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  alaşımı için  $ZT > 2$  şeklinde tahmin edilmiştir. Benzer bir çalışmada ise, 300 K'de p-tipi  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  alaşımı için herhangi bir yığın termoelektrik materyaldeki en yüksek  $ZT$  değeri  $\sim 1,14$  olarak belirlenmiştir [77, 78]. Alaşım oluşumuna dayalı olan  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  termoelektrik materyallerinin  $ZT$  değeri, oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1'dir [79].

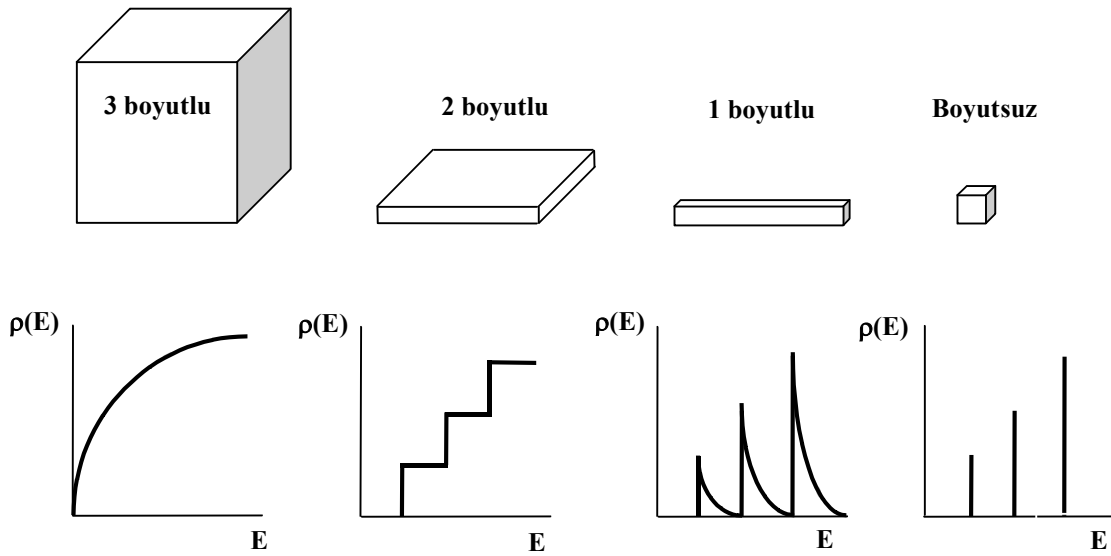
Değer katsayısı  $ZT$  ile ölçülen materyal özelliklerinin, günümüzdeki modern materyallerden 2,5 kat daha iyi olduğu, birden fazla metot ile doğrulanmıştır. Ölçümler sonucunda bu materyallerin oda sıcaklığında kullanışlı olduğu da ispatlanmıştır. Bu teknolojinin gelişi uzun zaman almıştır ve güvenilir biçimde kullanılması da zaman alacaktır. Sonuç olarak bu teknoloji gelişimini hala sürdürmektedir ve giderek verimliliği artacaktır [73].

### 3.4. Yarıiletkenler ve Nanoteknoloji

Söz konusu bileşik yarıiletkenlerin tek kristal ince filmlerinin sentezi günümüzde hem teknolojik hem de bilimsel bakımdan optoelektroniklerdeki ve yüksek verimli güneş pillerindeki birçok uygulamadan dolayı çok önemlidir. 2000 yılında Fizik alanında Nobel ödülü kazanan Zhores I. Alferov bunu “artık modern katı-hal fiziği yarıiletken heteroyapılar olmadan düşünülemez” şeklinde güzel bir şekilde açıklamaktadır [80]. Özellikle periyodik cetvelin II-VI gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin dedektörler, güneş pilleri ve fotovoltailer gibi cihazlarda kullanıldığı belirtilmiştir [81-86]. Ancak söz konusu bileşik yarıiletken ve termoelektrik materyallerle ilgili çalışmalar daha çok bunların boyutu ile ilgilidir. Çünkü boyutları değiştirilen materyallerin elektronik özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden günümüzde 1 ile 100 nm arasındaki boyutlara sahip inorganik nanomateryaller (metal, yarıiletken ya da yalıtkan) kimyasal araştırma alanlarının en önemlileri durumundadır [87]. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise, 10 nm'nin altındaki çaplara sahip, oldukça küçük nanopartiküllerin yapımı ve karakterizasyonu üzerinedir [88]. Bu çalışmalar günümüzde yeni bir alanın, yani nanoteknolojinin doğmasını sağlamıştır. Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ile bu boyutlarda fonksiyonel malzemelerin, araçların ve sistemlerin geliştirilmesi ile üretimidir. Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı kusurları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi kimya biliminin de nanoteknolojiye yönelmesini sağlamıştır. Bu teknoloji sayesinde nanocihazların minimum boyutu, basit şekli ve yüksek performansı gibi

avantajlarından dolayı gelecekte çok büyük ölçekli entegrasyon sistemlerinde, entegre optik sistemlerde, otomatik sistemlerde, robotlarda, mikro hava taşıtlarında ve iletişim sistemlerinde kullanılması beklenmektedir [89]. Söz konusu nanopartiküllerin bant aralıklarının, yığın (bulk) bant aralığı değerlerinden büyük olması, başka bir deyişle partikül boyutu azaldıkça bant aralığı değerlerinin artması bunların en önemli özelliğidir. Buna göre, bir yarıiletkenin boyutunun değiştirilmesiyle elektronik yapısı yani bant aralığı değiştirilebilir. Boyutun, orbitallerin enerjisi üzerine yaptığı bu etki “kutudaki tanecik” modeli ile açıklanmaktadır [90].

Bu modele göre bir elektron içeren kutu en küçük kutudur ve enerji seviyeleri birbirine göre en uzaklarda yer alır. Şöyle ki bir katı maddenin bantları, aynı katının atomik enerji seviyelerinin merkezi civarındadır ve bantların genişliği en yakın komşusuyla arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlıdır. Moleküler kristallerde en yakın komşu etkileşimi zayıf olduğundan katıdaki bantlar dardır ve sonuç olarak nanokristal düzeyde iken optik ve elektriksel özelliklerde çok büyük değişim beklenmez. Materyalin boyutu arttıkça önce bandın merkezi sonrada sınırları genişler. Buna göre metallerde Fermi seviye bandın merkezinde ve ilgili enerji seviye aralığı oldukça dar olduğundan çok küçük boyutlarda bile elektriksel ve optik özellikler süreklilik gösterir [91]. Yarıiletkenlerde ise Fermi seviye, sınırları düşük enerjili optik ve elektriksel özelliklere sahip bantların arasındadır. Bundan dolayı, on binlerce atom büyüklüğüne sahip yarıiletkenlerde 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 3.7’de gösterildiği gibi elektronik hallerin yoğunluğundaki değişmelerin sonucu olarak ortaya çıkar [92]. Bir kuantum kuyusundaki elektron ve boşluk çiftleri, en düşük kuantum seviyesinde (taban durumu) bulunacaktır. Özetle, elektron-boşluk çiftinin osilatör direnci, klasik kuantum fiziğine göre boyut küçüldükçe artacaktır. Nanopartiküllerin göstermiş olduğu bu özelliğe kuantum alan etkisi denilmektedir.



Şekil 3.7. Boyutlarına bağlı olarak yarıiletken materyallerin seviye yoğunluklarının ( $\rho(E)$ ) enerjilerine karşı grafikleri

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 spektrumlarındaki bariz farklılıklar, özellikle partikül boyutunun Bohr yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda göze çarpmaktadır [93].

Şekil 3.7’de, yığın materyalin (3 boyutlu) enerjisinin sürekli olduğu ve boyutları gittikçe küçülen (2, 1 ve 0 boyutlu) materyallerin enerjilerinin giderek kesikli hale geldiği (kuantlaştığı) açıkça görülmektedir. Nanopartiküllerin erime noktaları, partikül büyüklüğüne bağlıdır ve yığın erime sıcaklığına göre önemli derecede daha küçüktür [94].

Söz konusu yarıiletken nanokristallerin bir diğer önemli özelliği de yüzeylerinin hacimlerine oranla oldukça büyük olmasıdır. Doğal olarak da optik ve elektriksel

özellikleri yüzey atomlarından kaynaklanır. Bu noktada söz konusu materyallerin kararlı olabilmesi için yüzeylerinin pasivize edilmesi gereklidir. Bu amaçla değişik teknikler kullanılmaktadır. Nanokristal pasifleştirildiğinde direkt olarak boyutun etkisi gözlenebilir [95].

Sonuç itibariyle nanoyapılar, yığın hallerinden farklı olarak, dalga fonksiyonlu elektronların çok yönlü hareket alanlarını kısıtlayarak onların tek yönlü hareket etmelerini sağlarlar [96]. 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.

Yarıiletken nanokristallerin gelecekte sağlık ile ilgili bilimlerde (biyolojik ortamlardaki floresans araştırmalarında), enformasyon ile iletişim teknolojilerinde (ışık saçan diyotlarda (LED), tek elektronlu cihazlarda) ve enerji ile ilgili uygulamalarda (yeni güneş pillerinde) kullanılacağı öngörülmektedir [97].

Günümüzde süspansiyon halindeki kolloidal yarıiletken nanokristallerin üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [98, 99]. Oysa süspansiyon haldeki nanokristaller, eğer iletken ya da yarıiletken katı yüzeylere immobilize edilmezlerse hiçbir şekilde teknolojik uygulamalarda kullanılamazlar [100]. Bu durum, katı haldeki filmlerin ve nanokristallerin önemini ayrıca ortaya koymaktadır.

## **BÖLÜM 4. BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ**

### **4.1. Giriş**

İnce kristal filmler ya da tabakalar substratın örgüsü tabaka örgüsünü etkileyecek şekilde kristal substratlar üzerinde büyütülebilir [101]. İnce filmlerin kalitesi epitaksiyel olup olmamalarına bağlıdır. Epitaksi tanımı değişkenlik gösterse de odaklandığı nokta tek kristal substrat üzerine tek kristal filmlerin oluşumudur [102,103]. O halde epitaksiyel filmler yüksek kalitededir. Görüldüğü gibi epitaksiyel filmlerin hazırlanmasında tek kristal depozisyonun sağlanabilmesi için tek kristal substrata ihtiyaç vardır.

Herhangi bir tip materyal, içerisindeki düzenli bölgenin büyüklüğüyle karakterize edilir. Düzenli bölge, atom ya da moleküllerin düzenli bir şekilde yerleştiği ya da tekrarlanabilirliğe sahip olduğu özel bir hacimdir. Amorf materyaller yalnızca birkaç atom ya da molekülün oluşturduğu düzenli yapılara sahiptir ve daha çok rasgele dağılmış bir yapı gösterir. Polikristal materyaller ise atomik ya da moleküler boyuttaki birçok düzenli bölgeye sahiptir. Bu düzenli bölgelerin (tek kristal bölgeler) birbirlerine göre yönelimleri ve büyüklükleri farklıdır. Ayrıca tek kristal bölgeler tane (grain) olarak adlandırılır ve tane sınırlarıyla ayrılırlar. Tek kristal materyaller ise materyalin tamamında yüksek derecede bir düzenlenmeye ya da düzenli geometrik tekrarlanabilirliğe sahiptir. Polikristal yapılarda bulunan farklı kristaller arasındaki birden fazla sınır, materyalin elektriksel karakteristiğini (verimini) azaltma eğilimi gösterdiği için tek kristal forma sahip olan materyaller polikristal materyallerden elektriksel özellik bakımından üstünlük gösterir.

Yarıiletken aygıtlarda kullanılan film, bir yüzeyde ya da yüzey yakınında büyütüldüğü için yarıiletken film üretiminde kullanılan substratların yüzey özellikleri

aygıtların karakteristiğini etkilemektedir. Çünkü birçok depozit substratın yönelimine uyarak büyüme gösterir. Bazen de büyüme kinetiğine bağlı olarak farklı yönelimde büyüme meydana gelebilir. Sonuç olarak, substratın tek kristal olması ve uygulanan metodun özelliği sebebiyle filmler tek kristal yapıda büyüme gösterdikleri oranda teknolojiye kullanım alanı bulmaktadır.

## **4.2. Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Sentez Metotları**

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların oluşturulmasında birçok ince film sentez yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) [9], kimyasal buhar depozisyonu (CVD) [10] 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. Ayrıca bu yöntem ile elektrodepozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak termoelektrik materyallerin bileşimi kolaylıkla kontrol edilebilir. Günümüzde bileşik yarıiletken ince filmleri sentezlemek amacıyla kullanılmakta olan pek çok metot mevcuttur.

### **4.2.1. Kimyasal buhar depozisyonu**

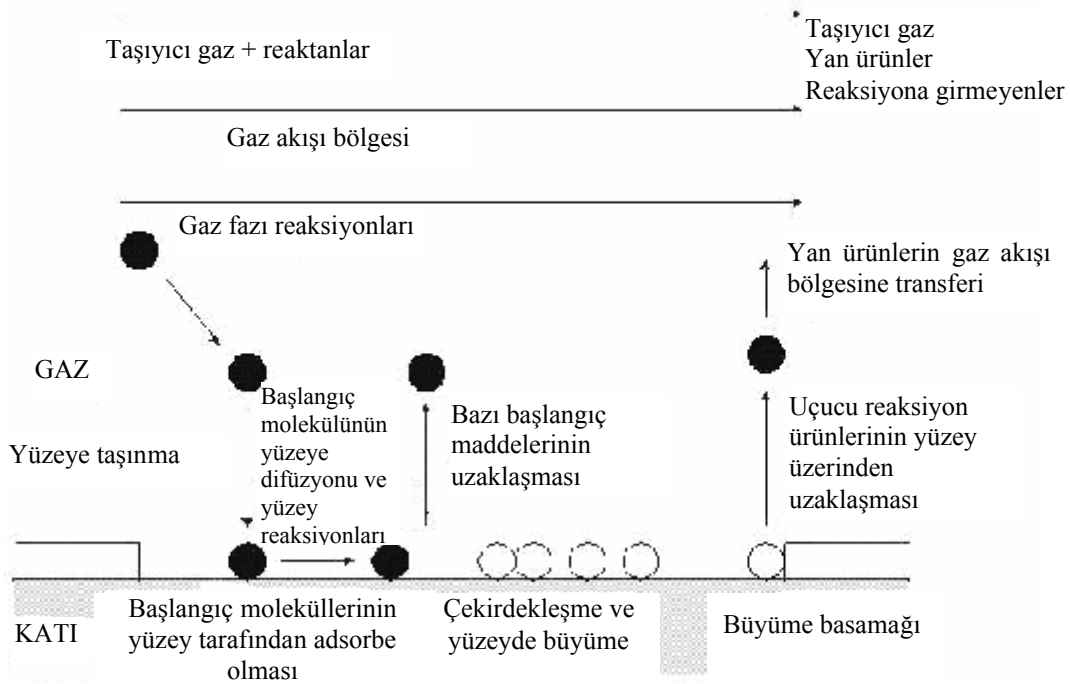
Kimyasal buhar depozisyonu (CVD) bir kimyasal reaksiyon prosesi olup, nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. İnce film oluşturma açısından CVD, çok saf, yoğun ve ince taneli depozitlerin oldukça yüksek depozisyon hızlarında yapılmasına imkan veren kompleks bir yöntemdir. Özellikle plazma desteği ile kompleks şekilli parçaların kaplanması ve üretilmesine imkan verir. CVD metalik, seramik ve yarıiletken depozit üretiminin çok yaygın yapıldığı bir tekniktir [104].

Bu metotta bir veya birden fazla gazın sıcak bir substrat üzerinde ayrıştırılmasıyla kararlı bir katı ürün oluşturulur. CVD prosesinin yürüyüş basamakları Şekil 4.1'de



şematize edilmiştir [105]. Şekilde gösterilen kimyasal buhar depoziyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür.

- Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve substrat üzerine taşınması,
- Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı,
- Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi,
- Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı,
- Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi [106].



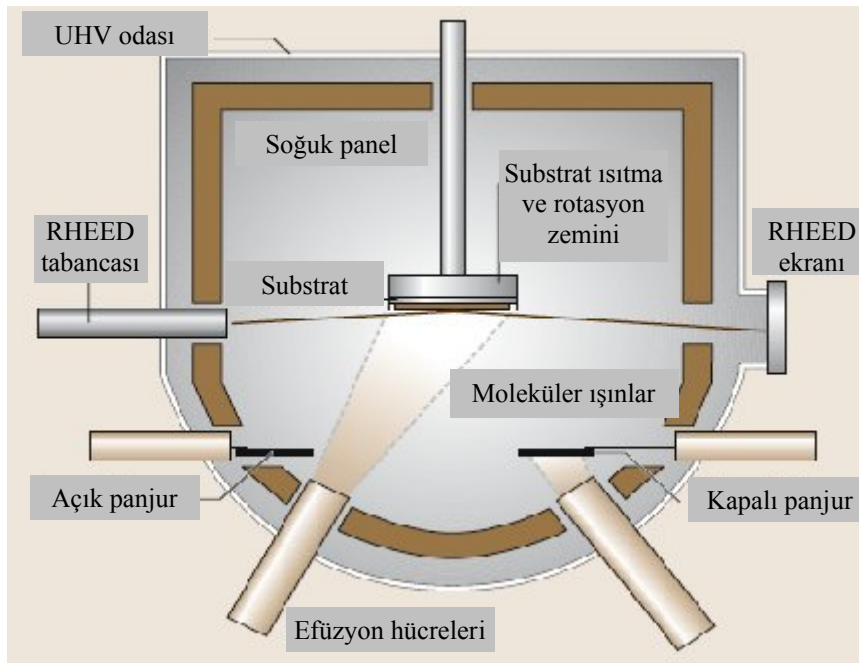
Şekil 4.1. Kimyasal buhar depoziyonunun şematik gösterimi

CVD yöntemi bileşim kontrolünün kolay olması ve yüksek büyüme oranı gibi avantajlarının yanı sıra, 800-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklar gerektirmesi gibi bir dezavantaja sahiptir [107].

#### 4.2.2. Moleküler ışın epitaksi

Moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi yarıiletken, metal ve yalıtkanların ince epitaksiyel tabakalarının büyütülmesinde kullanılan gelişmiş bir tekniktir [108, 109].

Bu metotta epitaksiyel büyüme, kaynak materyallerin moleküler ve atomik ışın demetleri ile substrat yüzeyi arasındaki reaksiyonlar sonucu meydana gelir. Ayrıca bu metot ultra yüksek vakum ortamında sistemin belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Proses, kullanılan materyal kaynaklarının doğasına (katı, gaz, organometalik) göre farklı adlar alabilir. Katı prekursor kaynağı genel olarak erime noktasının üzerine kadar efüzyon hücrelerinde (Knudsen hücreler) ısıtılır. Bu ısıtma işlemi, kaynak materyalin atomları termoiyonik emisyon ile vakum odasındaki hücreye kaçana kadar devam ettirilir. Kaynak materyallerinin ışın akışı buhar basıncının bir fonksiyonudur ve böylece sıcaklıkla kontrol edilebilir [108]. MBE sistemlerinin kullanılabilirliğini geliştirmek için yerinde karakterizasyon yapan yansımali yüksek enerji elektron kırınımı (RHEED) gibi bir mekanizma kullanılmaktadır. RHEED sisteminde elektron ışınları 5-50 keV'luk bir enerjiyle Şekil 4.2'de görüldüğü gibi direkt olarak substratın üzerine gönderilmektedir. Elektronlar sonra epitaksiyel tabakanın yüzeyi tarafından kırınımına uğrar. Bu da şiddeti ayarlanmış ışınların floresan ekranında belirmesini sağlar [110].



Şekil 4.2. MBE tekniği ile gerçekleştirilen büyüme prosesi

MBE tekniğinde, substrat normal olarak 400-800 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında tutulur. Bu sıcaklık aralığı diğer proseslere nispeten daha düşük bir

değerdedir. Yarıiletken ve dopant atomları substrat yüzeyine buharlaştırılır. AlGaAs gibi üçlü bileşik kompleksleri, kristal bileşiminde arzu edilen ani değişiklerin olduğu GaAs gibi substratlar üzerinde büyütülebilir. Bu yapılar lazer diyotlar gibi optiksel aygıtlarda oldukça faydalıdır.

#### 4.2.3. Atomik tabaka epitaksi

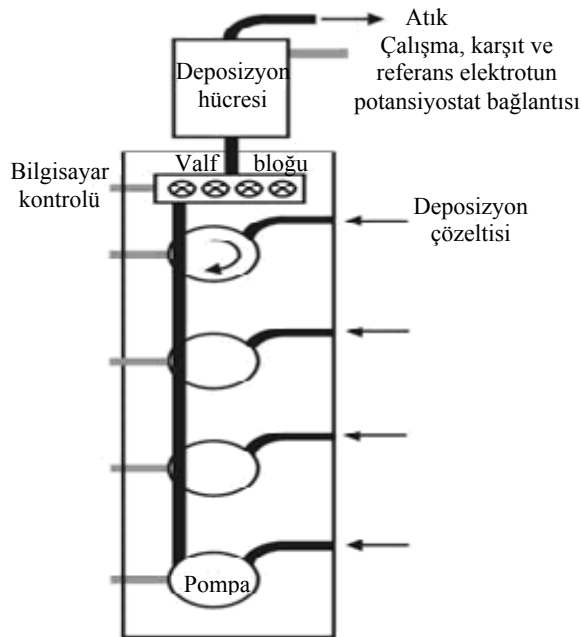
Atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniği bir depozitin her bir tabakasını oluşturmak için yüzey sınırlı reaksiyonların kullanımına dayanmaktadır. Böylece her bir depozisyon işlemi sonunda bir atomik tabakadan fazlası depozit edilmeyecek ve sonuçta yapı iki boyutlu tabakalar halinde büyüyecek, yani film epitaksiyel olacaktır. Aynı zamanda bu teknikle çevrim sayısına göre istenilen kalınlıklarda filmler de elde edilmektedir. Moleküler ışın epitaksi (MBE) [111] metodu aslında atomik tabaka epitaksi (ALE) [112] 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.

#### 4.2.4. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi

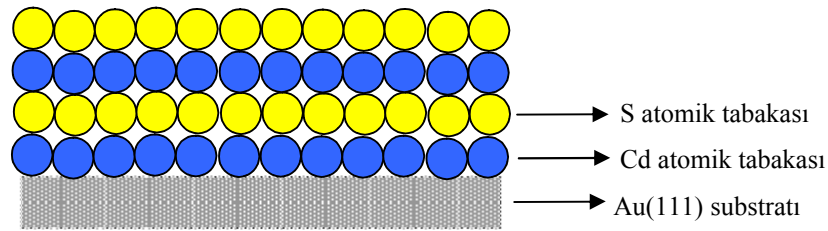
Elektrokimyasal tekniklerden bir diğeri de Stickney ve grubu tarafından bulunan, elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (EC-ALE) olarak bilinen metottur [15]. ECALE yönteminin temeli, ALE yöntemindeki gibi, bir depozitin her bir atomik tabakasını oluşturan yüzey sınırlı reaksiyonlara dayanmaktadır. Elektrokimyadaki yüzey sınırlı reaksiyonlar ise potansiyel altı depozisyonlar (upd) olarak bilinmektedir. Buna göre ECALE metodu ALE'nin elektrokimyasal analogudur. Diğer bir deyişle, ECALE, upd ve ALE'nin bir kombinasyonudur.

ECALE 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 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 [113]. Ancak, ECALE’de depozisyon işlemi süresince elektrotun farklı iki çözeltiliye daldırılması, birinden çıkarılıp diğerine batırılmasından önce elektrotun her seferinde yıkanması işlemi; zaman, potansiyel ve çözeltili (veya saf su) kaybına yol açmaktadır. Şekil 4.2’de gösterilen ECALE ile otomatikleştirilmiş depozisyon sistemleri bu tür problemlerin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir [16, 103].



Şekil 4.3. Otomatik akışlı elektrodepozisyon sistemi şeması

Bu metot şimdiye kadar, CdTe [17], CdS [18], ZnSe [19], GaAs [20], PbSe [21], Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [22], Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [8], ZnS/CdS [23] ve Hg<sub>(1-x)</sub>Cd<sub>x</sub>Te [24] ince filmlerini elde etmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Tabaka tabaka depozisyonun gerçekleştirildiği ECALE yöntemine örnek olarak CdS ince filminin oluşumu Şekil 4.3'deki gibi şematize edilebilir. Burada CdS tek tabakaları çıplak Au(111) elektrotu üzerinde Cd atomlarının tek atomik tabakasının potansiyel altı depozisyonunu (upd) izleyen (Cd-Au(111) yüzeyinde) S'ün tek atomik tabaka upd'si ile sağlanır. Yani Cd'un potansiyel altı elektrodüksiyonu, S'ün potansiyel altı elektrooksidasyonu ile ardışıktır. Buradaki tek atomik tabakalardan ibaret yapı ilk tabaka olarak adlandırılır. Aynı yöntemle tabaka sayısı giderek artırılarak istenilen kalınlığa sahip ince film halinde bileşik yarıiletken sentezi mümkündür. Bu metotta, atomik tabakaların sırasıyla depozitlenmesiyle iki boyutlu filmler oluşturulmaktadır. Elde edilen filmlerin tavlama (anneal) işlemine tabi tutulmadan kristallendiği alınan XRD verileriyle de kanıtlanmıştır.



Şekil 4.4. Au(111) substratı üzerinde ECALE yöntemiyle oluşturulan CdS bileşik yarıiletkeninin şematik gösterimi

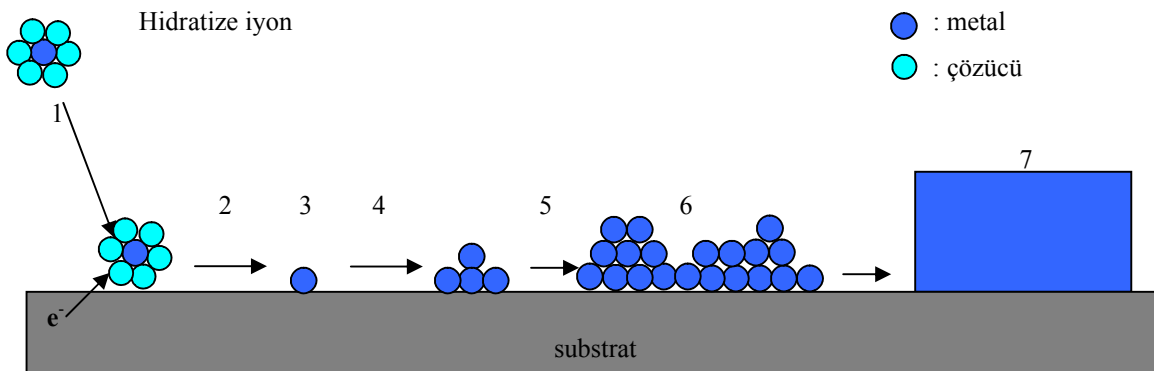
#### 4.2.5. Elektrokimyasal sentez tekniği

Bu metotlara alternatif olarak ince film sentezinde kullanılan elektrokimyasal sentez ve elektrodpozisyon tekniğinin ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında araba tamponlarında, dekoratif kaplamada ve metal kontaklarında kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. Son zamanlarda ise oldukça büyük ölçekli entegrasyon (ULSI) çiplerinin yüksek kalitedeki bakır ara bağlantıları, Si üzerinde elektrokimyasal olarak yapılmaktadır [114]. Bir elementel depozitin kalitesi depozisyon oranının, yüzey difüzyonunun, değişen akımın ve substrat yapısının bir fonksiyonudur. Bu fonksiyonlar ideal şartlarda olmasa da bir bileşik ince filmin elektrodpozisyonunda stokiometriyi düzgün filmler oluşabilmektedir. İdeal şartlar altında kütle transfer ve

akım oranları ayarlanabilirse birebir stokiometriye sahip bileşikler elde edilir [103-115].

Elektrokimyasal sentez yöntemlerindeki birçok önemli elektrot reaksiyonu ya metal depozisyonunda olduğu gibi çözeltilerdeki 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 4.5’de şematize edilen ve 7 aşamadan oluşan elektrokristalizasyon basamakları şu şekilde sıralanabilir [115].

- Elektrot yüzeyine çözeltilerdeki iyonların difüzyonu
- Elektron transferi
- Çözücü moleküllerinin kısmen ya da tamamen sıyrılması sonucu atomların yüzeyde adsorplanması
- Adsorplanan atomların yüzey difüzyonu
- Tamamen düz veya yabancı bir yüzey üzerinde kritik çekirdekleri oluşturmak için adsorplanan atomların kümeleşmesi
- Çekirdek etrafında adsorplanan atomların birleşmesi
- Depozitin kristalografik ve morfolojik özelliklerinin gelişimi



Şekil 4.5. 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.



$$E_e = E^o - \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{(Red)}{(Ox)} \quad (4.2)$$

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,  $\eta$ ) 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 saptması ile sağlanır.

$$\eta = E - E_e \quad (4.3)$$

Denge şartları altında, atomların yüzey aktivitesi ( $a_{ads}^*$ ) denge değerine sahiptir. Şayet, elektrot potansiyeli yeni değerlerle ( $E_e + \eta$ ) yer değiştirirse, adsorplanmış atomların yüzey aktivitesi aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$\frac{a_{ads}}{a_{ads}^*} = \exp \left[ - \frac{nF\eta}{RT} \right] \quad (4.4)$$

Burada  $a_{ads}$ , adsorplanmış atomların yüzey aktivitesini ve  $a_{ads}^*$ , adsorplanmış atomların denge durumunda iken sahip olduğu yüzey aktivite değerini göstermektedir. Bu duruma göre, elektrot yüzeyindeki dairesel çekirdeklerin toplam serbest enerjisi ( $\Delta G_{net}$ ) şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta G_{\text{yığın}} + \Delta G_{\text{yüzey}} \quad (4.5)$$

Buradaki  $\Delta G_{\text{yığın}}$  ve  $\Delta G_{\text{yüzey}}$  değerleri aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G_{\text{yüzey}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (4.6)$$

$$\Delta G_{\text{yığın}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (4.7)$$

Faz oluşumundaki molar hacim başına serbest enerji değişimi ( $\Delta G_v$ ),

$$\Delta G_v = \frac{nF\eta}{\bar{V}} \quad (4.8)$$

denklemleri ile verilmektedir. Eşitlikteki  $\bar{V}$  (molar hacim) yerine  $M/\rho$  (molekül ağırlığı/tabaka yoğunluğu) konulursa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta G_v = \frac{nF\rho\eta}{M} \quad (4.9)$$

(4.6), (4.7) ve (4.9) ifadeleri, denklem (4.5)'te yerine konulacak olursa,  $\Delta G_{\text{net}}$  için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta G_{\text{net}} = \frac{4\pi r^3 \rho n F \eta}{3M} + 4\pi r^2 \gamma \quad (4.10)$$

Burada  $\Delta G_{\text{net}}$ , toplam serbest enerji değişimi;  $M$ , molekül ağırlığı;  $\gamma$ , molar yüzey serbest enerjisi;  $\rho$ , tabaka yoğunluğunu;  $n$ , elektron sayısını;  $F$ , Faraday sabitini ve  $\eta$ , aşırı gerilimi gösterir.

Yüzey üzerinde sabit boyutta oluşan ve gelişme gösteren ilk çekirdek yarıçapı kritik yarıçap ( $r_c$ ) olarak tanımlanır. Çekirdekler sabit bir şekilde geliyorsa çekirdek yarıçapı kritik yarıçaptan büyük olmalıdır. Kritik yarıçap  $r_c$ 'den daha küçük yarıçapa



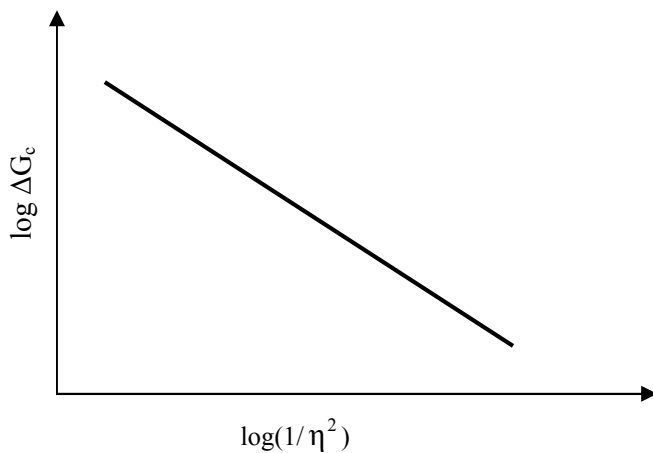
sahip merkezler bu yüzden kararsızdır. Enerji bariyerinin aşıldığı bir sistemde sıcaklık düzensiz olarak değişiyorsa, çekirdek yarıçapı kritik yarıçaptan büyük olacaktır. Bu yüzden  $\Delta G_c$  homojen çekirdek için aktivasyon enerjisi olarak düşünülür. Burada kritik yarıçap ve kritik serbest enerji aşırı potansiyele bağlıdır. Denklem (4.9)'ün diferansiyeli, serbest enerji eğrilerindeki maksimumlar için gerekli olan ifadeleri vermektedir.

$$\Delta G_c = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\pi \rho^2 n^2 F^2 \eta^2} \quad (4.11)$$

$$r_c = \frac{-2M\gamma}{nF\eta} \quad (4.12)$$

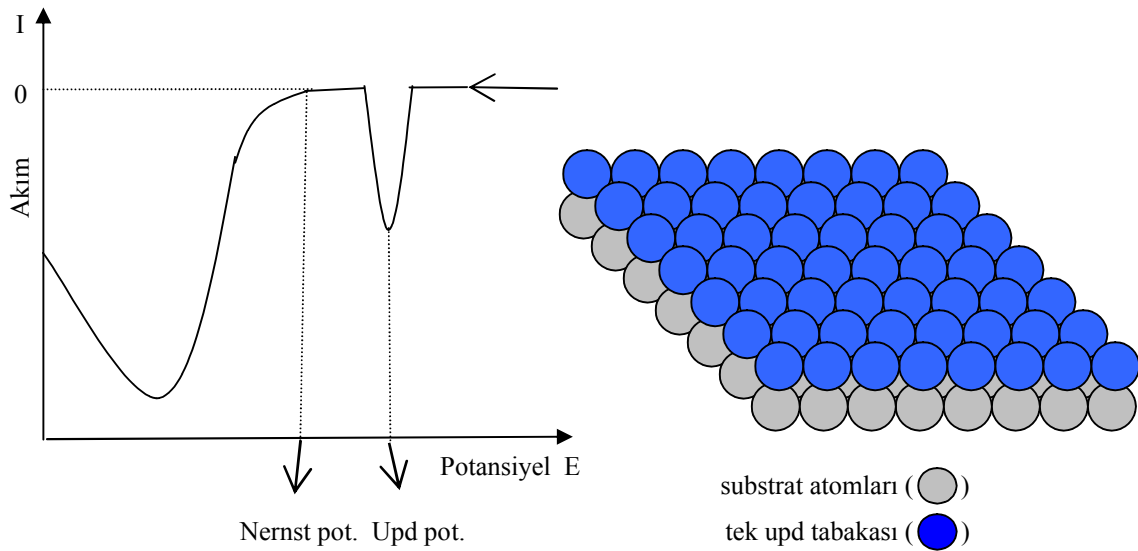
Burada,  $\Delta G_c$  ve  $r_c$  sırasıyla kritik çekirdeğe ait kritik serbest enerji ve kritik yarıçaptır.

Elektrokimyasal çekirdekleşmenin klasik teorisine göre serbest aktivasyon enerjisi, (Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi) aşırı potansiyelin tersinin karesine bağlı olmaktadır. Bu durum bir metal için elektrot (veya Nernst) potansiyelinden daha negatif potansiyellerin uygulanması demektir.



Şekil 4.6.  $\Delta G_c$  logaritmasının  $1/\eta^2$ 'nin logaritmasına karşı grafiği

İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı düşünceye göre bir metal için yukarıdakinin aksine Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde elektrodepozisyon gerçekleşebilmektedir. Buna göre bir metalin yabancı bir metal substrat üzerinde Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde bir atomik tabakasının deposiyonuna potansiyel altı deposiyon (upd) denir [14]. Görüldüğü gibi Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyelerde substrat üzerine depozit olan metal atomları Şekil 4.5'teki gibi üst üste gelerek üç boyutlu bir yığın (bulk) oluştururken, upd potansiyelinde yapılan deposiyon neticesinde substrat üzerinde metalin sadece tek atomik tabakasından ibaret iki boyutlu depoziti oluşmaktadır. Şekil 4.7'de upd potansiyelinde gerçekleşen tek atomik tabakalı deposiyon 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 4.7. Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram

Görüldüğü gibi herhangi bir metalin elektrokimyasal deposiyonunda 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 depozisyonundaki ilk basamak çözeltideki metal iyonlarının yüzeye adsorplanmasıdır. İkinci basamak ise çekirdek büyümesi ile metal tek tabakasının gelişimidir. Depozit-substrat ikilisinin kristalografik uyumsuzluğu kadar iki metal atomu arasındaki çekim kuvveti ( $\Psi_{M-M}$ ) ile substrat ve metal atomu arasındaki çekim kuvveti ( $\Psi_{M-S}$ ), tabaka oluşumunu ve büyümesini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu konuda farklı çekirdek oluşum ve gelişim mekanizmaları Volmer-Weber, Stranski-Krastanov ve Frank-Van der Merwe tarafından ortaya atılmıştır [116]. Buna göre genel olarak metallerin elektrodepozisyonu için yakın denge koşullarında iki sınırlayıcı durum söz konusudur.

Birincisinde; Volmer-Weber mekanizmasına göre aşırı potansiyel (opd) bölgesinde metal atomları arasındaki çekim kuvveti, metal atomu ile substrat arasındaki çekim kuvvetine göre çok daha büyük ( $\Psi_{M-M} \gg \Psi_{M-S}$ ) olduğundan; substrat yüzeyine gelen atomlar yüzeyde değil, adsorplanan atomun üzerinde tabakalaşacak ve sonuçta Şekil 4.8.a'da görüldüğü gibi üç boyutlu ada büyümesi gerçekleşecektir. Depozit-substrat uyumsuzluğundan bağımsız ve düşük oranda adsorplanan atom içeren bu ada büyümesindeki aşırı gerilim aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

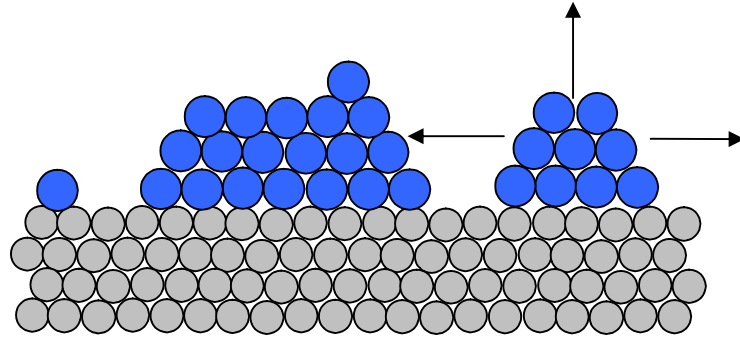
$$\eta = E - E_{M/M}^{z+} < 0 \quad (4.13)$$

Buradaki E, dengedeki elektrot potansiyelini ve  $E_{M/M}^{z+}$  Nernst denge potansiyelini ifade etmektedir. Bu durumda oluşan film substratla mukayese edildiğinde, birim alan başına daha yüksek yüzey enerjisine sahiptir.

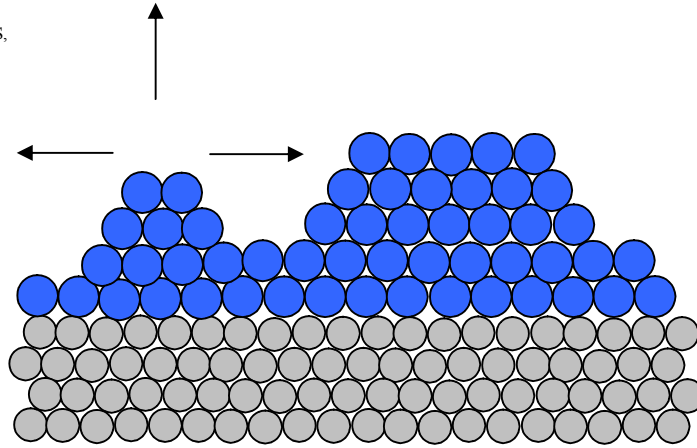
İkinci durumda yani  $\Psi_{M-M} \ll \Psi_{M-S}$  ve  $\Psi_{M-M} \leq \Psi_{M-S}$  olması durumunda ise substrat üzerinde düzenli ve iki boyutlu (2-D) bir veya birkaç metal tabakasının oluşumu upd bölgesinde gerçekleşir. Bu durumda  $\Delta E$ 'nin (Nernst denge potansiyelinden daha düşük potansiyel) büyüklüğüne ve örgü uyumsuzluğuna bağlı olarak gelişen iki mekanizmadan söz edilebilir. Bu iki mekanizma Şekil 4.8.b ve 4.8.c'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

$$\Delta E = E - E_{M/M^{z+}} > 0 \quad (4.14)$$

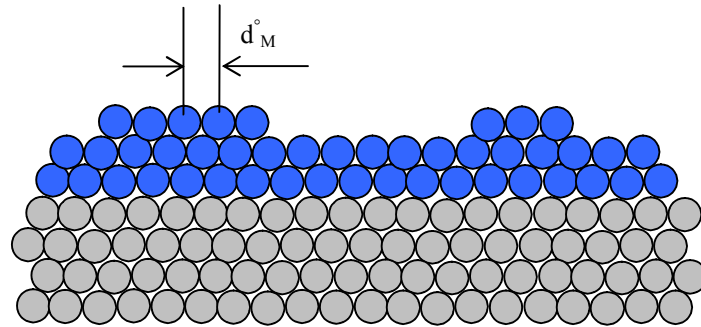
a)  $\Psi_{M-M} \gg \Psi_{M-S}$



b)  $\Psi_{M-M} \ll \Psi_{M-S}$ ,  
 $d_M^\circ \neq d_S^\circ$



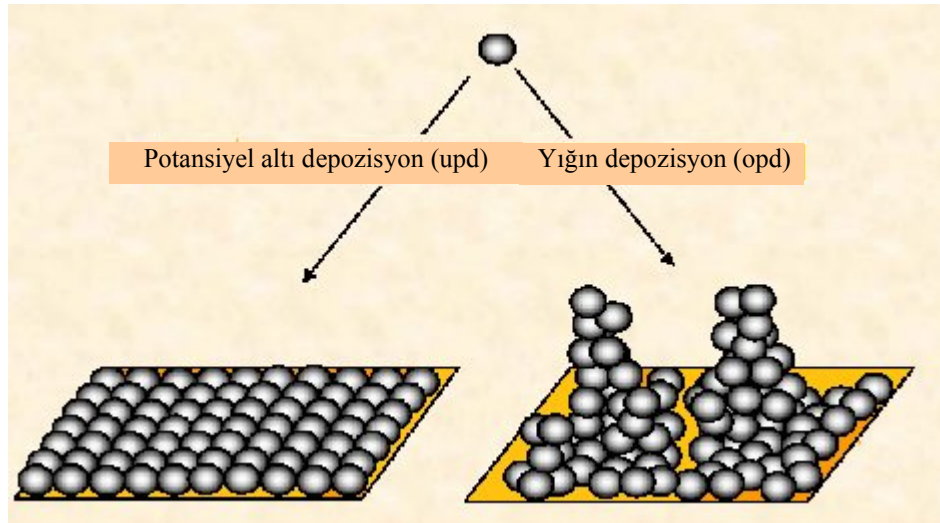
c)  $\Psi_{M-M} \leq \Psi_{M-S}$ ,  
 $d_M^\circ = d_S^\circ$



Şekil 4.8. a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi) b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) c) Frank-Van der Merwe (tabaka-tabaka büyüme)

Stranski-Krastanov mekanizması, küçük  $\Delta E$  değeri ile daha yüksek örgü uyumsuzluğuna sahip sistemlerde baskındır ve önemli derecede yüzey bozukluğu gösterir. Yüzey-atom arasındaki çekim kuvveti fazla olduğundan yüzeyde çok sayıda çekirdek oluşur. Şekil 4.8.b'de gösterilen bu mekanizmada üç boyutlu (3-D) adalar

ya önceden depozit edilen iki boyutlu (2-D) metal tabakalarının üzerinde ya da yapısal dalgalanmalar (değişimler) vasıtasıyla adsorplanmış iki boyutlu faz içerisinde oluşur. Büyük  $\Delta E$  ve küçük örgü uyumsuzluğuna sahip sistemlerde ise Frank-Van der Merwe mekanizmasına uygun iyi düzenlenmiş iki boyutlu metal tabakalaşması meydana gelir. Şekil 4.8.c'de görüldüğü gibi, tabaka-tabaka büyümenin sağlandığı bu tür sistemler aynı zamanda düşük yüzey bozukluğu içerir. Görüldüğü gibi opd bölgesindeki depozisyonlarda tek tip mekanizma mevcut iken upd bölgesinde uygulanan potansiyelin büyüklüğüne göre farklı mekanizmalar mevcuttur. Upd ve opd bölgelerinde gerçekleşen atomik büyüme arasındaki fark kabaca Şekil 4.9'daki gibi gösterilebilir.



Şekil 4.9. Potansiyel altı depozisyon ve yığın depozisyon şeması

Faz gelişimiyle ilgili prosesler yüzeydeki merkezlerde atomların birleşmesi ile oluşur. Gerçek bir kristal yüzeyi, bir atomun bağlanabileceği birbirinden farklı merkezlerin zengin bir biçimde dizilimine sahiptir. Genelde, tek kristal forma sahip yüzeyler atomik seviyede tamamen düz olup yapısal kusurları içermezler. Tek formu kristal yüzeyde atomların farklı bölgelerde adsorplanabileceği ilk kez Stranski tarafından önerilmiştir [117].

Stranski teorisine göre, etkin temas yüzeyi sayısına bağlı olarak büyüme safhasının gerçekleşebileceği beş bölge vardır. Etkin temas yüzeyi sayısı en fazla olan bölgeler

depozisyon için en favori bölgelerdir. Çünkü aktif bölge olarak adlandırılan bu bölgeler en kararlı yapıya sahiptir.

İyi bir elektrodepozisyon temas yüzey sayısının fazla olduğu bölgelerde gerçekleşir. Adsorpsiyon için tercih edilen bu bölgelere aktif bölgeler denir. En basit yaklaşımla, çekirdekleşme ile yüzeyde sabit merkezlerin oluştuğu kabul edilir [118]. Bewick, Fleischmann ve Thirsk (BFT) tarafından önerilen bu teoriye göre başlangıçta oluşan çekirdeklerin toplam miktarı, elektrot potansiyeli ile aktif bölgelere (tek atomik çukurlar, köşe bölgeler veya boşluklar vb.) veya sabit potansiyelde tercih edilen bölgelere bağlıdır. Bu yüzden kararlı çekirdek oluşum oranının düzenli bir kinetiğe uyması beklenir. Buna bağlı olarak da bu oluşum oranı, yüzeydeki aktif bölgelerin ( $N_0$ ) bir fonksiyonu olarak izah edilir.

$$N_{(t)} = N_0 \{1 - \exp(-A.t)\} \quad (4.15)$$

$N_{(t)}$ , çekirdek toplam miktarı;  $N_0$ , deneysel olarak belirlenen aktif bölgeler;  $A$ , çekirdekleşme hız sabiti ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) ve  $t$  ise zaman (s) ifadeleridir. Bu denklemle verilen ifadeyi sınırlayıcı iki kesin faktör vardır.

$A.t \gg 1$  durumunda;  $\exp(-A.t) \rightarrow 0$  olacağından, çekirdekleşme bölgelerinin sayısı ( $N_{(t)}$ ) başlangıç değerinde sabit kalır.

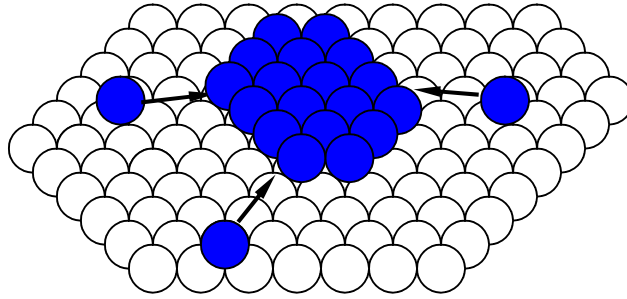
$$N_{(t)} = N_0 \quad (4.16)$$

Diğer taraftan  $A.t$ 'nin küçük değerleri için;  $\exp(-A.t) \approx 1 - A.t$  ve  $1 - \exp(-A.t) = A.t$  olacağından, çekirdekleşme bölgelerinin sayısı ( $N_{(t)}$ ) denklemdeki gibi olacaktır.

$$N_{(t)} = N_0 A.t \quad (4.17)$$

Yukarıda verilen son iki eşitlikte belirtilen bu iki sınırlayıcı durum sırasıyla ani (instantaneous) ve yavaş yavaş artan (progressive) çekirdekleşmeye uygunluk gösterir. Her iki durumda da depozitin büyümesi, bir atom veya bir molekül kalınlığında disk şeklinde düşünülen büyüme merkezlerinin çekirdekleşmesini içerir.

Bu büyüme merkezleri genişler, tek tabaka depozit oluşturmak için birleşir ve daha sonraki tabakalar yeni oluşan yüzeyde büyüme merkezlerinin yeniden çekirdekleşmesini gerektirir. Sonradan gelen atomlar ve moleküller ise merkezlerin genişleyen kısımlarına katılırlar. Bu durum Şekil 4.10'daki gibi şematize edilebilir. Elektrokristalizasyon prosesinde hız belirleyici basamak, genişleyen büyüme merkezlerinin (diskler) kenarlarına atom veya moleküllerin katılımı olarak kabul edildiği için söz konusu iki proses önem kazanmaktadır. Ani çekirdekleşmede çok sayıda ancak nispeten küçük çekirdekler oluşurken yavaş yavaş artan proseste az sayıda ve daha büyük çekirdekler oluşur.



Şekil 4.10. Genişleyen çekirdeğin (disk) kenarlarına atomların katılımı

Bir diğer elektrokimyasal metot çöktürme tekniğidir [119]. Bu tekniğe göre reaktantlardan biri elektrot yüzeyinde diğeri de çözeltide olmak şartıyla elektrodpozisyon yapılır. Örneğin, sülfür ihtiva eden çözeltiye bir kadmiyum elektrot batırılarak oksidasyon yapılır ve elektrot yüzeyinde CdS çökelekleri oluşturulur. Elde edilen film yüksek kalitede olmasına rağmen istenilen kalınlığa proses gereği ulaşamamaktadır [120].

Bu elektrodpozisyon yöntemlerinin dışında standart elektrodpozisyon metotları amorf ve polikristal oluşturma eğilimi gösterirler. Polikristal depozitlerin oluşumu için bazı temel nedenler vardır. Bunlar; bir bileşik yarıiletkenin elektrodpozisyonunda çekirdek oluşum ve büyümesi, düzenli substrat yapısının olmayışı, substrat ile depozit arasındaki örgü uyumsuzluğu ve substrat, çözücü, reaktant ve elektrolit safsızlıklarıdır [44].

#### 4.2.6. Kodepozisyon tekniği

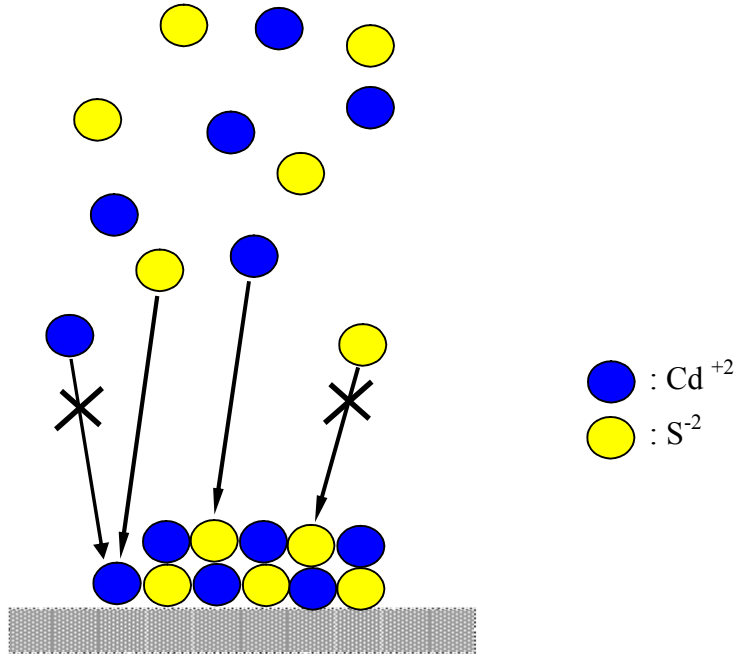
Elektrodepozisyonu en çok çalışılan bileşikler, periyodik cetvelin IIB ve VIA grupları ve arasındaki elementlerdir. Söz konusu grup bileşiklerinin elektrodepozisyonunda çok iyi sonuçlar alınan kodepozisyon (co-deposition) tekniği kullanılmaktadır [121-123]. Kodepozisyonda filmi oluşturan elementleri içeren tek bir zeltiden aynı anda ve aynı potansiyelde depozisyon yapılır. Bu metotta, sabit potansiyelde iken daha soy bileşenin redüksiyonu, daha az soy bileşenin redüksiyonunu uyarmaktadır [25]. Günümüzde kodepozisyon tekniği ile CdTe tabanlı fotovoltailer üretilmektedir. Kodepozisyonda metal konsantrasyonuna karşı ametal konsantrasyonu çok düşük tutularak depozisyonun ilk aşamalarında yüzeyde bileşik oluşumu sağlanır. Kodepozisyonun temeli söz konusu yüzey bileşiğinin oluşumuna dayanır. Diğer elektrodepozisyon tekniklerine göre hızlı ve pratik olan kodepozisyonda dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, stokiyometrinin ve yüzeyde bileşik oluşumunun sağlanabilmesi için zelti kompozisyonunun ve depozisyon potansiyelinin ayarlanması işlemidir [124, 125].

ECALE'ye alternatif olabilecek bu yöntemde, filmi oluşturan komponentleri içeren zeltiden uygun bir upd potansiyelinde elektrodepozisyon yapılırsa ECALE'de bahsedilen dezavantajların hiç biri söz konusu olmayacak ve elde edilen filmler de yüksek kalitede olabilecektir. Bu düşünce doğrultusunda Demir ve grubu tarafından geliştirilen kodepozisyon yöntemi ile ECALE'ye göre hiç bir potansiyel kaybı olmadan, çok daha kısa sürede ve depozisyon zeltisini değiştirmeksizin bileşik yarıiletken ince filmler sentezlenmektedir. Demir ve arkadaşları bu yöntemle PbS ince filmlerini, Pb ve S içeren tek bir depozisyon zeltisinden her iki elementin upd potansiyeline uygun tek bir potansiyelde sentezlemişlerdir [26]. ZnS [126] ve CdS [127] gibi II-VI bileşikleri elektrokimyasal kodepozisyon metodunun kullanılmasıyla başarılı bir biçimde oluşturulmuştur.

Aynı zeltide bulunan iyonların her birinin elementel hale geçeceği upd potansiyelinde potansiyel kontrollü depozisyon yapıldığında, her bir elementin atomik tabakaları yerine her bir elementin atomları birbiriyle birebir eşleşerek Şekil 4.11'deki gibi bileşik oluştururlar. Çünkü uygulanan potansiyel (upd) gereği aynı



elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomu gelemeyecektir. Bu proses, depozisyon süresi ile öngörülen kalınlığa kadar devam ettirilebilir. Bu metot, kısaca upd ile kodepozisyonun kombinasyonu olan yeni bir elektrokimyasal metottur.



Şekil 4.11. CdS 'ün upd bölgesinde kodepozisyon yöntemiyle sentezi

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmleri [27-29], nanotelleri [7] ve nanotüplerinin [30] elektrokimyasal sentezi üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, Te örgü bölgelerini Se atomları işgal ettiğinde oluşan bizmut selenür ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) bileşiğinin bizmut tellür ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) bileşiği ile benzer kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  genellikle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  yapısının içine doplanarak  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  katı çözeltilisinin oluşumu sağlanmıştır.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  termoelektrik materyallerin önemli bir sınıfını oluşturduğundan birçok karakterizasyon çalışması farklı sentez teknikleri kullanılarak uygulanmıştır [128].

## **BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT**

### **5.1. Materyaller**

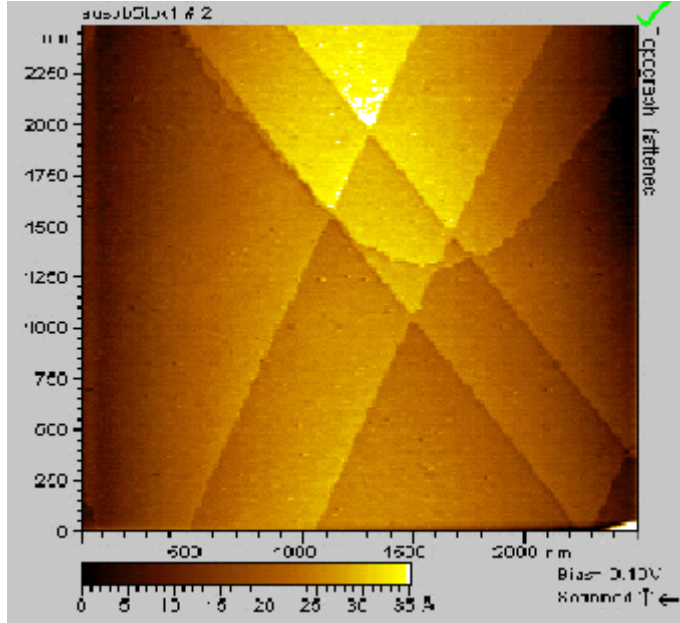
#### **5.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller**

Bölüm 2.2’de bahsedildiği üzere elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal dönüşümlerin yapıldığı elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal işlemlerde üç elektrotlu hücreye bağlı PAR 2273 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz deneyleri oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir [1].

Referans elektrot olarak bir Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrotu, karşıt elektrot olarak bir platin tel ve çalışma elektrotu olarak Au(111) elektrotu kullanılmıştır. Ucu top şeklinde damlaya benzer (111) oryantasyonlu tek kristal altın daha önce Hamelin’in tarif ettiği şekilde hazırlanmıştır [129]. Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir [49]. Dolayısıyla Au(111) elektrotunun laboratuvar şartlarında hazırlanması daha kolaydır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan tek kristal formulu 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 [130]. Sadece bu Au(111) yüzeyinde elektrokimyasal ölçüm yapabilmek için, Au(111) yüzeyleri hariç damlanın diğer bütün kısımları elektrokimyasal inaktif silikon ile kaplandı. Şekil 5.1'deki STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) görüntüsü bu teknikle oluşturulan Au(111) yüzeyini göstermektedir [36].



Şekil 5.1. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  ölçeğindeki görüntüsü

Oluşturulan altın yüzeyinin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı dönüşümlü voltametri tekniğiyle  $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde  $100 \text{ mV/s}$  tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınarak belirlenmiştir. Tek kristal formda Au(111) kristal yapısına sahip silikon gibi elektroaktif 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.

### 5.1.2. Kullanılan reaktifler

Elektrokimyada incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe, çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan

aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz içinde geçerlidir. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır.

Bu sebepten çözeltiler sadece yüksek kalitede deiyonize su ( $>18,2 \text{ M}\Omega$ ) kullanılarak hazırlanmıştır.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ince filmlerinin depozisyonunda kullanılan elektrolit çözeltisi, daha önce hazırlanmış olan ve  $0,1 \text{ M HNO}_3$  içeren  $2,5 \text{ mM Bi(NO}_3)_3$ ,  $2 \text{ mM TeO}_2$  ve  $0,3 \text{ mM SeO}_2$  stok çözeltilerinden alınan belirli miktarların karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Ayrıca Au(111) elektrotu kullanılmadan evvel voltamogramına bakılacağından  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların özellikleri ve çözeltilerin hazırlanış şekilleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

a) Bizmut (III) nitrat pentahidrat (% 98, Sigma-Aldrich) :  $10 \text{ mM}$   $100 \text{ mL}$ 'lik stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır.  $10 \text{ mM}$ 'lık çözelti için  $0,485 \text{ g Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tartılıp  $250 \text{ mL}$ 'lik beherde bir miktar su ve  $\text{HNO}_3$  varlığında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde çözündürülmüştür. Ortamdaki  $\text{HNO}_3$ , derişik çözeltiden  $0,1 \text{ M}$  olacak şekilde ( $0,7 \text{ mL}$ ) alınmış olup çözeltilerin pH'sı  $1,0$  civarında ayarlanmıştır. Çözelti balonjojeye alınarak deiyonize su ile hacmi  $100 \text{ mL}$ 'ye tamamlandı.

b) Tellür (IV) oksit (% 99,9 Merck) :  $10 \text{ mM}$   $100 \text{ mL}$  stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır. Bu çözelti için  $250 \text{ mL}$ 'lik beherde bir miktar su ve  $0,7 \text{ mL HNO}_3$  ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde bir süre ısıtılmıştır.  $0,16 \text{ g TeO}_2$  tartılıp ısıtılan karışıma yavaş yavaş eklenerek karıştırılmıştır. Karışım su ilavesiyle iyice çözüldükten sonra balonjojeye alınarak deiyonize su ile hacmi  $100 \text{ mL}$ 'ye tamamlanmıştır.

c) Selenyum (IV) oksit (% 99,8 Sigma-Aldrich) :  $10 \text{ mM}$   $100 \text{ mL}$  stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır. Bu çözelti için  $0,11096 \text{ g SeO}_2$

tartılıp direkt 100 mL'lik bir balonjojeye alınmıştır. Üzerine 0,7 mL HNO<sub>3</sub> ve bir miktar su ilavesiyle çalkalanarak çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti deiyonize su ile 100 mL hacme tamamlanmıştır.

d) Nitrik asit çözeltisi (d=1,39 g/mL, % 65'lik, Merck) : 0,1 M 250 mL stok çözeltisi için 1,7 mL derişik asit bir miktar deiyonize su bulunan balonjojeye alınarak hacmi tamamlanmıştır. Hazırlanan bu 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolitlerin hazırlanılmasında yapılan bütün seyreltmelerde kullanılmıştır.

e) Sülfürik asit çözeltisi (d=1,8 g/mL, % 98'lik, Merck) : 1,0 M 500 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi için 27 mL derişik asit çözeltisi, içerisinde deiyonize su bulunan balonjojeye soğuk su altında tutularak ve yavaşça çalkalayarak azar azar ilave edilmiş ve hacmi tamamlanmıştır.

## 5.2. Deneysel Kısım

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Bi, Te ve Se çözeltilerinin üçlü elektrot sistemine sahip elektrokimyasal hücrede dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. 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 2.3.1'de teorisi verilen dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile çeşitli konsantrasyonlara sahip Bi, Te ve Se çözeltileri ile bunlardan hazırlanan ikili ve üçlü karışımların voltamogramları alınmıştır. Yapılan bu ön çalışmalar sonunda söz konusu elementler için her bir aşamada elde edilen voltamogramlar incelenerek uygun çalışma şartları (konsantrasyon ve potansiyel) saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Bi, Te ve Se çözeltileri için uygun konsantrasyonların sırasıyla 2,5 mM, 2,0 mM ve 0,3 mM olduğu anlaşılmıştır.

Birinci aşamada, bu teknik ile Bi, Te ve Se'un sırasıyla 2,5 mM, 2,0 mM ve 0,3 mM çözeltilerine ait upd ve opd bölgelerindeki dönüşümlü voltamogramları silikon kaplı Au(111) substratı üzerinde ayrı ayrı alınmıştır. İkinci aşamada, 2,5 mM Bi ve 2 mM

Te çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla elde edilen Bi-Te karışımının dönüşümlü voltamogramı alınarak tekli voltamogramları ile karşılaştırılmıştır. Üçüncü aşamada ise, gene yukarıda verilen 2,5 mM Bi, 2,0 mM Te ve 0,3 mM Se çözeltilerinin eşit hacimleri karıştırılarak hazırlanan üçlü sistemin dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  üçlü alaşım için depozisyon potansiyeli Bi, Te ve Se'a ait dönüşümlü voltametri dataları ile üçlü karışım voltamogramına dayanarak kodepozisyon için uygun upd potansiyeli bulunmuştur. Bu voltamogramlar yardımıyla  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ince filmlerinin elektrodepozisyonu Bi, Te ve Se'un upd bölgesiyle örtüşen potansiyelde yani -0,02 V'ta gerçekleştirilmiştir.

Belirtilen potansiyelde (-0,02 V) silikon ile kaplanmamış Au(111) substratı üzerinde  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ince filmlerinin kodepozisyonu potansiyel kontrollü elektroliz ile gerçekleştirilmiştir. Aynı potansiyelde depozit olan ince filmler deiyonize su ile yıkama işleminden sonra EDS, SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. EDS ile elementel analiz yapılırken 2 saat süreyle depozit olan ince filmlerde karşılaştırma yapmak amacıyla Bi ve Te derişimleri aynı tutularak Se miktarları değiştirilmiştir. Farklı sürelerde (1, 2 ve 3 saat) depozisyonu yapılan filmlerin zamanla gelişimi ve nano boyutunun nasıl değiştiği SEM yüzey analizi ile gözlemlenmiştir.

### 5.3. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Oluşturulan filmlerin karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak belirlenmiştir. XRD örnekleri X-ray difraksiyonu ile  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ) kullanılarak alınmıştır. Filmlerin morfolojileri SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile incelenmiştir. Filmlerin kimyasal kompozisyonu ise SEM cihazına bağlı enerji dağılımlı X-ray spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir.

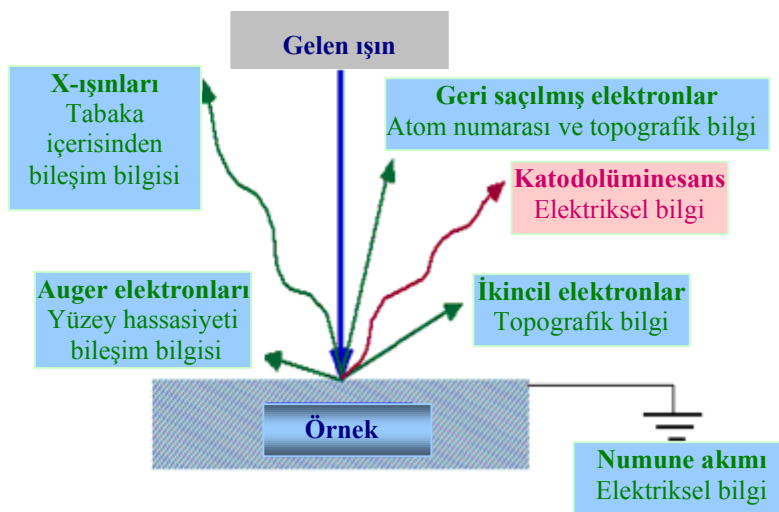
#### 5.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), detaylı malzeme karakterizasyonu amacıyla kullanılan çok amaçlı bir cihazdır. İncelemenin hassasiyeti arttıkça hem çözünürlüğü

hem de odak derinliği daha yüksek olan güçlü cihazlar gerekmektedir. SEM; makul fiyatı, kullanım kolaylığı ve geniş bir aralıkta bilgi vermesinden dolayı diğer mikroskoplara nazaran tercih edilir hale gelmiştir. Taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlamaktadır [131-134].

Taramalı elektron mikroskobunda katı numunenin yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Bu teknikte yüzeyde çeşitli türde sinyaller oluşur. Numune ile elektron demetinin etkileşmesi amacıyla numune ön hazırlık işleminden geçirilmelidir. İyi görüntü elde edilebilmesi için yüzeyin temiz ve numunenin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekir. Öncelikle vakumda buharlaşabilecek su, çözücü ve diğer bütün materyaller numuneden uzaklaştırılır. Bitki, seramik gibi metalik olmayan örnekler elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla iletken bir maddeyle kaplanmalıdır. Metallerde ise kaplamaya gerek yoktur. Hazırlanan numuneler cihaza ait numune odasına sabit olacak şekilde yerleştirilir.

Numune ile gelen elektron demeti çarpıştığında Şekil 5.2’de gösterildiği gibi hem foton hem de elektron sinyalleri yayılmaktadır. Bunlar; birincil geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışınları, katodoluminesans ve Auger elektronlarıdır [135]. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılan ve ikincil elektronlardır.



Şekil 5.2. Elektron-numune etkileşiminin gösterimi

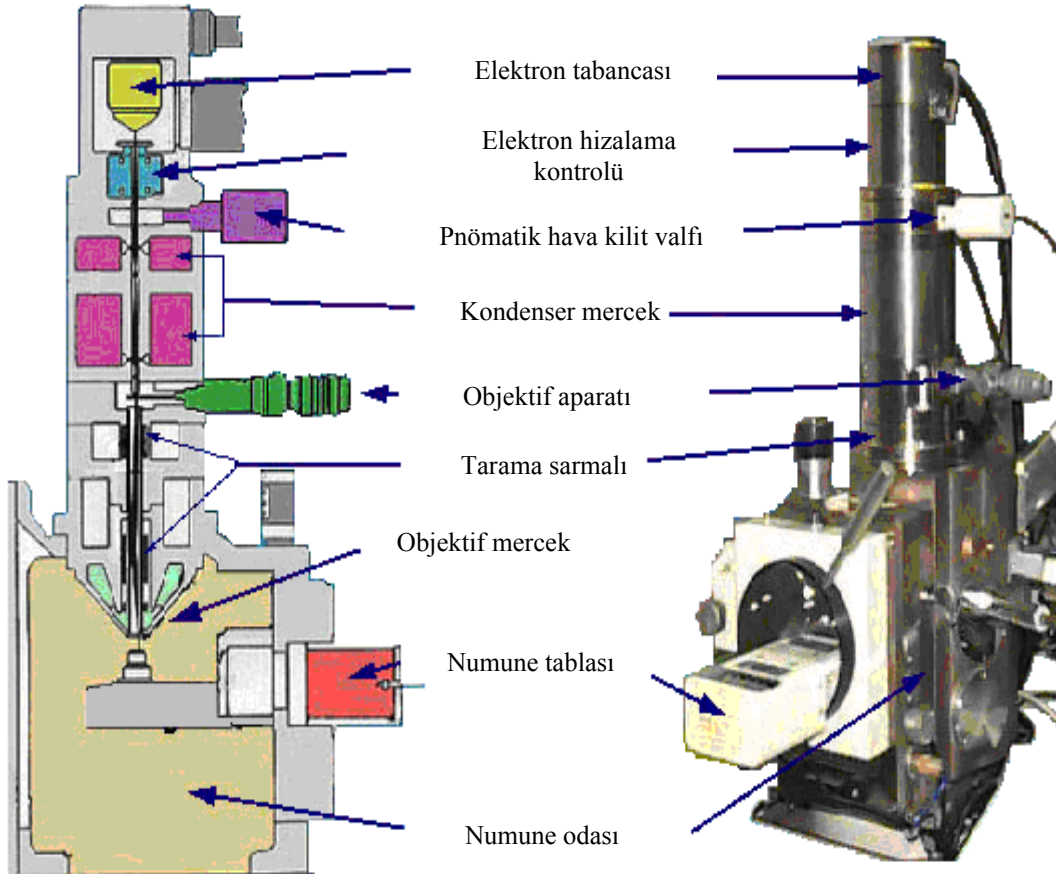
Geri saçılmış elektronlar (BE), elastik saçılma sonucunda meydana gelirler. Gelen elektron ışınının hızlandırma voltajı 10-20 kV olduğu durumda, her tür radyasyon geniş bir spektrum ile yüzeyden ayrılır. BE'ların enerji dağılımı yüzeye gelen elektronların enerjisine, dış kabuk elektronlarının sayısına, malzemenin atom numarasına ve numunenin yüzey eğriliğine bağlıdır. Malzemenin atom numarası arttıkça gelen ışınla çarpışma azalır ve daha az enerji kaybolur. Yüksek atom numaralı malzemelerde birçok elektron yüzeye yakın atomlarca geri saçılır ve elektron enerjisinde küçük bir değişim olur. Bu sebeple geri saçılan elektronların enerji üretimi, spektrumu ve çıkış derinliği (elektronların üretildiği derinlik) malzemenin atom numarasıyla direkt ilgilidir. Geri saçılan elektronlar objektif merceğinin altındaki iki katı hal dedektörü tarafından dedekte edilirler.

İkincil (sekonder) elektronlar (SE), zayıf bağlı atomik elektronlar ile geri saçılmış elektronların etkileşimiyle oluşur. Sekonder elektronların enerji spektrumu gelen elektronların enerjisinden ve numune malzemesinden bağımsızdır. Sekonder elektronların % 70'i 15 eV'dan küçük enerjiye sahiptir ve yaklaşık 50 eV'da sekonder elektron frekansı sifira yaklaşır. Sekonder elektronlar numune odasında bulunan sekonder elektron dedektörü (sintilatör) tarafından dedekte edilirler. Geleneksel olarak, 50 eV altında enerji yayan bütün elektronlar sekonder elektron ve daha fazla enerji ile numuneyi terk eden elektronlar geri saçılmış elektron olarak tanımlanır. Düşük enerjili elektronların yüzeyden çıkma ihtimali oluştukları derinlik arttıkça üstel olarak azalır. Sekonder elektron üretimi için birinci faktör gelen ışın ve numune yüzeyi arasındaki açıdır. Işın yüzeye küçük açı ile düştüğü zaman daha fazla elektron üretilir.

SEM cihazının ana kısımları; elektron kaynağını ihtiva eden elektron kolonu (elektron tabancası), manyetik odaklayıcı mercekler (kondenser ve objektif lens), numune vakum odası, tabla bölgesi ve kontrol paneli, tarama modülü ve elektronik güç elemanlarını içeren elektronik konsoldur. Genellikle bir katı hal EDS x-ışınları dedektörü elektron kolonuna tutturulmuştur ve tablanın hemen üzerinde bir çıkıntı oluşturmuştur. Çalışmalarda kullanılan SEM cihazına ait kolon şeması Şekil 5.3'de gösterilmiştir.

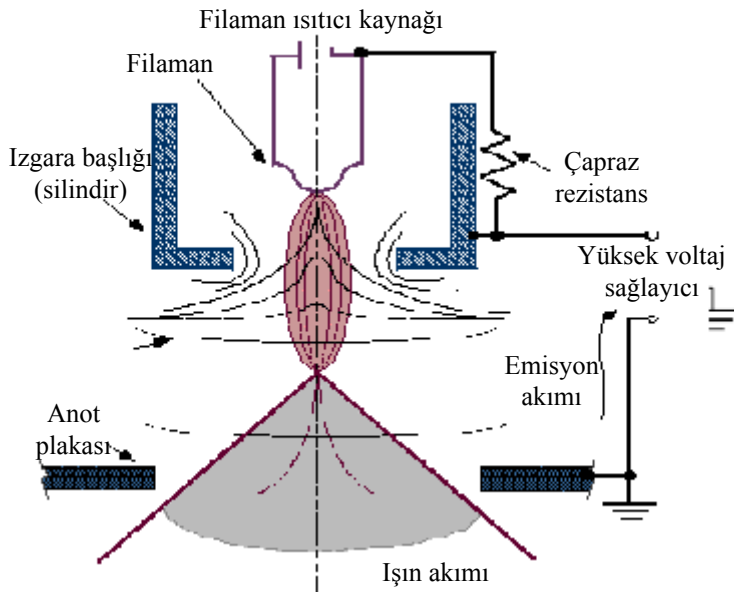


Elektron ışını ısıtılan bir elektron kaynağından (katot) yayılır ve elektromanyetik merceklerle küçük çaplı olacak şekilde odaklanır. Termoiyonik tungsten ve lantanyum hekzaborür ( $\text{LaB}_6$ ) tellerden hazırlanmış katot türleri en çok kullanılan filamanlardır. Cihaza uygulanan voltaj (hızlandırma voltajı) 10-50 kV civarındadır. Numune yüzeyine gelen primer elektron akımı ise yaklaşık  $10^{-7}$ -  $10^{-8}$  A'dır [136].



Şekil 5.3. SEM cihazının kolon görüntüsü

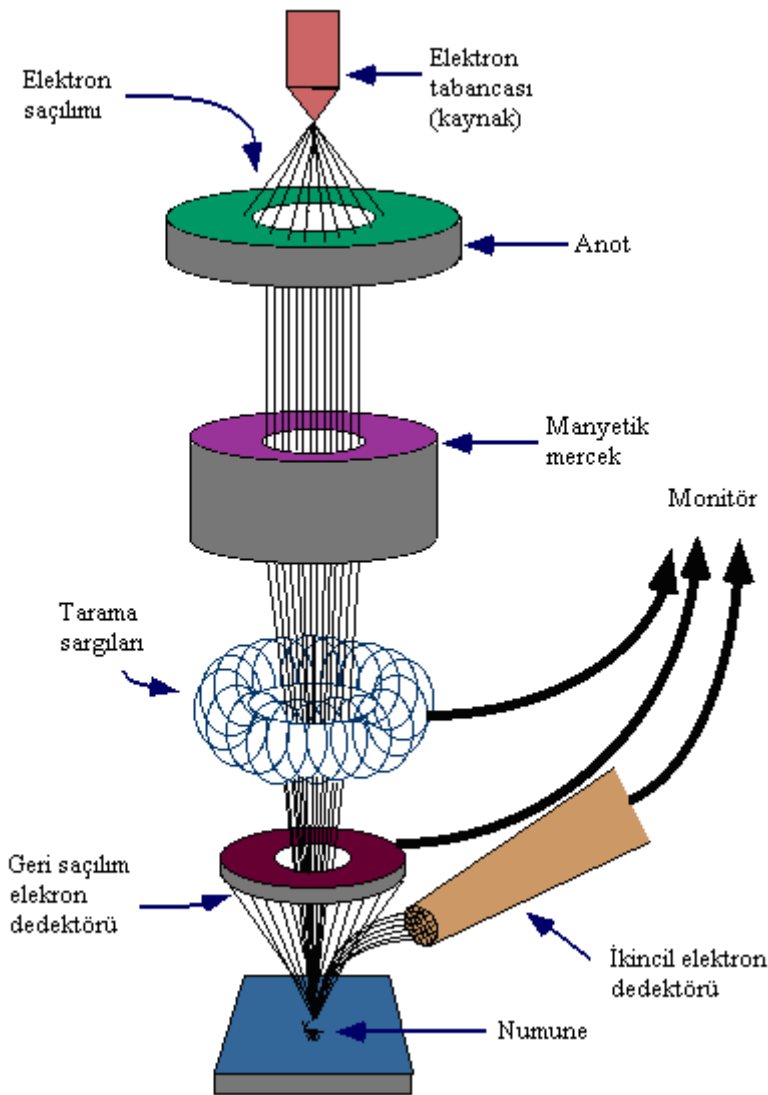
SEM'de Wehnelt kabı içerisindeki elektron kaynağı numunenin yüzeyine bakan ince bir prob içerisine vakum altında ayarlanmıştır. Elektron tabancası mümkün olduğunca küçük bir noktadan elektronları yayacak kaynak meydana getirirken, yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası güçlü çekim kuvveti oluşturarak elektronları hızlandırmakta ve numuneye doğru yönlendirmektedir. Bu durum Şekil 5.4'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Elektron kaynağı

İnce elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri kullanılırken, elde edilen demeti büyütmeden numune üzerine odaklamak için de objektif mercekler kullanılır. Kondenser ve objektif mercek sistemine genel manada manyetik mercek adı verilir. Bir veya daha çok mercekten oluşan kondenser mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar; objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Şekil 5.5’de de görüldüğü gibi elektron ışını, televizyon ekranında görüntü oluşturmak için kullanılan katot ışın tüpünde (CRT) olduğu gibi tarama sargıları yardımıyla numuneyi tarar.

SEM ile tarama işlemi objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır. Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalini zamanın bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç pozisyonuna dönmesi sağlanır.



Şekil 5.5. SEM cihazının çalışma prensibi

Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde bir miktar kaydırılır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller numuneyle etkileştikten sonra sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya yüklenir.

Sonuç olarak, elektronlar yüzeye nüfuz ettikçe yüzeyden elektronların veya fotonların yayılmasına yol açan etkileşimler meydana gelir. Numune yüzeyinden yayılan elektronların makul bir kısmı dedektörlerde toplanır. Dedektörlere gelen

elektron akımı primer ışının akımından daha düşüktür ( $10^{-12}$  A) ve bu yüzden amplifier ile büyütme yapılmalıdır. Bu yolla katot ışını tüpünde bir görüntü meydana gelir ve numune üzerine çarpan her bir nokta ekran üzerinde uygun bir nokta olarak işlenir.

SEM ile elde edilebilecek görüntülerde sağlanabilecek büyütme (M),

$$M = W/w \quad (5.1)$$

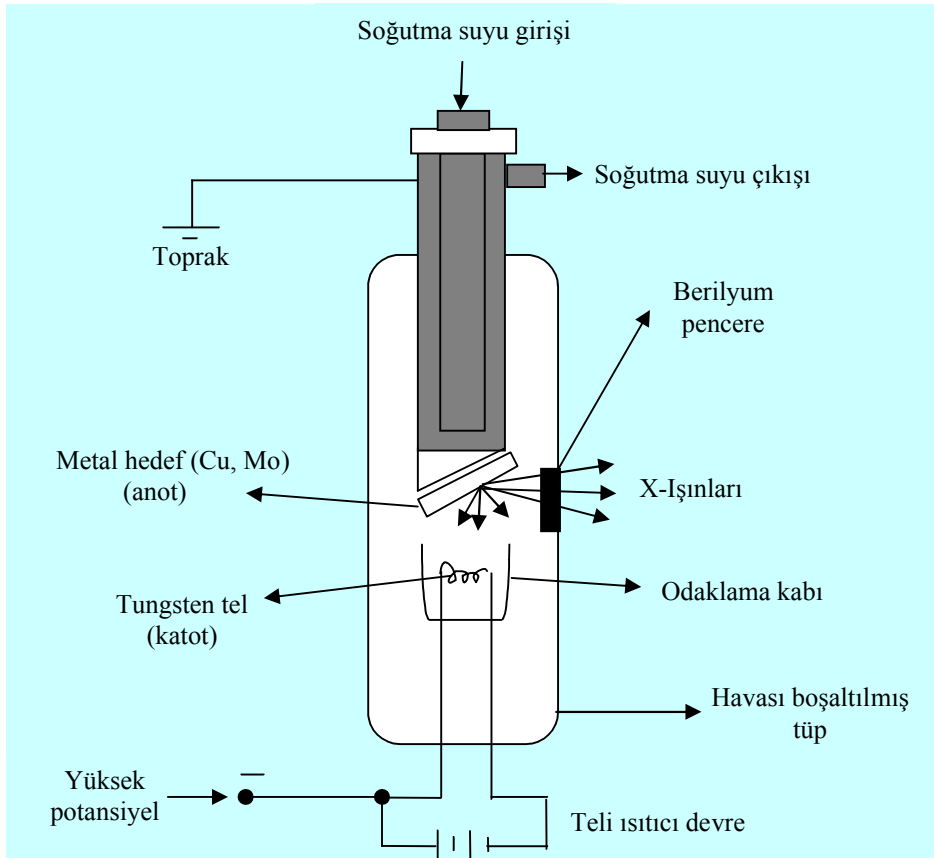
ile verilir. Burada W, CRT ekranının genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W sabit olduğundan, w azaltılarak büyütme (M) sağlanabilmektedir [34]. Diğer taraftan, SEM kullanılırken vakum altında çalışılmalıdır. Gerekli vakumu sağlamak için, bir difüzyon pompası veya turbomoleküler pompa kullanılır [137]. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Elektrodepozisyon sonucu elde edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmlerinin yüzey analizi elektron kaynağı olarak tungsten katot kullanılan JEOL, JSM-6060LV marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 5.3.2. X-ışını kırınımı yöntemi

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında elde edilebilecek bilgilerin çoğu x-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile sağlanabilir. Bundan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışını ile içinden geçtiği madde elektronları arasında oluşan etkileşme neticesinde saçılma meydana gelir. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparak kırınımı meydana getirir [138].

XRD çalışmalarında, dalga boyları sabit olan x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit olan x-ışınlarını elde etmek için ısıtılan bir tungsten filamandan ısı etkisiyle yayılan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Bu olayın gerçekleştiği bir x-ışını tüpü Şekil 5.6'da gösterilmektedir [33].



Şekil 5.6. Bir x-ışını tüpü

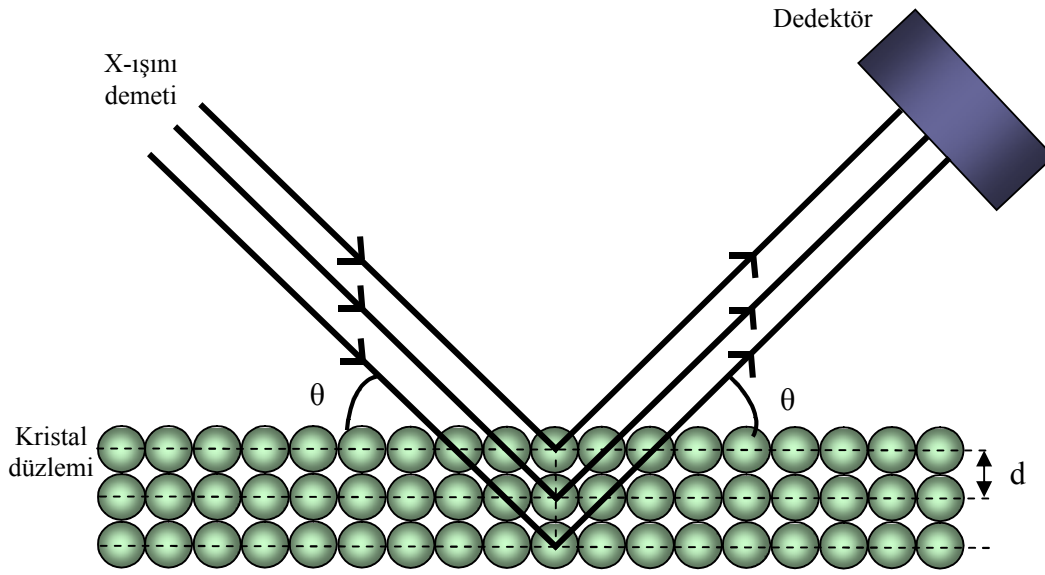
Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer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

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.2)$$

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

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansımaları olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Bir kristal düzlemine düzensiz bir şekilde gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa istenilen kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına eşit olacağından ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma 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 ( $\theta$ ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık ( $d$ ) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine  $\theta$  açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi düzenli tek kristal yapısına ait ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi

Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 5.8'deki MB ve BN yol farkının ( $\Delta l$ )  $\lambda$  dalga boyuna veya  $\lambda$ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 5.8'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

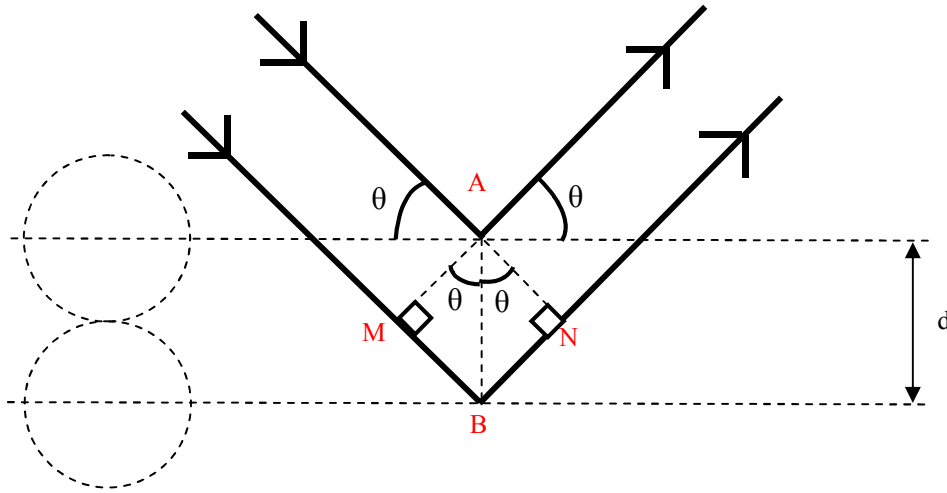
$$\Delta l = MB + BN \quad (5.3)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (5.4)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (5.5)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 5.8. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (5.6)$$

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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (5.7)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve  $\lambda$  (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [34].

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$  kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanılmıştır.



### 5.3.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi

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 elektron 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmlerinin bu teknik ile elementel analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

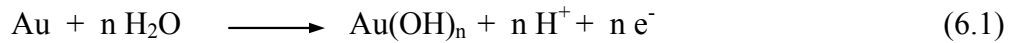
## BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

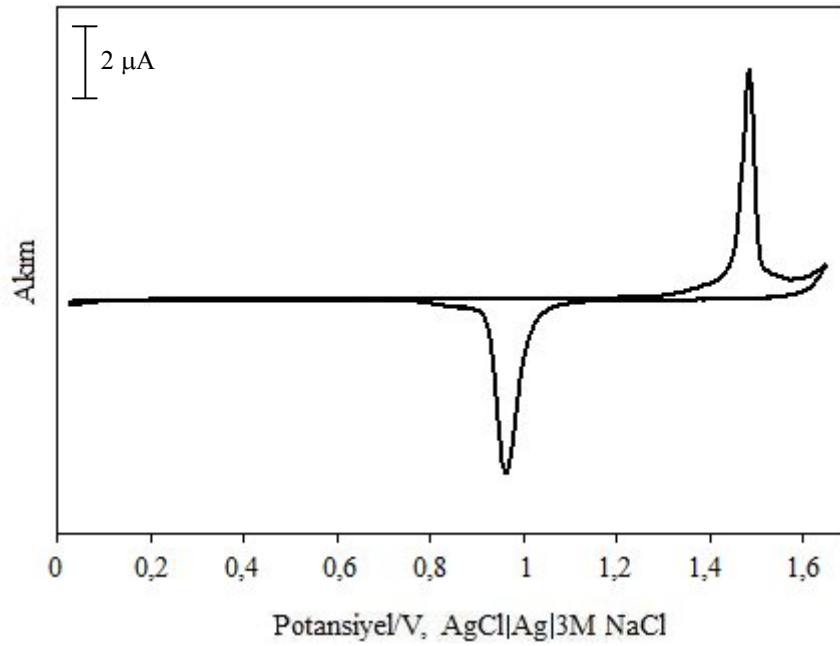
### 6.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

Au(111) elektrotu üzerinde farklı konsantrasyonlardaki Bi, Te ve Se'un elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Upd ve opd bölgelerindeki dönüşümlü voltamogramlar kısım 2.3.1'de anlatıldığı şekilde alınarak her bir elementin upd potansiyeline ait uygun kodepozisyon bölgesi belirlendi.

#### 6.1.1. Au(111) elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Çalışma elektrotu olarak kullanılacak olan Au(111) substratı daha evvel kısım 5.1.1'de tarif edildiği şekilde hazırlandı. Oluşturulan altın yüzeyinin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki elektrotun 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınarak belirlendi. Her elektrokimyasal işlem öncesinde Au(111) elektrotun bu şekilde dönüşümlü voltamogramı alınarak elektrot yüzeyi test edildi. Tek kristal formda (111) yapısına sahip silikon kaplı altın elektrot, Şekil 6.1'de görüldüğü gibi oldukça keskin depozisyon ve sıyırılma pik çifti vermektedir. Voltamogramda 1,50 V civarında görülen pik Au(111) elektrotunun oksidasyonuna; 0,90 V civarında görülen pik ise redüksiyonuna tekabül etmektedir. Söz konusu piklerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [139]:



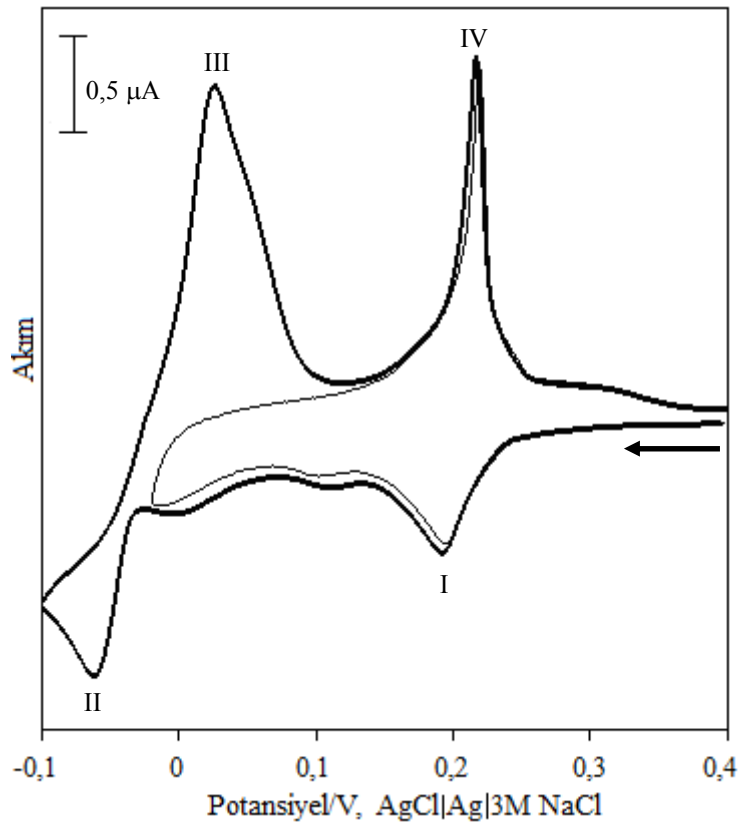


Şekil 6.1. Au(111) elektrotunun 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

### 6.1.2. Bizmutun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan Au(111) elektrotu üzerinde öncelikle bizmutun elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O tuzundan hazırlanan 2,5 mM asidik bizmut çözeltilerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 6.2’de gösterilmektedir.

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.



Şekil 6.2. Au(111) elektrotu üzerinde 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları

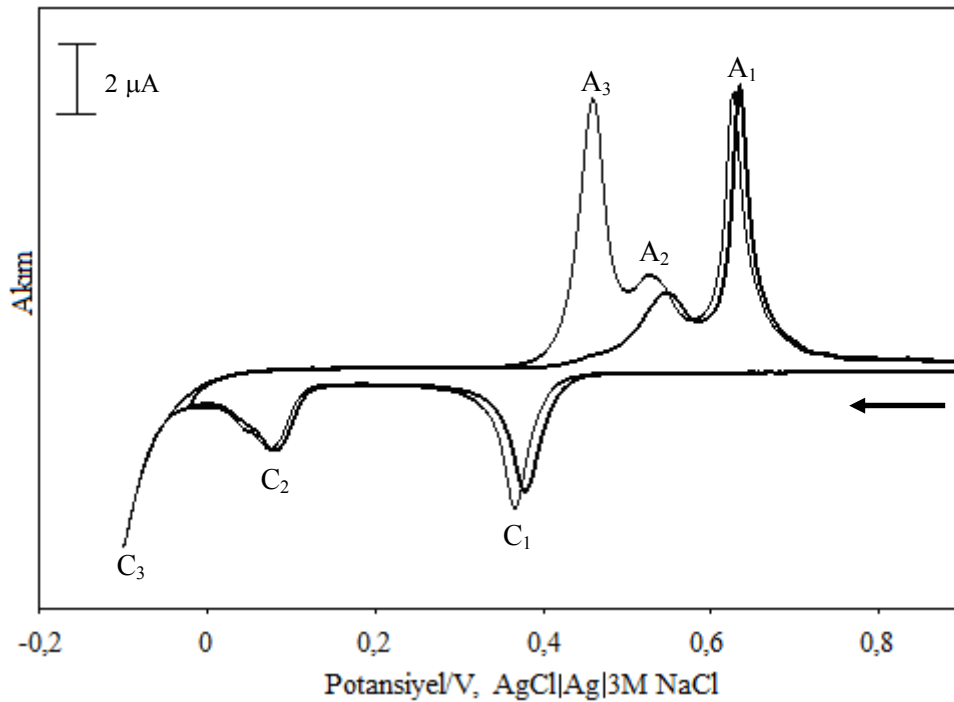
Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, 0,1 M  $\text{HNO}_3$  ve 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  içeren çözeltinin Au(111) substratı üzerinde ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elektrot potansiyeli 0,40 V ve -0,02 V arasında tarandığı zaman indirgeyici upd piki (I) 0,2 V civarında görülmektedir. Eğer Au(111) elektrotunun potansiyeli -0,02 V’tan daha negatif potansiyellere taranırsa, indirgeyici upd piki (II) -0,07 V’ta ortaya çıkmaktadır. Potansiyel tersine tarandığında Bi yığın oksidasyonundan meydana gelen opd sıyrılma piki (III) 0,02 V civarında oluşmaktadır. Potansiyel pozitif değerlere doğru taranmaya devam ettirildiğinde ise yaklaşık 0,23 V’ta Bi’un opd sıyrılma piki (IV) görülür. Au(111) substratı üzerinde Bi’un gösterdiği bu voltametrik davranış literatür ile uyum halindedir [140].

Bu sonuçlara göre alınan dönüşümlü voltamogramlardaki Bi upd pikinin (I) maksimumu ile yığın depozisyonun başlangıcı arasındaki potansiyel aralığı olan 0,19 ile -0,02 V arasındaki bölgede yapılacak elektroliz neticesinde elektrot yüzeyinde bizmutun sadece tek atomik tabaka depozitinin gerçekleşeceğini söyleyebiliriz. Söz

konusu depozit miktarı (istisnai durumlar hariç), upd'unun prensibi gereği çözeltideki türün konsantrasyon ve depozisyon süresi arttırılsa dahi değişmeyecektir.

### 6.1.3. Tellürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Au(111) elektrotu üzerinde tellürün elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla  $\text{TeO}_2$  bileşiğinden hazırlanan 2 mM asidik tellür çözeltisinin 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 6.3 ile 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'un upd potansiyellerine tekabül ederken, A2 ve A1 oksidasyon pikleri ise Te'un upd sıyrılma potansiyellerine karşılık gelmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli -0,02 V değerine kadar tarandığında Te opd depozisyonu oluşmamaktadır.



Şekil 6.3. Au(111) elektrotu üzerinde 2 mM  $\text{TeO}_2$  çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları

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.

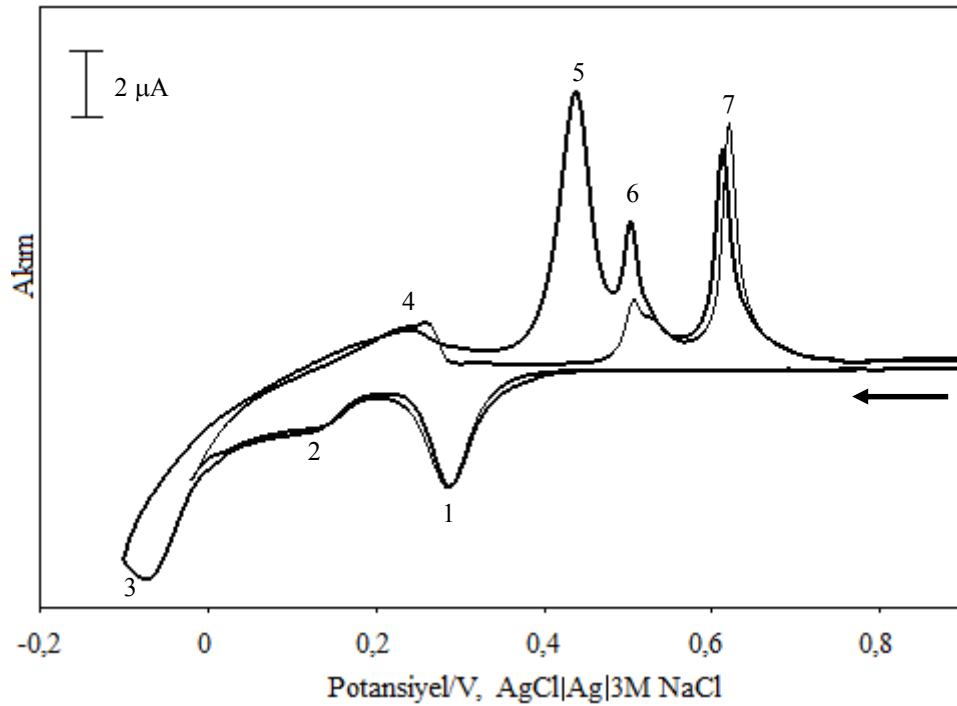
Sonuç olarak bu donuşuml voltamograma göre boye bir cozeltiden upd bölgesinde tellürün tek atomik tabaka halindeki depozisyonu, ikinci upd pikinin maksimumu ( $0,10$  V) ile opd depozisyonunun henüz başlamadığı potansiyele ( $-0,02$  V) kadar olan bir aralıktaki potansiyelde yapılabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, literatürde verilen sonuçlar ile ortuşmektedir [141-143].

Yukarıdaki her iki elementin donşuml voltamogramlarındaki piklerin sadece literatüre göre uyumlu olup olmadığı tespit edilmiş olup, upd karakteristikleri yahut opd karakteristikleri verilmemiştir. Cnkn amaç, literatürle ortuşen elektrokimyasal davranışları tespit edip, bunlara uygun elektrodpozisyon şartlarını belirlemektir.

#### **6.1.4. Bi-Te sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi**

Bi ve Te cozeltilerine ait ayrı ayrı donşuml voltamogramlar alındıktan sonra, her iki elementi de içeren asidik cozelti ile Au(111) elektrotu üzerinde donşuml voltamogramlar alınmıştır. Bu amaçla  $0,1$  M  $\text{HNO}_3$  içeren  $2,5$  mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ile  $2$  mM  $\text{TeO}_2$  cozeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla hazırlanan cozelti karışımının  $100$  mV/s tarama hızı ile alınan ve şekil 6.4'te gösterilen donşuml voltamogramları yukarıda verilen  $2$  mM  $\text{TeO}_2$  ve  $2,5$  mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 'ın donşuml voltamogramlarından farklılık göstermektedir. Elektrotun potansiyeli,  $0,90$  V ile  $-0,1$  V potansiyelleri arasında negatif yönde tarandığında  $0,28$  V,  $0,15$  V ve  $-0,09$  V potansiyellerinde 1-3 ile işaretli üç adet redüktif pik gözlenmektedir. Potansiyel pozitif yönde tarandığında ise anodik sıyrılma pikleri (4-7),  $0,23$  V,  $0,44$  V,  $0,51$  V ve  $0,62$  V potansiyellerinde ortaya çıkar.

Dönüşüm potansiyelleri değiştirildiğinde 3 ve 5 piklerinin birbirine konjuge olduğu açıkça görülmektedir. Cnkn dönüşüm potansiyeli  $-0,02$  V'tan pozitifte cevrildiğinde 3 no'lu pik oluşmadığı için 5 no'lu oksidasyon piki oluşmamaktadır.



Şekil 6.4. Au(111) elektrotu üzerinde eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ve 2 mM  $\text{TeO}_2$  sisteminin dönüşümlü voltamogramları

Şekil 6.4, Şekil 6.3’de verilen Te voltamogramıyla karşılaştırıldığında C1 pikine karşılık gelen 1 piki, 0,07 V kadar negatif potansiyele kayarak yaklaşık 0,28 V’ta oluşmaktadır. Bi(III) iyonlarının varlığında birinci Te upd pikinin bu davranışının literatürde benzer bir örneğini Gomez ve arkadaşları Cd–Te sistemi için vermiştir [144]. Söz konusu çalışmaya göre  $\text{Cd}^{+2}$  iyonları varlığında  $\text{Te}^{+4}$ ’ün redüksiyon pikinin daha negatif potansiyelerde ortaya çıkması, ortama  $\text{Cd}^{+2}$ ’nin eklenmesiyle elektrotta adsorbe haldeki  $\text{Te}^{+4}$ ’ün difüze hale geçmesinden (elektrot yüzeyinden ayrılması) kaynaklanmaktadır. Buna göre benzer bir durumun da Bi–Te sisteminde gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Potansiyel daha negatif değerlere doğru tarandığı zaman 0,13 V’ta diğerlerine göre daha geniş olan 2 no’lu katodik pik görülmektedir ve Şekil 6.3’de ikinci Te upd piki (C2) ile karşılaştırıldığında daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Şekil 6.2 ile Şekil 6.4 kıyaslandığında ise 2 piki, Bi upd pikinden (I) daha negatif potansiyelde meydana gelmektedir. Bu gözlemler 2 pikinde, Bi upd’sinin ve ikinci Te upd’sinin aynı anda gerçekleşmiş olabileceğini göstermektedir.

Potansiyel daha düşük değerlere tarandığında üçüncü redüktif pik (3)  $-0,09$  V civarında hem Bi hem de Te'ün yığın depozisyon piki olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.2 ile Şekil 6.4 kıyaslandığında, Şekil 6.2'de Bi opd sıyrılması ile örtüşen ve  $0,02$  V civarında bulunan anodik pikin Şekil 6.4'teki geri tarama esnasında kaybolduğu görülmektedir. Şekil 6.4'te pozitif yöndeki tarama ilerledikçe Şekil 6.2'deki Bi opd oksidasyonuna karşılık gelen oksidatif pik (4) yine aynı potansiyelde elde edilmiştir. İkinci anodik pik (5), Şekil 6.3'teki A3 piki ile kıyaslandığında yaklaşık  $0,03$  V daha negatif potansiyele kaymış olup yaklaşık  $0,44$  V'ta meydana gelmiştir. Benzer davranışları Stacy ve grubu Bi-Te sisteminde tespit etmiş olup, söz konusu pikte Te yerine  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sıyrılmasının gerçekleştiğini belirlemişlerdir [145]. Buna göre 3 numaralı pik  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  opd kodepozisyonuna karşılık geldiğine göre 5 numaralı anodik pikin de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  opd sıyrılmasına tekabül etmesi beklenen bir durum olacaktır. Piklerin depozisyon potansiyelinde meydana gelen bu kaymalar bir yüzey bileşiği ya da alaşımı oluştuğunda ortaya çıkan serbest enerjinin bir ölçüsüdür [141].

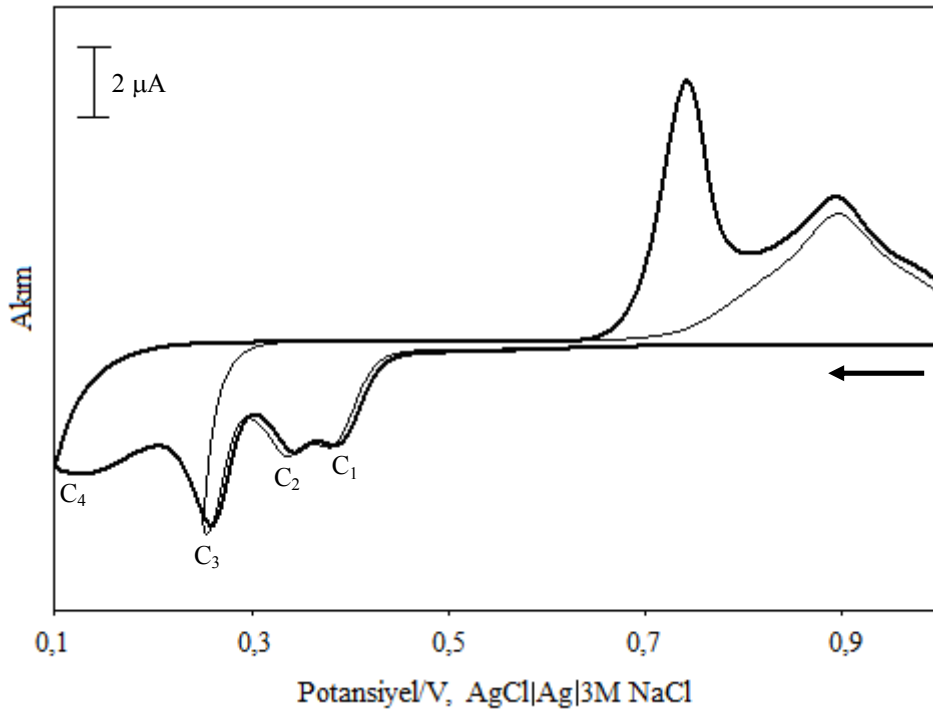
Son iki anodik pik (6 ve 7), Şekil 6.3'deki karşılığı olan A2 ve A1 pikleri ile karşılaştırıldığında aynı potansiyelerde oluştukları açıkça görülmektedir. Eğer Bi ve Te'ün opd bölgesiyle uyumlu olan  $-0,02$  V'ta elektrot potansiyeli sabit tutulursa, Bi ve Te eşzamanlı olarak elektrot üzerine depozit olacaktır. Elde edilen sonuçlar Bi-Te sistemi için kaydedilen daha önceki çalışmalarla uyum göstermektedir [1, 145, 146].

### 6.1.5. Selenyumun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Au(111) substratı üzerinde selenyumun elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda, upd ve yığın depozisyon bölgelerinde dönüşümlü voltamogramlar alınarak konsantrasyon etkisiyle meydana gelen değişimler gözlemlendi. Bu amaçla hazırlanan  $3$  mM ve  $0,3$  mM asidik  $\text{SeO}_2$  çözeltilerinin öncelikle upd bölgesinde, ardından opd bölgesinde  $100$  mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındı. İlk olarak sadece  $3$  mM Se çözeltisi için upd ve opd bölgelerini içine alan potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogram alınarak incelendi. Daha sonra  $0,3$  mM Se'un dönüşümlü voltamogramları alınarak karşılaştırma yapıldı.



Şekil 6.5 ile verilen dönüşümlü voltamogramlarda 0,1 M HNO<sub>3</sub> içeren 3 mM SeO<sub>2</sub> çözeltisinin voltametrik davranışını incelemek amacıyla elektrot potansiyeli 1,00 V ile 0,25 V arasında taranmıştır. Tarama sonunda dört adet redüksiyon piki ile iki adet oksidasyon piki elde edildi. Dönüşüm potansiyeli 0,26 V olarak belirlendiğinde Se'un sadece C1-C3 upd redüksiyon pikleri ile yaklaşık 0,90 V'taki upd sıyrılma piki görülmektedir [147, 148].



Şekil 6.5. 3 mM SeO<sub>2</sub> çözeltisinin Au(111) elektrotuyla upd ve opd bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramları

3 mM SeO<sub>2</sub>'in voltamogramındaki potansiyel daha negatif değerlere doğru taranırsa, Se yığın deposiyonu yaklaşık olarak 0,10 V'ta (C4) meydana gelmektedir ve C4 pikine mukabil oksidatif sıyrılma piki 0,75 V'ta görülmektedir.

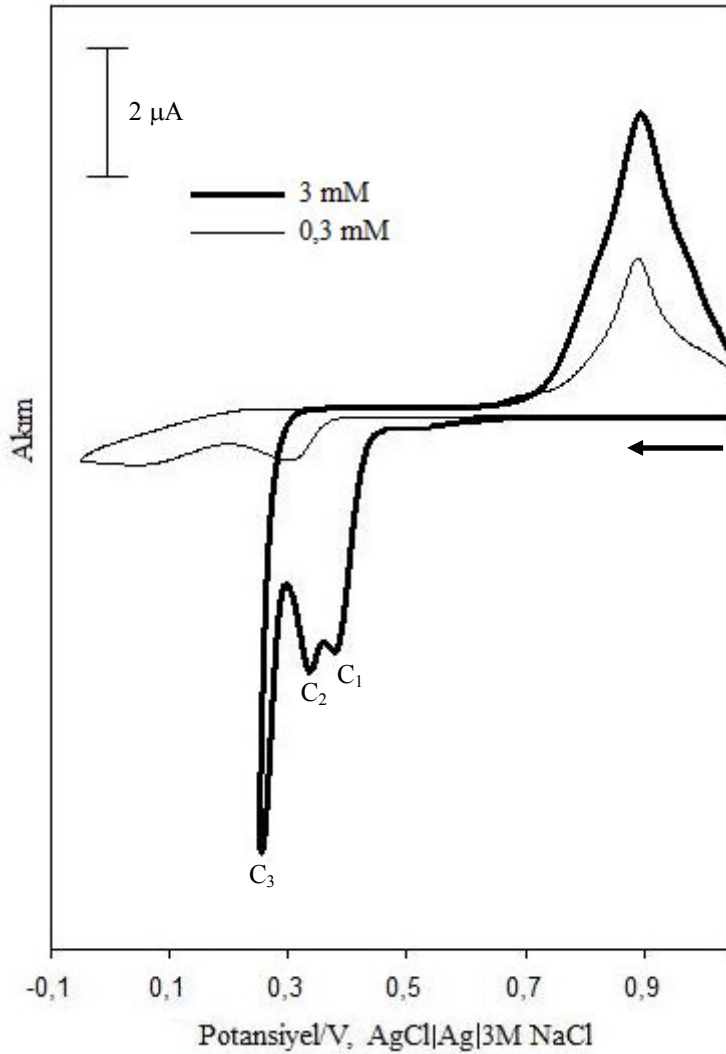
Görüldüğü gibi gerek bizmut gerekse tellür ile kıyaslandığında yüksek konsantrasyondaki selenyumun upd deposiyon potansiyeli oldukça pozitif değerlerdedir. Bu sonuçlara göre en iyi termoelektrik materyallerden biri olarak görülen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> (Bi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub>) ince filminin, filmi oluşturan her bir elementin upd potansiyeline uygun tek bir potansiyelde deposiyonu mümkün görülmemektedir.

Çünkü bizmutun upd depozisyonunun potansiyeli 0,19 V ile -0,02 V aralığında iken, tellürün 0,1 V ile -0,02 V aralığındadır. Oysa yüksek konsantrasyondaki selenyumun upd depozisyon aralığı bu dönüşümlü voltamogramlara göre 0,33 V ile 0,26 V aralığında kalmaktadır. Bunlara ilave olarak Bi ve Te'ün upd depozisyonunda bir atomik tabaka depozit oluşurken, Se'un upd depozisyonunda 3 ya da daha fazla atomik selenyum tabakasının depozit olduğu bilinmektedir [8, 141, 149]. Sonuç olarak söz konusu aralıkta alınan dönüşümlü voltamogramlara göre, yüksek konsantrasyondaki selenyumun bir atomik tabaka yerine birden çok atomik tabaka depozisyonunun olduğu da göz önüne alınırsa  $Bi_2Te_{3-y}Se_y$  ince filminin tek bir potansiyelde oluşamayacağı görülmektedir. Ayrıca söz konusu ince filmin içerdiği elementlerin stokiyo metrisinin  $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$  şeklinde olması durumunda filmin termoelektrik özelliklerinin maksimum değerlere ulaştığı [150] bilindiğine göre filmin selenyum içeriği bakımından oldukça fakir olması istenmektedir.

Yapılan çalışmalar geniş pikler halinde depozit olan toplam Se'un yaklaşık olarak 3 tek tabaka (ML) oluşturduğunu göstermektedir [149]. Bu rakam upd için normalde beklenilenden önemli derecede fazladır. Elementel kalkojenlerin yapısıyla ilgili literatürde mevcut olan bilgilerden anlaşılabilceği gibi, selenyum gibi elementel kalkojenler, kendi atomları arasında zincirler ve halkalar oluşturmaya meyillidir. Zincirlerin ve halkaların kristalleri daha sonra Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerine tutunurlar. Böylece, bir kalkojenin 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 kalkojen depozisyonunun sınırlı doğası hakkındaki diğer bir açıklamaya göre ise, birkaç tek tabaka oluştuktan sonra büyüyen kalkojen yapısı 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. Se opd depozisyonunun doğası üzerine hala çalışılmaktadır [151]. Demir ve arkadaşlarının Se üzerine gerçekleştirdikleri konsantrasyona dayalı çalışmalarda belli bir konsantrasyonun altındaki miktarlar için alınan voltamogramlarda, konsantrasyon ile pik akımı doğrusallık göstermiştir [148]. Bu, selenyumun konsantrasyonu değıştikçe

depozit miktarının değiştiği anlamına gelmektedir. Oysa bilindiği üzere upd'de, upd pik akımı konsantrasyon değişse de değişmemektedir.

Ancak selenyum çözeltilisinin konsantrasyonu azaltılırsa (0,3 mM gibi) upd potansiyelinin Nernst eşitliği gereği önemli ölçüde negatif değerlere kayması beklenir. Bu amaçla 0,1 M HNO<sub>3</sub> içeren 0,3 mM Se çözeltilisinin upd bölgesinde ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. şekil 6.6'da yüksek ve düşük konsantrasyondaki Se çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



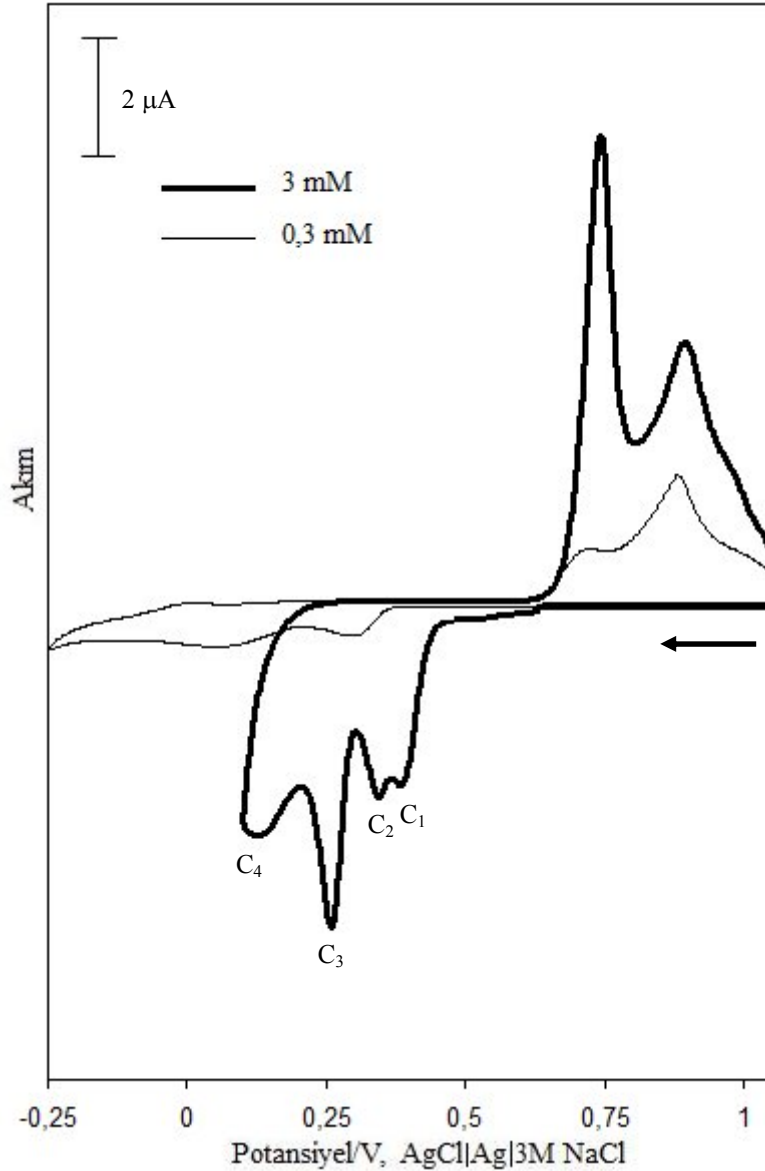
şekil 6.6. Farklı konsantrasyondaki SeO<sub>2</sub> çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde upd bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramları

Şekilde görüldüğü gibi dönüşümlü voltamogramlar birbirinden oldukça farklıdır. 0,3 mM SeO<sub>2</sub> + 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı incelendiğinde pik akımlarının tümünün azaldığı görülmektedir. Bu durum depozit edilen selenyumun, 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. Çalışma elektrotunun potansiyeli Şekil 6.5'e göre daha negatif potansiyellere (-0,05 V) tarandığında dahi Se'un opd depozisyonu ve dolayısıyla opd sıyrılması meydana gelmemektedir. 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.

Sonuç olarak voltametrik incelemeler göstermektedir ki, upd pik akımları ve upd piklerinin potansiyeli yaklaşık olarak 3 mM'ın altındaki Se iyon konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Se iyon konsantrasyonuna bağlı olan upd'nin benzer karakteristikleri Demir ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir [148].

Şekil 6.7'de yine 3 mM ve 0,3 mM asidik SeO<sub>2</sub> çözeltileri için 100 mV/s tarama hızında daha negatif potansiyelerde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 6.5'de verilen 3 mM SeO<sub>2</sub> çözeltisinin voltamogramında, Se yığın depozisyonu yaklaşık olarak 0,11 V'ta meydana gelmekte ve bu C4 pikine mukabil oksidatif sıyrılma piki 0,75 V'ta ortaya çıkmıştı. Şekil 6.7'de ise, 0,3 mM Se çözeltisi için -0,25 V ile 1,05 V arasında alınan dönüşümlü voltamogram 3 mM Se çözeltisinin voltamogramıyla karşılaştırılmıştır. 0,3 mM SeO<sub>2</sub> ile 3 mM SeO<sub>2</sub> 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 süresinde elektrot yüzeyine upd potansiyellerinde depozisyonun gerçekleşmesini müteakip opd potansiyellerinde depozit olacak Se'un elektrot civarında neredeyse hiç kalmadığını göstermektedir.

Se'un söz konusu bu davranışı Qiao tarafından kaydedilen çalışmalarla uyum göstermektedir [152].



Şekil 6.7. Farklı konsantrasyondaki  $\text{SeO}_2$  çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde opd bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramları

Şekil 6.6 incelendiğinde selenyumun opd potansiyelinin  $-0,05$  V civarlarına kadar kaydığı görülmektedir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyondaki Se çözeltisinin sıyrılma bölgesinde  $0,75$  V'ta görülen opd sıyrılma pikinin, tarama potansiyeli  $-0,25$  V'a düşürüldüğünde düşük konsantrasyondaki Se için ancak ortaya çıkması opd depozisyon pikinin de yaklaşık  $-0,25$  V civarlarında olduğunu

doğrulamaktadır. Buna göre söz konusu düşük miktardaki selenyumun upd potansiyeli, bizmut ve tellürün upd potansiyelleriyle örtüşür duruma gelmiştir. Bu durum göstermektedir ki, selenyum konsantrasyonu bu şekilde azaltıldığında birden çok tabakalar halinde depozit olan Se az miktarda depozit edilebilecektir. Sonuç olarak Se upd potansiyeli hem Bi ve Te ile uyumlu hale gelmiştir hem de istenildiği miktarda depozisyonu sağlanmıştır. Bütün bunlar  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filminin her bir elementin upd bölgesi ile örtüşen tek bir potansiyelde depozit edilebileceğini göstermektedir.

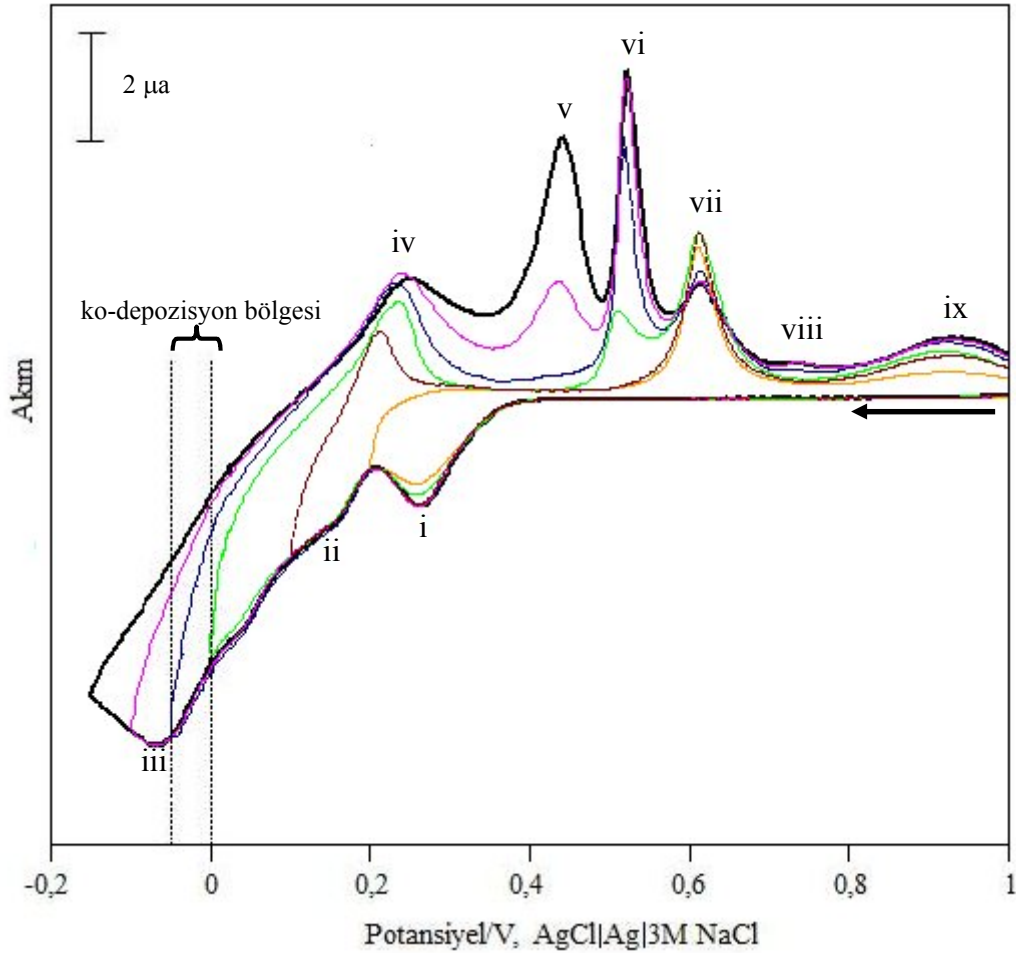
#### 6.1.6. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Depozisyon çözeltisinde Au(111) elektrotu ile yapılan dönüşümlü voltametri analizi,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  depozisyonu için upd'ye dayalı uygun elektrodepozisyon potansiyelini belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Şekil 6.8'de her biri 0,1 M  $\text{HNO}_3$  içeren 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{TeO}_2$  ve 0,3 mM  $\text{SeO}_2$  çözeltilerinin eşit hacimlerde karıştırılmasıyla elde edilen çözeltinin Au(111) elektrotu ile her biri ardışık olarak azalan potansiyellerde 100 mV/s tarama hızında alınan altı adet dönüşümlü voltamogramı görülmektedir.

Şekil 6.8 incelendiğinde, 1,0 V başlangıç potansiyelinden negatif potansiyellere doğru tarama yapıldığında üç adet redüktif pikin (i-iii) oluştuğu görülmüştür. Çalışma potansiyel taraması -0,15 V'tan tersine çevrildiğinde ve pozitif potansiyele yöneltildiğinde ise altı tane sıyrılma piki (iv-ix) ortaya çıkmıştır. Bu noktada farklı dönüşüm potansiyellerinde elektrot polarize edilerek konjuge pik çiftleri tespit edilmeye çalışıldı.

Elektrot potansiyeli 0,20 V'a doğru negatif yönde taranırken voltamogramdaki ilk redüksiyon piki (i) 0,27 V'ta ve onun sıyrılma piki (vii) 0,62 V'ta ortaya çıkmaktadır. i/vii pikleri Şekil 6.4'teki 1/7 karşıt pikleri ile kıyaslandığında bu piklerin aynı potansiyelde oluştuğu görülmüştür. Bu durumda i/vii pik çifti Te upd'si ile örtüşmektedir. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli daha negatif potansiyele (0,10 V) taranırsa, yaklaşık 0,14 V'ta nispeten daha geniş redüksiyon piki (ii) ve üç oksidasyon piki (iv, vi ve ix) oluşmaktadır. iv ve vi ile gösterilen oksidasyon pikleri

ile bu piklere karşılık gelen Şekil 6.4'teki 4 ve 6 numaralı pikler kıyaslandığında aynı potansiyelde oluştuğu görülmektedir. Bu anodik pikler sırasıyla Bi upd ve ikinci Te upd piklerinin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Diğer oksidasyon piki (ix) ise Şekil 6.6'da gösterilen yaklaşık 0,91 V'taki Se upd pikine karşılık gelmektedir.



Şekil 6.8. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{TeO}_2$  ve 0,3 mM  $\text{SeO}_2$  sisteminin Au(111) elektrotu ile farklı dönüşüm potansiyellerinde alınan dönüşümlü voltamogramları

Bu gözlemler sonucunda bu piklerle ilişkili olan pik ii'ye bakıldığında, Bi upd piki ve ikinci Te upd pikinin yanı sıra Se upd pikinin de bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Potansiyel 0,00 V'ta polarize edilip pozitif yöne tarandığında iv, vi ve ix oksidasyon pikleri büyümektedir. Dönüşüm potansiyeli -0,1 V'ta polarize edildiğinde ise iki anodik pik v ve viii sırasıyla 0,44 ve 0,75 V'ta ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.7'de gösterilen Se opd oksidatif sıyrılması ile nispeten daha küçük olan

oksidasyon piki (viii) karşılaştırıldığında iki pikin de aynı potansiyelde meydana geldiği görülmektedir.

Diğer oksidasyon piki (v) de Şekil 6.4'de gösterilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün opd sıyrılması ile aynı potansiyelde oluşmaktadır. Eğer potansiyel  $-0,15 \text{ V}$ 'tan tersine çevrilir ve pozitif doğru taranırsa pik v'in akım yoğunluğu artmaktadır. Bilindiği üzere opd bölgesinde uygulanan potansiyel artırdıkça depozit miktarı ve buna mukabil okside olacak depozit miktarı artar. Buna göre pik v'in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'ün opd oksidatif sıyrılma piki olduğu açıktır. Fakat Bi, Te ve Se upd'lerinin oksidatif sıyrılma pikleri olan diğer anodik pikler (iv, vi, vii ve ix) uzatılan polarizasyon (taramanın daha negatife gitmesi ve devamıyla) ile değişmemektedir. Yukarıdaki sonuçlara dayanarak Bi, Te ve Se'un opd bölgesindeki elektrodepozisyon potansiyelleri Şekil 6.8'den belirlenebilmektedir.

Eğer elektrot potansiyeli Şekil 6.8'de gösterildiği gibi iii numaralı pikin henüz oluşmadığı kodepozisyon bölgesindeki bir potansiyelde sabit tutulursa, bu teorik olarak redüktif Bi, Te ve Se upd'lerinin arasındaki bir bölge olacaktır ve Bi, Te ve Se bu potansiyelde elektrot üzerine eşzamanlı olarak depozit edilebilecektir. Bu sonuçlara göre depozisyon için  $-0,02 \text{ V}$  potansiyeli uygun görülmektedir. Bu potansiyel değeri Bi, Te ve Se'un opd depozisyonu için yeterli olmadığından Bi üzerine Bi(III), Te üzerine Te(IV) ve Se üzerine Se(IV) depozit olamayacaktır. Sonuç itibarıyla substrat üzerinde  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  karışımı ya da  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  alaşımının istenilen özelliklerde büyümesi sağlanabilecektir. Yukarıdaki sonuçları incelediğimizde Bi ve Te'un aksine Se'un upd bölgesinde depozit miktarının konsantrasyona göre değiştiği açıkça görülmektedir. Bu durum oluşacak filmin kompozisyonunu Se'un etkileyeceğini göstermektedir.

## 6.2. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ İnce Filmlerinin Karakterizasyonu

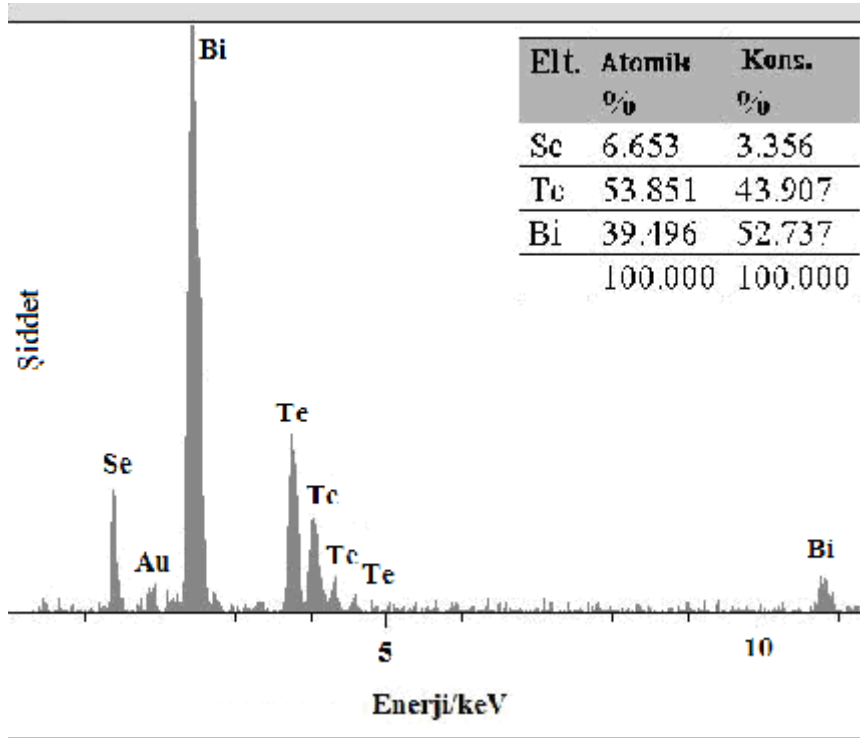
Bi, Te ve Se aynı anda elektrot yüzeyine depozit edildiği zaman ya  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  karışımından ibaret bir film ya da  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  alaşımından ibaret bir film oluşacağı öngörülebilir. Çok iyi termoelektrik özelliğe sahip  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmlerinin depozisyonu için kısım 6.1'de verilen dönüşümlü voltamogramlardan yararlanılarak kodepozisyon potansiyeli belirlendi. Buna göre potansiyel her bir elementin upd



bölgesine uygun  $-0,02$  V'ta sabit tutularak ince filmlerin Au(111) substratı üzerinde depozisyonu gerçekleştirildi. Elde edilen ince filmlerinin karakterizasyonu EDS, XRD ve SEM ile yapıldı.

### 6.2.1. İnce filmlerin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonu

Elde edilen filmlerin kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla öncelikle EDS analizi yapıldı.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  bileşimindeki filmler üzerine çözelti içerisindeki  $\text{SeO}_2$  konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla  $\text{SeO}_2$  konsantrasyonu değiştirilerek  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmleri Au(111) substratı üzerinde depozit edildi. İlk olarak  $0,1$  M  $\text{HNO}_3$  içeren  $2,5$  mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $2$  mM  $\text{TeO}_2$  ve  $0,3$  mM  $\text{SeO}_2$  çözeltilerinden eşit hacimde karıştırılarak elde edilen sistemden depozit edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 'un EDS spektrumu Şekil 6.9'da gösterilmektedir.

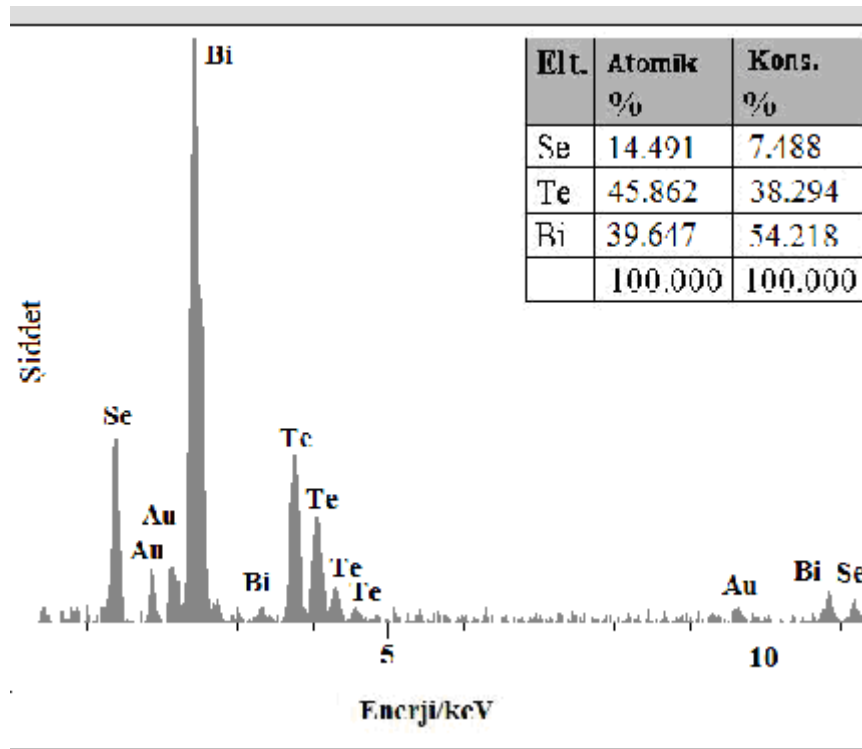


Şekil 6.9. Eşit hacimde karıştırılan  $2,5$  mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $2$  mM  $\text{TeO}_2$  ve  $0,3$  mM  $\text{SeO}_2$  sisteminden  $2$  saat süreyle  $-0,02$  V'ta depozit edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  filminin EDS spektrumu

Şekil 6.9'da da görüldüğü gibi  $2,5$  mM Bi,  $2$  mM Te ve  $0,3$  mM Se konsantrasyonları kullanıldığında  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  bileşiminin en iyi stokiyometrisi olan  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  yapısı

elde edilebilmiştir. Görüldüğü gibi filmin yapısında atomik olarak yaklaşık % 40 oranında Bi, % 54 Te ve % 6 Se bulunmaktadır. Söz konusu stokiyometri, termoelektrik özelliklerin maksimuma çıktığı bileşimdir [150].

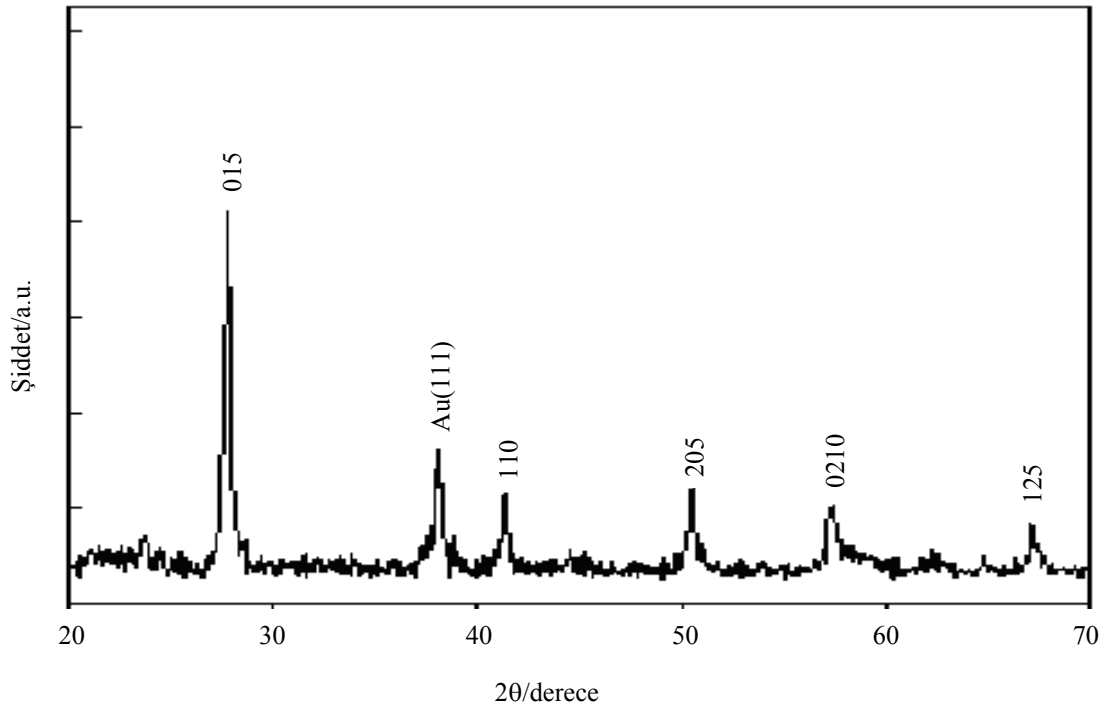
Depozisyon çözeltisinde  $\text{SeO}_2$  konsantrasyonu 0,6 mM'a yükseltildiğinde filmdeki Se elementinin atomik yüzdesi Şekil 6.10'da gösterildiği gibi artmıştır. Artan Se konsantrasyonu ile  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,25}\text{Se}_{0,75}$  bileşiminde film elde edilmiştir. Görüldüğü gibi artan Se miktarı ile Bi miktarı sabit kalmış, Te yüzdesinde bariz bir azalma görülmüştür, dolayısıyla filmin kompozisyonu değişmiştir.



Şekil 6.10. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{TeO}_2$  ve 0,6 mM  $\text{SeO}_2$  sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  filminin EDS spektrumu

Sonuçlar göstermektedir ki, elektrodepizasyonu yapılan  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  filmlerindeki Se içeriği depozisyon çözeltisindeki  $\text{SeO}_2$ 'in konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu sonuçlara göre, film ya  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'ün bir karışımıdır ya da elementel Te yerine  $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  alaşımının oluşmasıyla meydana gelen tek fazlı bir yapıdır. Elde edilen bütün bulgular daha önce rapor edilen Bi-Te-Se sistemine ait sonuçlarla uyum sağlamaktadır [7, 28].

0,1 M HNO<sub>3</sub> içeren 2,5 mM Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2 mM TeO<sub>2</sub> ve 0,3 mM SeO<sub>2</sub> çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla elde edilen çözeltiden -0,02 V'ta ve Au(111) substratı üzerinde elektrodepozit edilen filmin XRD difraktogramı Şekil 6.11'de gösterilmektedir.



Şekil 6.11. 2 saat süreyle -0,02 V'ta Au(111) substratı üzerinde büyütülen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> filminin XRD difraktogramı

Şekil 6.11'de altı adet kırınım piki görülmektedir. Bu pikler sırasıyla  $2\theta = 27,76^\circ$ ;  $38,18^\circ$ ;  $41,34^\circ$ ;  $50,54^\circ$ ;  $57,30^\circ$ ;  $67,10^\circ$ 'deki kırınım açılarına karşılık gelmektedir.  $2\theta$  açısı  $38,18^\circ$ 'ta gözlenen kırınım piki Au substratı sebebiyle oluşmuştur. Diğer bütün kırınım pikleri tek faz oluşumunu gösteren saf hekzagonal Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bileşiğine (JCPDS=15-863) indekslenebilir. Tablo 6.1'de verilen standart Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pikleri ile kıyaslandığında piklerin d mesafesi değerlerinin hafif bir şekilde daha küçük değerlere kaydığı görülmüştür. Diğer bir deyişle pikler daha büyük  $2\theta$  /derece değerlerine kaymıştır. XRD analizi sonucunda her düzlem için tek faz oluşumunun doğrulanabileceği tekli pik grupları mevcuttur, yani ortaya çıkan pikler aynı çok saf bir maddenin kırınımı gibi görünmektedir. Ek olarak elementel Bi ve Te'e ait hiçbir kırınım piki görülmemektedir. Sonuç olarak, kodepozisyon bölgesinde

gerçekleştirilen elektrodepozisyonun denklemde tanımlanan reaksiyon ile tek fazlı üçlü alaşım oluşumunu sağlayabileceği XRD verilerine dayanılarak söylenebilir [7].



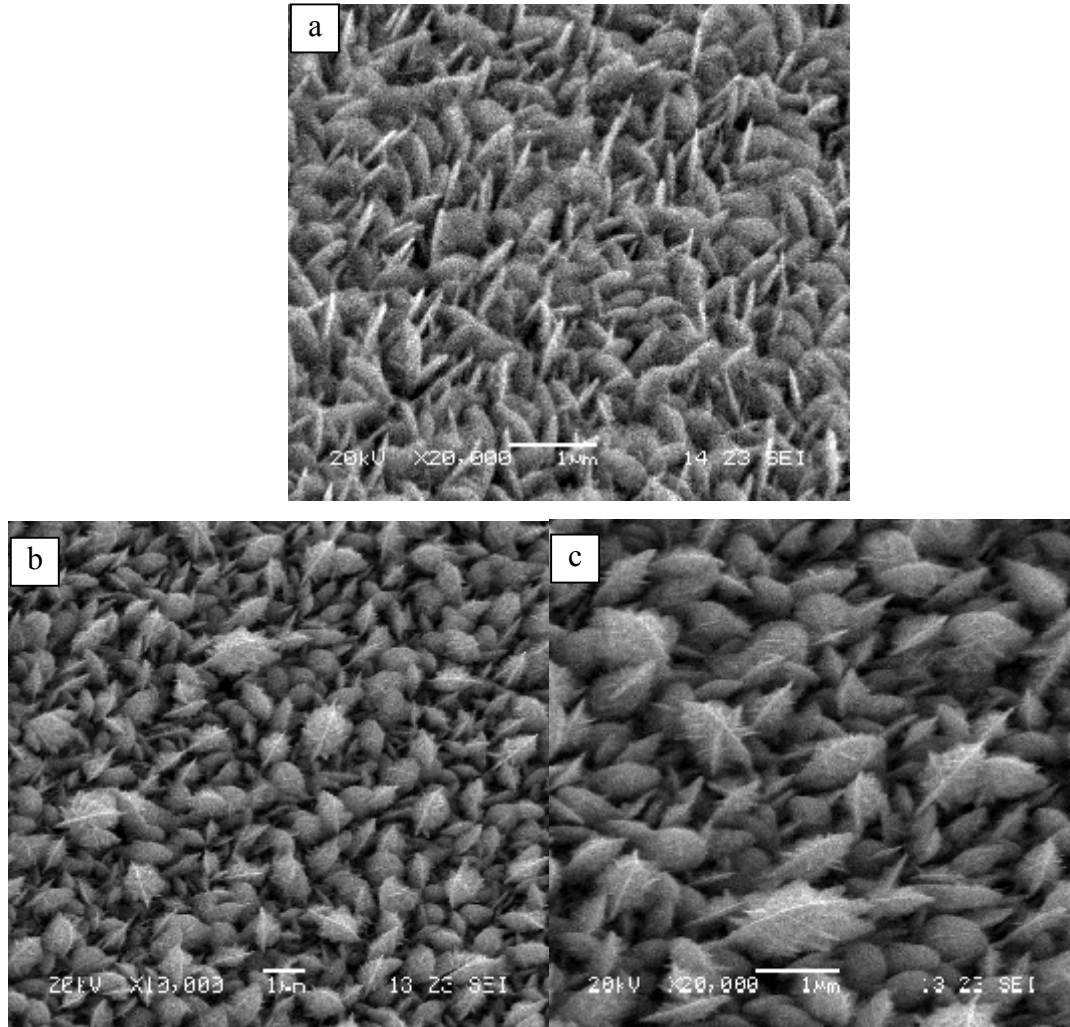
Tablo 6.1.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmi için gözlenen d mesafelerinin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  standart d değerleriyle karşılaştırılması

h	k	l	Standart d değerleri/Å		Gözlenen d değerleri/Å
			$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$
0	1	5	3,220	3,040	3,211
1	1	0	2,192	2,070	2,182
2	0	5	1,812	1,710	1,804
0	2	10	1,611	1,519	1,606
1	2	5	1,397	1,319	1,394

Au(111) substratı üzerine elektrodepozit edilen ince filmin  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  yapısında olup olmadığını tespit etmek amacıyla Tablo 6.1 verilen XRD dataları gözden geçirilmiştir. Bunun için XRD analizi sonucu elde edilen d mesafeleri ile  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'e ait standart d mesafeleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak gözlenen d mesafelerinin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ve  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  değerleriyle aynı olmadığı ve iki d mesafesinin arasında bir değer aldığı görülmektedir. d değeri  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 'e göre daha küçük,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 'e göre daha büyük değerlerde çıkmıştır [27]. Bu değişiminin sebebini Te'un atom çapının Se'un atom çapından büyük olması açıklayabilir. Çünkü üçlü alaşım oluşurken öncelikle Te yerine depozit olan Se ile  $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  ikili alaşımı meydana gelecektir. Daha küçük atom çaplı Se miktarının artmasıyla birlikte düzlemler arası mesafe de azalacaktır. Bu duruma göre elde edilen ince film ne  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ne de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  yapısındadır; alaşım oluşumuyla meydana gelen tek fazlı  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  yapısındadır denilebilir. EDS sonucu ile varılan elementel bileşime de bakılırsa, yapının  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  kompozisyonunda olduğu sonucuna varılabilmektedir.

### 6.2.2. İnce filmlerin morfolojisi

Eşit hacimdeki 2,5 mM Bi, 2 mM Te ve 0,3 mM Se çözeltilerinin karışımından oluşan depozisyon çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde ve -0,02 V'ta hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 6.12'de 1, 2 ve 3 saat süreyle elektrodepozisyonu yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.12. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{TeO}_2$  ve 0,3 mM  $\text{SeO}_2$  sisteminden farklı depozisyon sürelerinde ve -0,02 V'ta depozit edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat

1 saatlik depozisyon süresi için kaydedilen Şekil 6.12.a'daki SEM görüntüsünde ortalama boyutu 0,5  $\mu\text{m}$  olan ana kümeler içinde düzgün tanecikli kristallerden

meydana gelen nano levhalardan oluşmuş yapılar gözlenmektedir. Tek yönlü büyüme sonucunda birbirinden bağımsız levhalar oluşmuştur. Bu levhaların 100 nm'den ince olduğu Şekil 6.12.a'da rahatlıkla görülebilmektedir. Depozisyon süresi 2 saate yükseltildiği zaman tanecikli kristaller daha büyük hale gelmektedir ve Şekil 6.12.b'de görüldüğü gibi kristal yüzeyleri dikene benzer nanoyapılar ile kaplanmaktadır.

Depozisyon süresinin arttırılmasıyla bu kristaller Şekil 6.12.c'de görüldüğü gibi hünap çekirdeğine benzer kristallere dönüşmektedir [153]. Depozisyon süresinin 3 saate çıkması ile nano levhalar aglomera olma eğilimi göstermiş ve ortalama 1  $\mu\text{m}$ 'lik öbekler halinde bir araya gelerek şekildeki yapıyı oluşturmuştur. Şekil 6.12.b ve c'deki filmler üç boyutlu büyüme karakteristikleri göstermektedir. Bu durum Bi'un upd ve opd potansiyelleri arasındaki potansiyel farkının az olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bizmutun 3 boyutlu çekirdeklenmesinden dolayı bazı yeni  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ya da  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristal çekirdeği baskın olarak büyüyecektir. Netice olarak, bu sonuçlar elektrodepozit edilen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  filmlerine ait morfolojilerin kuvvetli bir şekilde depozisyon süresinden etkilendiğini göstermektedir.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan Au(111) substratı üzerinde n-tipi  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ince filmlerinin elektrokimyasal kodepozisyonu ve çalışma koşulları araştırıldı. Yapılan çalışmalar çerçevesinde  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  yarıiletken ince filmlerinin en iyi termoelektrik performans sağladığı  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  kompozisyonunun sentezi üzerine çalışıldı. Bu amaçla, 0,1 M  $\text{HNO}_3$  içeren 2,5 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{TeO}_2$  ve 0,3 mM  $\text{SeO}_2$  çözeltileri kullanılarak Bi, Te ve Se'un upd bölgesinde elektrokimyasal kodepozisyon metodu uygulandı.

Kodepozisyon bölgesini belirlemek amacıyla öncelikle Bi, Te ve Se çözeltilerinin tek tek dönüşümlü voltamogramları alınarak upd bölgesine ait potansiyel değerleri incelendi. Bi ve Te için upd bölgelerinin örtüştüğü görüldü. Se için ancak düşük konsantrasyonda upd bölgesinin uygun negatif potansiyellere kaydığı tespit edildi ve istenildiği gibi az miktarda depozisyonun sağlanabileceği de ispatlandı. Son olarak, belirlenen konsantrasyonlardaki çözeltilerden eşit hacimde karıştırılarak elde edilen sistemden üçlü karışımın dönüşümlü voltamogramı alındı. Bu voltamogram ile Bi, Te ve Se'un tek bir atomik tabaka halinde kaplanmasını sağlayacak upd potansiyellerine uygun kodepozisyon potansiyeli -0,02 V olarak belirlendi.

Bu aşamanın ardından  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ince filmlerinin sentezine geçildi ve elektrot potansiyeli -0,02 V değerinde sabit tutularak ince filmlerin elektrodepozisyonu gerçekleştirildi. Yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda 2 saat elektrodepozit edilen filmlerin EDS ve XRD analizleri yapılarak ince filmlerin bileşimi ve kristal yapısı karakterize edildi.  $\text{SeO}_2$  konsantrasyonunun film bileşimi üzerindeki etkisi EDS ile incelendi. 1, 2 ve 3 saat süreyle elektrodepozisyonu gerçekleştirilen filmlerin SEM görüntüleri alındı ve morfolojik özellikleri incelendi.

Sonuç olarak,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  ince filmleri Bi(III), Te(IV) ve Se(IV) içeren 0,1 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisinden Bi, Te ve Se'un upd potansiyeline dayanan elektrokimyasal kodepozisyon metoduyla başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları ve EDS analizleri, depozisyon çözeltisindeki  $\text{SeO}_2$  konsantrasyonunun değiştirilmesiyle film kompozisyonunun kontrol edilebileceğini göstermektedir. XRD ve EDS verileri birlikte değerlendirildiğinde, elektrokimyasal kodepozisyon metodu ile tek fazlı  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  filmlerinin üretildiği kanıtlanmıştır. Filmler polikristaldir ve tek fazlı yapı sergilemektedir. SEM çalışmaları substrat yüzeylerinin ortalama 0,5  $\mu\text{m}$  boyutlu granüler kristaller ile kaplı olduğunu ve depozisyon süresinin artmasıyla birlikte filmlerin üç boyutlu yapıda büyüme gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, bundan sonra yapılması gereken çalışmalar bağlamında elde edilen ince filmlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin araştırılması önerilebilir. Örneğin; substrat olarak doğrudan tek kristal altın levha kullanılarak yapılacak elektrodepozisyon ile iletkenlik, kaplama kalınlığına bağlı olarak basma gerilmeleri ölçülerek üretilen malzemenin karakterizasyonu yapılabilir.

Depozisyon süreleri değiştirilerek elde edilen filmlerin her birinin XRD analizi yapılarak, yapıların ve meydana gelen değişimlerin daha detaylı olarak aydınlatılması sağlanabilir.

Proses parametrelerinin yani substrat, konsantrasyon, potansiyel vb. değişimine bağlı olarak malzemedeki tane-boyut dağılımı incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] LI, G. R., ZHENG, F. L., TONG, Y. X., Controllable synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  intermetallic compounds with hierarchical nanostructures via electrochemical deposition route, *Cryst. Growth Des.*, 8, 1226, 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, 1957.
- [6] FRARI, D.D., DILIBERTO, S., STEIN, N., BOULANGER, C., LECUIRE, J. M., Comparative study of the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , and  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  films, *Thin Solid Films*, 483, 44, 2005.
- [7] GONZALEZ, M. 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] BOYER, A., CISSE, E., Properties of thin film thermoelectric materials: application to sensors using the Seebeck effect, *Mater. Sci. Eng.*, B 13, 103, 1992.
- [10] VENKATASUBRAMANIAN, R., COLPITTS, T., WATKO, E., LAMWIK, M., EL-MASRY, N., MOCVD of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications, *J. Cryst. Growth*, 170, 817, 1997.
- [11] 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  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}$

- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ )(P), Mater. Sci. Eng., B 52, 54, 1998.
- [12] GEORGE, J., PRADEEP, B., Preparation and properties of co-evaporated bismuth telluride [ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ] thin films, Solid State Commun., 56, 1, 117, 1985.
- [13] 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, pp. 287-295, 2001.
- [14] KOLB, D. M., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, in: H. GERISCHER, C. W. TOBIAS, (Eds.), Wiley, p. 125, New York, 1978.
- [15] GREGORY, B. W., STICKNEY, J. L., Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE), J. Electroanal. Chem., 300, 543, 1991.
- [16] 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.
- [17] GREGORY, B. W., SUGGS, D. W., STICKNEY, J. L., Conditions for the deposition of CdTe by electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE), J. Electrochem. Soc., 138, 1279, 1991.
- [18] DEMİR, Ü., SHANNON, C., A scanning tunneling microscopy study of electrochemically grown cadmium sulfide monolayers on Au(111), Langmuir, 10, 2794, 1994.
- [19] PEZZATINI, G., CAPORALI, S., INNOCENTI, M., FORESTI, M. L., Formation of ZnSe on Ag(111) by electrochemical atomic layer epitaxy, J. Electroanal. Chem., 475, 164, 1999.
- [20] VILLEGAS, I., STICKNEY, J. L., Preliminary studies of GaAs deposition on Au(100), (110), and (111) surfaces by electrochemical atomic layer epitaxy, J. Electrochem. Soc., 139, 686, 1992.
- [21] VAIDYANATHAN, R., STICKNEY, J. L., HAPPEK, U., Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE), Electrochim. Acta, 49, 1321, 2004.
- [22] ÖZNÜLÜER, T., DEMİR, Ü., Formation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  thin films on Au(111) by electrochemical atomic layer epitaxy: kinetics of structural changes in the initial monolayers, J. Electroanal. Chem., 529, 34, 2002.
- [23] TORIMOTO, T., OBAYASHI, A., KUWABATA, S., YONEYAMA, H., Electrochemical preparation of ZnS/CdS superlattice and its

photoelectrochemical properties, *Electrochem. Commun.*, 2, 359, 2000.

- [24] VENKATASAMY, V., JAYARAJU, N., COX, S. M., THAMBIDURAI, C., STICKNEY, J. L., Studies of  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$  formation by electrochemical atomik layer deposition and investigations into bandgap engineering, *J. Electrochem. Soc.*, 154, H720, 2007.
- [25] PANICKER, M. P. R., KNASTER, M., KRÖGER, F. A., Cathodik deposition of CdTe from aqueous electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 566, 1978.
- [26] ÖZNÜLÜER, T., ERDOĞAN, İ., ŞİŞMAN, İ., DEMİR, Ü., Electrochemical atom-by-atom growth of PbS by modified ECALE method, *Chem. Mater.*, 17, 935, 2005.
- [27] MICHEL, S., STEIN, N., SCHNEIDER, M., BOULANGER, C., LECUIRE, J. M., Optimization of chemical and electrochemical parameters for the preparation of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thin films by electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 23, 2003.
- [28] BU, L., WANG, W., WANG, H., Electrodeposition of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  thermoelectric thin films on stainless steel and gold substrates, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3360, 2007.
- [29] ZIMMER, A., STEIN, N., TERRY, H., BOULANGER, C., Optical and thermoelectric characterizations of electroplated n- $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ , *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 1902, 2007.
- [30] LI, X. H., ZHOU, B., PU, L., ZHU, J. J., Electrodeposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  derived alloy nanotube arrays, *Cryst. Growth Des.*, 8, 771, 2008.
- [31] ROWE, D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [32] ERDİK, E., SARIKAYA, Y., *Temel Üniversite Kimyası*, 15.Baskı, Gazi Kitabevi, sf. 643, Ankara, 2002.
- [33] AYDIN, A. O., SEVİNÇ, V., ŞENGİL, İ. A., *Temel Kimya*, Aşiyen Yayınları, 2. Baskı, sf. 283, Adapazarı, 2001.
- [34] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Elektroanalitik Kimya, Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ, Bilim Yayıncılık, sf. 563-673, Ankara, 1998.
- [35] WANG, J., *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [36] 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.

- [37] ATKINS, P. W., Fizikokimya, Çeviri: S. YILDIZ, H. YILMAZ, E. KILIÇ Bilim Yayıncılık, sf. 253, Ankara, 2001.
- [38] GÜNDÜZ T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, sf. 255, Ankara, 1999.
- [39] SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., Analitik Kimya Temelleri, 3. Baskı, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, Bilim Yayıncılık, sf. 303-496, Ankara, 1996.
- [40] SIENKO, M. J., ROBERT, A. P., Chemistry, Fifth Edition, Kosaido Printing Co. Ltd., pp. 281-283, TOKYO, 1976.
- [41] GOODRIDGE, F., KING, C. J. H., Technique of Electroorganic Synthesis, Part 1, in: WEINBERG, N. L., (Ed.), Wiley, New York, 1974.
- [42] IVES, D.J.G., JANZ, G.J., Reference Electrodes, Academic, Pres, New York, 1961.
- [43] SAWYER D. T., ROBERTS J. L., Experimental Electrochemistry for Chemists, Chapter 2, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [44] BRETT C. M. A., BRETT A. M. O., Electrochemistry Principles, Methods, and Applications, Oxford University Pres, pp. 23-24, New York, 1993.
- [45] BERKEM A. R., Elektrokimya Tatbikatı, Şirketi Mürettibiye Basımevi, sf.124, İstanbul, 1971.
- [46] ZOSKI, C. G., Handbook of Electrochemistry, Elsevier, p. 93, New Mexico, USA, 2007.
- [47] WEINBERG, N. L., Simplified construction of electrochemical cells, J. Chem. Educ., 49, p.120, 1972.
- [48] LUND, H., Organic Electrochemistry, Chapter 5, Dekker, New York, 1983.
- [49] WOLL, C., CHIANG, S., WILSON, R. J. H., Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy, Physical Review B, 39, 11, 7988, 1989.
- [50] SAYAR, M., Mineraloji ve Jeoloji, İTÜ Matbaası, 3. Baskı, İstanbul, 1960.
- [51] RILEY, T., TOMLINSON, C., Principles of Electroanalytical Methods, in: A. M. JAMES, (Ed.), Wiley, London, 1987.

- [52] IZUTSU, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley, pp.143-161, Weinheim, 2002.
- [53] HEYROVSKY, J., *Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodou*, Chem. Listy, 16, pp. 256-264, 1922.
- [54] BARD A.J., L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
- [55] CASSIDY J.F., *Analytical Voltammetry*, 27, in: M.R. SMYTH, J.G. VOS, (Eds.), Chapter 1, *Theory of Analytical Voltammetry*, Elsevier, New York, 1992.
- [56] COMPTON R. G., BANKS C. E., *Understanding Voltammetry*, World Scientific Publishing Co., pp.112-114, London, 2007.
- [57] MALACHESKY, P. A., *Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations*, Anal. Chem., 41, pp. 1493, 1969.
- [58] KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W., R., *Cyclic voltammetry*, J. Chem. Educ., 60, p. 702, 1983.
- [59] LAGOWSKI, J. J., *Chemistry - Foundations and Applications*, Thomson Gale, p.78, USA, 2004.
- [60] PIPREK, J., *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Academic Press, USA, 2003.
- [61] ZEREN, A., *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, sf. 26-29, İstanbul, 1999.
- [62] CHANG, R., *Genel Kimya Temel Kavramlar*, Çeviri: T. UYAR, S. AKSOY, R. İNAM, Palme Yayıncılık, sf. 242-300, İstanbul, 2006.
- [63] TEREM, H. N., *Metallurgi*, 3. Baskı, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1965.
- [64] LIDE, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Section 12, Boca Raton, 2005.
- [65] DEAN, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. Edition, McGraw Hill Book Company, NewYork, 1999.
- [66] MCMURRY, J., FAY, R. C., *Chemistry*, Fourth Edition, Pearson Pirentice Hall, sf. 923-930, USA, 2003.
- [67] SATO, N., *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Chapter 2, pp. 24-29, Japan, 1998.

- [68] ÜN, R., Metal Kimyası Dersleri, Şirketi Mürettibiye Basımevi, sf. 11-13, İstanbul, 1968.
- [69] 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.
- [70] KORVINK, J. G., GREINER, A., Semiconductors for Micro and Nanotechnology, Wiley, pp.16-18, Germany, 2002.
- [71] RIFFAT, S. M., MA, X., Thermoelectrics: a review of present and potential applications, Appl. Thermal Eng., 23, pp. 913-935, 2003.
- [72] CHUNG, M., MISKOVSKY, N. M., CUTLER, P. H., KUMAR, N., PATEL, V., Theoretical analysis of field emission enhanced semiconductor thermoelectric cooler, Solid-State Electronics, 47, pp. 745-1751, 2003.
- [73] VINING, C. B., Semiconductors are cool, Nature, Macmillan Magazines Ltd., Vol. 413, pp. 557-558, 2001.
- [74] VENKATASUBRAMANIAN, R., SIIVOLA, E., COLPITTS, T., O'QUINN, B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, Nature, 413, pp. 597-602, 2001.
- [75] GODFREY, S., An introduction to thermoelectric coolers, ElectronicsCooling, Melcor Corp., 2, 3, 1996.
- [76] WRIGHT, D. A., Thermoelectric properties of bismuth telluride and its alloys, Nature, 181, 834, 1958.
- [77] 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.
- [78] 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, pp. 2068-071, 2001.
- [79] XIAO, F., Electrodeposition of Nanoengineered Thermoelectric Materials, PhD, University of California, Chemical and Environmental Engineering, p. 8, 2007.
- [80] ALFEROV, Z. I., Nobel lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology, Rev. Mod. Phys., 73, 767, 2001.
- [81] EDE, A. M. D., MORTON, E. J., DeANTONIS, P., Thin-film CdTe for imaging detector applications, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A,

458, 7. 2001.

- [82] OZAKI, T., IWASE, Y., TAKAMURA, H., OHMORI, M., Thermal treatment of CdTe surfaces for radiation detectors, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 380, 141, 1996.
- [83] DUFFY, N. W., PETER, L. M., WANG, R. L., LANE, D. W., ROGERS, K. D., Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications, *Electrochim. Acta*, 45, 3355, 2000.
- [84] PETER, L. M., WANG, R. L., Channel flow cell electrodeposition of CdTe for solar cells, *Electrochem. Commun.*, 1, 554, 1999.
- [85] TOUSKOVA, J., KINDL, D., TOUSEK, J., Preparation and characterization of CdS/CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 293, 272, 1997.
- [86] GAMBOA, S. A., SEBASTIAN, P. J., MATHEW, X., NGUYEN-CONG, H., CHARTIER, P., A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing, *Sol. Energy Mater.*, 59, 115, 1999.
- [87] MURPHY, C. J., Optical sensing with quantum dots, *Anal. Chem.*, 74, 520 A, 2002.
- [88] HENGLEIN, A., Mechanism of reactions on colloidal microelectrodes and size quantization effects, *Top. Curr. Chem.*, 143, 1988.
- [89] XIANG, J., ZHU, P., MASUDA, Y., KOUMOTO, K., Fabrication of self-assembled monolayers (SAMs) and inorganic micropattern on flexible polymer substrate, *Langmuir*, 20, 3278, 2004.
- [90] BRUS, L. E., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 90, 255, 1986.,
- [91] COHEN, M. L., CHOU, M. Y., KNIGHT, W. D., Physics of metal clusters, *J. Phys. Chem.*, 91, 3141, 1987.
- [92] ALIVISATOS, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271, 933, 1996.
- [93] 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.
- [94] GOLDSTEIN, A. N., ECHER, C. M., ALIVISATOS, A. P., Melting in Semiconductor Nanocrystals, *Science*, 256, 1425, 1992.

- [95] LIU, A., ZHANG, Q. L., TITTEL, F. K., CURL, F. R., SMALLEY, R. E., Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions, *J. Chem. Phys.*, 85, 7434, 1986.
- [96] JACKSON, A., BERLOUIS, L. E. A., ROCABOIS, P., Layer-by-layer electrodeposition of cadmium telluride onto silicon, *J. of Crystal Growth*, 159, 200, 1996.
- [97] O'BRIEN, P., Quantum dots – Nanoparticulates of semiconductors, *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.*, 6, 335, 2002.
- [98] HENGLEIN, A., Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.*, 89, 1861, 1989.
- [99] BAWENDI, M. G., STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E., The quantum-mechanics of larger semiconductor clusters (Quantum Dots), *Annu Rev. Phys. Chem.*, 41, 477, 1990.
- [100] HSIAO, G. S., ANDERSON, M. G., GORER, S., HARRIS, D., PENNER, R. M., Hybrid electrochemical/chemical synthesis of supported luminescent semiconductor nanocrystallites with size selectivity: Copper(I) iodide, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1439, 1997.
- [101] TODD, P., CLAIR, S., GOODMAN, D. W., Reactions on surfaces: corrosion, growth, etching and catalysis, in: J. H. MOORE, N. D. SPENCER, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry Volumes 1-3*, Institute of Physics, Philadelphia, 2001.
- [102] SZE, S. M., *Physics of Semiconductor Device*, Wiley Interscience Publication, p. 848, New York, 1981.
- [103] STICKNEY, J. L., Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (EC-ALE): Nanoscale Control in the Electrodeposition of Compound Semiconductors, in: R. C. ALKIRE, D. M. KOLB, (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, p. 4, . Weinheim, Germany, 2001.
- [104] SATO, H., HIRAI, T., KOMASAWA, I., Mechanism of formation of composite CdS-ZnS ultrafine particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 2493-2498, 1995.
- [105] NIELSEN, A. E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, London, 1964.
- [106] NOZIK A. J., MICIC O. I., Colloidal quantum dots III-V semiconductors, *MRS Bull*, 23, pp. 24-30, 1998.



- [107] FAINER, N. I., KOSINOVA, M. L., RUMYANTSEV, Y. M. SALMAN, E. G., KUZNETSOV, F. A., Growth of PbS and CdS thin films by low-pressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates, *Thin Solid Films*, 280, 16, 1996.
- [108] YASAN, A., RAZEGHI, M., Review of Crystal, Thin-Film, and Nanostructure Growth Technologies, in: T. STEINER (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House Inc., London, 2004.
- [109] CHO, A. Y., *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, New York, 1985.
- [110] CAPPER, P., IRVINE, S., JOYCE, T., Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials, S. KASAP, P. CAPPER, (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Science Business Media Inc., p. 290, New York, 2006.
- [111] 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.
- [112] 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, p. 301, 1980.
- [113] OSAKA, T., INOUNE, N., HOMMA, T., Nucleation of islands in GaAs molecular beam epitaxy studied by in-situ scanning electron microscopy, *J. of Crystal Growth*, 150, 107, 1995.
- [114] ANDRICACOS, P. C., Copper on chip interconnections a breakthrough in electrodeposition to make better chips, *Interface*, 8, 32, 1999.
- [115] HARRISON, J. A., THIRSK, H. R., *Electroanalytical Chemistry*, in: A. J. Bard, (Ed.), Marcel Dekker, Vol. 5, p. 67, New York, 1977.
- [116] 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.
- [117] STRANSKI, I. N., The theory of crystal growth, *Z. Phys. Chem.*, 136, 259, 1928.
- [118] BEWICK, A., THIRSK, H. R., FLEISCHMANN, M., Kinetics of electrocrystallization of thin films of calomel, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2200, 1962.
- [119] PANSON, A. J., Electrolytic Preparation of Tellurides, *Inor. Chem.*, 3, 940, 1964.

- [120] MILLER, B., MENEZES, S., HELLER, A., Anodic formation of semiconductive sulfide films at cadmium and bismuth: rotating-ring-disk electrode studies, *J. of Electroanal. Chem.*, 94, 85, 1978.
- [121] GOBRECHT, H., LIESS, H. D., TAUSEND, A., Electrochemische Abscheidung von Metallseleniden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 930, 1963.
- [122] HODES, G., MANASSEN, J., CAHEN, D., Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes, *Nature*, 261, 403, 1976.
- [123] 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.
- [124] LOKHANDE, C. D., Pulse plated electrodeposition of  $\text{CuInSe}_2$  films, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1727, 1987.
- [125] MURASE, K., WATANABE, H., MORI, S., HIRATO, T., AWAKURA, Y., Control of composition and conduction type of CdTe film electrodeposited from ammonia alkaline aqueous solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4477, 1999.
- [126] ÖZNÜLÜER, T., ERDOĞAN, İ., DEMİR, Ü., Electrochemically induced atom-by-atom growth of ZnS thin films: a new approach for ZnS co-deposition, *Langmuir*, 22, 4415, 2006.
- [127] ŞİŞMAN, 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, 2007.
- [128] XIAO, F., HANGARTER, C., YOO, B., RHEEM, Y., LEE, K-H., MYUNG, N. V., Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures, *Electrochimica Acta*, 53, pp. 8103-8117, 2008.
- [129] HAMELIN, A., Modern Aspects Electrochemistry, in: B. E. CONWAY, R. E. WHITE, J. O'M. BOCKRIS, Plenum, Vol. 16, p. 1, New York, 1985.
- [130] CLAVILIER, 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.
- [131] BAUCCIO M., ASM Metals Reference Book, 3rd Ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1993.

- [132] YORUCU, H., ÖZKAN, O. T., ÖZEN, S., MISIRLI, Z., ONURLU, S., Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskopu Uygulamasına Giriş, TÜBİTAK-MBEAM, Proje No:031202 8602, Gebze, Eylül 1986.
- [133] VERHOEVEN, J. D., Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [134] GOLDSTEIN, J. I., ROMING, A. D., Scanning Elektron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1992.
- [135] <http://mse.iastate.edu/microscopy/beaminteractions.html>, 05/03/2009
- [136] BOYER, H. E., GALL, T. L., Metals Handbook, 9th Edition, Metallography and Microstructures, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1985.
- [137] BRUNDLE, C. R., EVANS, C. A., WILSON, S., Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann/Mannig, Boston, 1992.
- [138] ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D., X-ray Characterization of Nanoparticles, Characterization of Nanophase Materials, in: Z. L. WANG, Wiley, pp. 13-35, USA, 2000.
- [139] HAMELIN, A., MARTINS, A. M., Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces, Part 2. Behaviour of high-index faces, J. Electroanal.Chem., 407, 1, pp. 13-21, 1996.
- [140] 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.
- [141] T. A. SORENSON, K. VARAZO, D. W. SUGGS, J. L. STICKNEY, Formation of and phase transitions in electrodeposited tellurium atomic layers on Au(1 1 1), Surf. Sci., 470, 197, 2001.
- [142] I. NICIC, J. LIANG, V. CAMMARATA, M. ALANYALIOĞLU, Ü. DEMİR, C. SHANNON, Underpotential deposition of Te monolayers on Au surfaces from perchloric acid solution studied by chronocoulometry and EQCM, J. Phys. Chem., B 106, 12247, 2002.
- [143] W. ZHU, J. Y. YANG, D. X. ZHOUB, C. J. XIAO, X. K. DUAN, Development of growth cycle for antimony telluride film on Au (1 1 1) disk by electrochemical atomic layer epitaxy, Electrochim. Acta, 53, 3579, 2008.
- [144] GOMEZ, H., HENRIQUEZ, R., SCREBLER, R., RIVEROS, G., CORDOVA, R., Nucleation and growth mechanism of CdTe at polycrystalline gold surfaces analysed through  $\Delta m/t$  simulation transients, Electrochim. Acta, 46, 821, 2001.

- [145] GONZALEZ, M. M., PRIETO, A. L., GRONSKY, R., SANDS, T., STACY, A. M., Insights into the electrodeposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, 149, C546, 2002.
- [146] MENKE, E. J., LI, Q., PENNER, R. M., Bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) nanowires synthesized by cyclic electrodeposition/stripping coupled with step edge decoration, *Nano Lett.*, 4, 2009, 2004.
- [147] HUANG, B. M., LISTER, T. E., STICKNEY, J. L., Se adlattices formed on Au(100), studies by LEED, AES, STM and electrochemistry, *Surf. Sci.*, 392, p. 27, 1997.
- [148] ALANYALIOĞLU, M., DEMİR, Ü., SHANNON C., Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(1 1 1) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite, *J. Electroanal. Chem.*, 561, 21, 2004.
- [149] T. E. LISTER, J. L. STICKNEY, Formation of the first monolayer of CdSe on Au(111) by electrochemical ALE, *Appl. Surf. Sci.*, 107, p. 153, 1996.
- [150] NOLAS, G. S., SHARP, J., GOLDSMID, H. J., *Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, New York, 2001.
- [151] MATHE, M. K., COX, S. M., FLOWERS, B. H., VAIDYANATHAN, R., PHAM, L., SRISOOK, N., HAPPEK, U., STICKNEY, J. L., Deposition of CdSe by EC-ALE, *Journal of Crystal Growth*, 271, 55–64, 2004.
- [152] QIAO, Z., SHANG, W., WANG, C., Fabrication of Sn–Se compounds on a gold electrode by electrochemical atomic layer epitaxy, *J. Electroanal. Chem.*, 576, p. 171, 2005.
- [153] BU, L., WANG, W., WANG, H., Effect of the substrate on the electrodeposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  thin films, *Materials Research Bulletin*, 43, 1808, 2007.

## ÖZGEÇMİŞ

Hilal KÖSE, 19.11.1984 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2003 yılında Sakarya Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2003 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2007 yılında birincilikle tamamladı. 2007 yılı Güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.