

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOELEKTRİK SnTe BİLEŞİĞİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Hasan ÖZ

Enstitü Ana Bilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN

Ocak 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOELEKTRİK SnTe BİLEŞİĞİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimyager Hasan ÖZ


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 27/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet KANDAZ
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN
Üye


Yrd. Doç. Dr. Adil Başoğlu
Üye

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalıőmamın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen, her zaman desteği ve yardımlarıyla yol göstericimiz olan, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a,

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

Yüksek lisans dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine,

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.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TERMOELEKTRİK MATERYALLER.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Termoelektrik ve Yarı İletkenler	9
2.2.1. Yarı iletkenlerde bant geçişleri.....	11
2.2.1.1. Direkt(doğrudan) bant geçişleri.....	13
2.2.1. 2. İndirekt(dolaylı) bant geçişleri.....	13
2.2.2. Yarı iletkenlerin sınıflandırılması.....	14
2.2.3. Yarı iletken ince filmler.....	16
2.3. Termoelektrik Materyallerin Yapısı.....	19
2.4. Termoelektrik Materyallerde Verimlilik.....	22
2.5. Yığın(Bulk) Termoelektrik Materyaller.....	23
2.6. ZT Değerini Arttırma.....	24
2.6.1. Yüksek ZT değerine sahip yeni yığın(bulk) malzemeler.....	24
2.6.2. İki boyutlu termoelektrik nano yapılar.....	25

2.6.3. Bir boyutlu nanotel ve nanotüp yapılar.....	25
2.6.4. Boyutsuz nanoteller.....	26
BÖLÜM 3.	
KALAY TELLÜR BİLEŞİĞİ.....	28
3.1. Giriş.....	28
3.2. Kalayın, Tellürün ve Kalay Tellürün Özellikleri.....	29
3.2.1. Kalay.....	29
3.2.2. Tellür.....	30
3.2.3. Kalay tellür.....	32
3.3. Kalay Tellür Bileşiğinin Sentez Yöntemleri.....	33
3.3.1. Fiziksel buhar depozisyonu(PVD).....	33
3.3.2. Kimyasal buharlaştırma(CVD).....	34
3.3.3. Hidrotermal sentez.....	36
3.3.4. Hidrojen redüksiyonu yöntemi.....	36
3.3.5. Kimyasal indirgeme.....	37
3.3.6. Moleküler ışın epitaksi.....	38
3.3.7. Atomik tabaka epitaksi.....	39
3.3.8. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi.....	39
3.3.9. Elektrokimyasal sentez tekniği.....	40
3.4. Kalay Tellür Bileşiğinin Sentezi İçin Yapılmış Önceki Çalışmalar	41
3.4.1. Sentez çalışmaları.....	42
4.1.1.1. Metalorganik kimyasal buhar biriktirme(MOCVD) yöntemiyle yapılmış çalışmalar.....	42
4.1.1.2. Piroliz yöntemiyle yapılmış çalışmalar.....	44
4.1.1.3. Kimyasal indirgeme yöntemiyle yapılmış çalışmalar.....	44
4.1.1.4. Termal buharlaştırma yöntemiyle yapılmış çalışmalar.....	47
4.1.1.5. Hidrotermal yöntemle yapılmış çalışmalar.....	48
4.1.1.6. Elektrokimyasal yöntemle yapılmış çalışmalar.....	49
3.4.2. SnTe bileşiğinin karakterizasyonu.....	50

BÖLÜM 4.

ELEKTROKİMYASAL SENTEZ TEMELLERİ.....	53
4.1. Giriş.....	54
4.2. Elektrokimyasal Hücre.....	55
4.3. Elektrotlar.....	57
4.4. Voltametri.....	60
4.4.1. Voltametri yöntemleri.....	60
4.4.1.1. Doğrusal taramalı voltametri(LSV).....	60
4.4.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi.....	62
4.4.1.3. Kare dalga voltametrisi.....	62
4.4.1.4. Üçgen(dönüşümlü) voltametri.....	62
4.5. Elektrokimyasal Biriktirme (Elektrokimyasal Depozisyon).....	69
4.6. Potansiyometrik Sıyırma.....	74

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	77
5.1. Materyaller.....	77
5.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller.....	77
5.1.2. Kullanılan reaktifler.....	78
5.2. Deneysel Kısım.....	79
5.3. İnce Filmlerinin Karakterizasyonu.....	80
5.3.1. Kristal yapı analiz yöntemi: X-ışını kırınımı(XRD).....	80
5.3.2. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemi: Taramalı elektron mikroskopisi(SEM).....	84
5.3.3. Elementel analiz yöntemi: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi(EDS).....	85
5.3.4. Optiksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan yöntem: İnfrared (IR) bölge spektroskopisi.....	86

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	88
------------------------------------	----

6.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	88
6.1.1. Au(111) elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	88
6.1.2. Kalayın elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	89
6.1.3. Tellürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	91
6.1.4. Sn-Te sisteminin elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi...	94
6.1.5. Sn-Te sisteminin sıyrılma özelliğinin incelenmesi.....	97
6.1.6. Açık devre şartlarında kalay, tellür ve kalay tellürün kararlılığı.....	98
6.2. SnTe Filmlerinin Karakterizasyonu.....	102
6.2.1. İnce filmlerin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonu.....	102
6.2.2. İnce filmlerin morfolojisi.....	107
6.3. SnTe'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	110
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	127

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Aktif konsantrasyon
A	: Amper
A	: Elektrot yüzey alanı (cm ²)
A	: Çekirdekleşme hız sabiti
A	: Etkin kütleyle ilgi sabit
A	: Depozisyon alanı (cm ²)
Å	: Angstrom
α	: Seebeck katsayısı
α	: Absorpsiyon katsayısı
atm	: Atmosfer
ALE	: Atomik tabaka epitaksi
Bn	:CH ₂ C ₆ H ₅
C	: Konsantrasyon
CV	: Dönüşümlü voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Depozisyonu
ÇE	: Çalışma Elektrodu
d	: Atom Düzlemleri Arasındaki Uzaklık
d	: Yoğunluk (g/mL)
d	: Film kalınlığı
D	: Difüzyon katsayısı
0-D	: Boyutsuz
1-D	: Bir boyutlu
2-D	: İki boyutlu
3-D	: Üç boyutlu
e	: Elektron yükü
emk	: Elektro motor kuvvet

eV	: Elektron Volt
E	: Enerji
E_e	: Dengedeki elektrot potansiyeli
E_f	: Fermi Enerjisi
E_g	: Band aralığı enerjisi
E_i	: Alt bandtaki elektronun enerjisi
E°	: Standart elektrot potansiyeli
E_p	: Pik potansiyeli
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	: Katodik pik potansiyeli
η	: Aşırı potansiyel
ΔE	: Potansiyel değişimi
ECALE	: Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
F	: Faraday sabiti
FT-IR	: Fourier dönüşümlü-infrared
g	: Gram
GCE	: Camsı karbon elektrot
h	: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)
hkl	: Miller indisleri
hv	: Soğurulan fotonun enerjisi
HL^{3-}	: Sitrat
r	: Thomson katsayısı
I	: Akım
I_p	: Pik akımı
I_{pa}	: Anodik pik akımı
I_{pc}	: Katodik pik akımı
IR	: İnfrared
K	: Kelvin
K	: Denge sabiti
K_{el}	: Elektronik termal iletkenlik
K_l	: Kafes termal iletkenliği

K_T	: Toplam termal iletkenlik
k_T	: Termal uyarma enerjisi
kV	: Kilovolt
KE	: Karşıt elektrot
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
λ	: X-ışınının dalga boyu
M	: Molekül ağırlığı
M	: Metal
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
MBE	: Molekül ışın epitaksi
Me	: Metil grubu
ML	: Tek tabaka
μA	: Mikroamper
μm	: Mikrometre
n	: Transfer edilen elektron sayısı
n	: Mol sayısı
nm	: Nanometre
NIR	: Yakın infrared
ODE	: Octadecen
OLA	: Oleyamin
Opd	: Aşırı potansiyel depozisyonu
OM-CVD	: Organometalik kimyasal buhar biriktirme
Ox	: Yükseltgen madde
PVD	: Fiziksel buhar depozisyonu
p	: Yoğunluk
π	: Peltier katsayısı
ρ	: Tabaka yoğunluğu
Q	: Yük
Q	: Birim zamanda transfer edilen ısı miktarı

Q_T	: Thomson ısısı
Red	: İndirgen madde
RE	: Referans elektrot
s	: Saniye
S	: Substrat
SCE	: Doygun kalomel elektrot
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHE	: Standart hidrojen elektrot
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskopisi
σ	: Elektriksel iletkenlik
θ	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
β	: Pik yarı yüksekliğinin genişliği
ΔV_{ab}	: a ve b noktaları arasındaki seebeck voltajı farkı
ΔT_{ab}	: a ve b noktaları arasındaki sıcaklık farkı
t	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
THF	: Tetrahidrofur
TOPTe	: Trioktilfosfin tellür
Upd	: Potansiyel altı depozisyon
UHV	: Ultra yüksek vakum
V	: Potansiyel
v	: Tarama hızı
ν	: Kullanılan ışının frekansı
XRD	: X-ışını kırınımı
Z	: Materyallerin termoelektrik özelliğini belirleyen katsayı
ZT	: Değer katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Farklı metallerden oluşan bir devrede akım oluşumu.....	5
Şekil 2.2.	Farklı metallerden oluşan bir devrede voltaj oluşumu	6
Şekil 2.3.	Farklı metallerden oluşan devrede soğutma olayının oluşumu.....	7
Şekil 2.4.	İletken bir telde oluşan Thomson etkisi.....	8
Şekil 2.5.	İletken,yarı iletken ve yalıtkanların enerji-düzey bant diyagramları.....	10
Şekil 2.6.	Üst ve alt bantlardaki enerji durumları.....	13
Şekil 2.7.	Yarı iletken çeşitleri.....	14
Şekil 2.8.	Arsenik katkılı n-tipi silisyum yarı iletken.....	15
Şekil 2.9.	İndiyum katkılı p-tipi silisyum yarı iletken.....	16
Şekil 2.10.	Boyutlarına bağlı olarak yarı iletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine karşı grafikleri.....	18
Şekil 2.11.	Bir termoelektrik soğutucu modülünü şematize edilmesi.....	19
Şekil 2.12.	Termoelektrik materyal yapısı.....	20
Şekil 2.13.	p-tipi elemanın çalışma şeması.....	20
Şekil 2.14.	n-tipi elemanın çalışma şeması.....	21
Şekil 2.15.	p-n çifti ile ısı pompalanması.....	21
Şekil 2.16.	Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonla değişimi.....	23
Şekil 3.1.	Tellür türlerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki indirgenme potansiyelleri.....	31
Şekil 3.2.	Kimyasal buhar depozisyonu.....	35
Şekil 3.3.	Kimyasal buhar depozisyonun şematik gösterimi	35
Şekil 3.4.	Hidrojen redüksiyon yöntemi.....	37
Şekil 3.5.	CVD prosesi için kullanılan düzeneğin genel şeması.....	43
Şekil 3.6.	SnTe için XRD örneği.....	51

Şekil 4.1.	İki elektrotlu elektrokimyasal hücre.....	56
Şekil 4.2.	Üç elektrotlu bir sistemde kullanılan elektrot tipleri.....	57
Şekil 4.3.	Gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	58
Şekil 4.4.	Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin 2.5 x 2.5 μm^2 ölçeğindeki STM görüntüsü.....	59
Şekil 4.5.	Doğrusal taramalı voltametri de akımın zamanın bir fonksiyonu olarak gösterimi	61
Şekil 4.6.	Doğrusal taramalı voltamogram.(1mM Cd^{2+}).....	62
Şekil 4.7.	Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	63
Şekil 4.8.	Tipik bir voltamogram gösterimi.....	65
Şekil 4.9.	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ yönünden 6,0 mM ve KNO_3 yönünden 1 M olan bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.....	66
Şekil 4.10.	Tarama hızının voltamogram üzerindeki etkisi.....	67
Şekil 4.11.	Randles-Sevcik eşitliğinin dönüşümlü voltametri de kullanımı....	68
Şekil 4.12.	Bir substrat üzerinde metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları.....	70
Şekil 4.13.	Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram.....	72
Şekil 4.14.	Au(111) elektrodu üzerinde bir metalin UPD ve OPD özelliklerini gösteren dönüşümlü voltamogramı.....	73
Şekil 4.15.	Potansiyometrik sıyırma analizinde elde edilen pikler.....	75
Şekil 4.16.	Madde sıyırıldıkça sıyırma piklerinde görülen azalama.....	76
Şekil 5.1.	Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	78
Şekil 5.2.	XRD'nin temel parçaları, ışın kaynağı ve dedektörün numuneye göre pozisyonları.....	82
Şekil 5.3.	Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	83
Şekil 5.4.	SEM'in şematik yapısı ve fotoğrafı.....	84
Şekil 5.5.	Bir IR spektrofotometresinin şematize edilişi.....	87
Şekil 6.1.	Au(111) elektrotunun 1,0 M H_2SO_4 içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	89

Şekil 6.2.	Au(111) elektrotu üzerinde 25 mM SnCl ₂ .2H ₂ O + 27 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları.....	90
Şekil 6.3.	Au(111) elektrotu üzerinde 1 mM TeO ₂ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları.....	93
Şekil 6.4.	Au(111) elektrotu üzerinde 1 mM TeO ₂ , + 2,5 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları.....	94
Şekil 6.5.	Au(111) elektrotu üzerinde, 25 mM SnCl ₂ .2H ₂ O + 1 mM TeO ₂ + 27 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O + 0.2 M HNO ₃ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları.....	96
Şekil 6.6.	Au(111) elektrotu üzerinde, 25 mM SnCl ₂ .2H ₂ O + 1 mM TeO ₂ + 27 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O + 0.2 M HNO ₃ çözeltisinden -0,50 V 'da, 5 dakika elektrodepozisyonla elde edilen SnTe fimlerinin anodik sıyrma voltamogramları.....	98
Şekil 6.7.	Au(111) üzerinde Sn'in açık devre şartlarındaki voltamogramları	99
Şekil 6.8.	Au(111) üzerinde Te'in açık devre şartlarındaki voltamogramları	100
Şekil 6.9.	Au(111) üzerinde SnTe'in açık devre şartlarındaki voltamogramları.....	101
Şekil 6.10.	Eşit hacimde karıştırılan 25 mM SnCl ₂ .2H ₂ O + 1 mM TeO ₂ + 27 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O + 0,2 M HNO ₃ sisteminden 1 saat süreyle -0,50 V'ta depozit edilen SnTe filminin EDS spektrumu.....	103
Şekil 6.11.	Tablo 6.1'de verilen çözeltilere ait SEM görüntüleri.....	104
Şekil 6.12.	3 saat süreyle -0,50 V'ta Au(111) substratı üzerinde büyütülen SnTe filminin XRD difraktogramı.....	105
Şekil 6.13.	SnTe filminin farklı bir substrat üzerindeki XRD difraktogramı. a) Boş İTO substrat XRD difraktogramı, b) İTO substrat üzerinde büyütülen SnTe filminin XRD difraktogramı.....	106
Şekil 6.14.	Eşit hacimde karıştırılan 25 mM SnCl ₂ .2H ₂ O + 1mM TeO ₂ + 27 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O + 0,2 M HNO ₃ sisteminden -0,50V potansiyel ve farklı sürelerde depozit edilen SnTe ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 0,5 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat.....	108
Şekil 6.15.	Eşit hacimde karıştırılan 25 mM SnCl ₂ .2H ₂ O + 1 mM TeO ₂ + 27 mM C ₆ H ₅ Na ₃ .2H ₂ O + 0,2 M HNO ₃ sisteminden farklı	

depozisyon potansiyeli ve 3'er saat depozit edilen SnTe ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) -0,40 V, (b) -0,45 V ve (c) -0,50V.....	109
Şekil 6.16. Farklı depozisyon zamanlarında Au(111) substratlar üzerinde depozit edilen SnTe filmlerinin FT-IR spektrumları.....	111
Şekil 6.17. SnTe'ün farklı depozisyon zamanları için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.....	112

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Ticari termoelektrik soğutucuların kullanım alanı ve uygulamaları.....	4
Tablo 2.2. Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların değer katsayıları ile ilgili parametreler.....	22
Tablo 3.1. Kalayın bazı özellikleri	30
Tablo 3.2. Tellürün bazı özellikleri.....	31
Tablo 3.3. Kalay tellürün bazı özellikleri.....	32
Tablo 3.4. SnTe için XRD verileri.....	50
Tablo 3.5. SnTe için latis parametresi, a değerleri.....	51
Tablo 5.1. İnfrared spektral bölgeleri.....	86
Tablo 6.1. Farklı konsantrasyonlarda kalay ve tellür içeren çözeltilerin değişik potansiyel ve 3 saat elektrodepozisyon sonucu elde edilen filmlerin EDS sonuçları.....	103
Tablo 6.2. -0,50 V'da, değişik zamanlarda depozit edilen SnTe ince filmlerin film kalınlıkları.....	110

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalay Tellür, İnce Filmler, Band Enerjisi, Termoelektrik Materyaller

Termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen özel bir yarıiletken türüdür. Kalay tellür orta-IR fotodetektörler ve termoelektrik ısı dönüştürücülerde kullanılmaktadır.

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.

Kalay tellür (SnTe) ince filmler; oda sıcaklığında (25 °C), SnCl₂, TeO₂ ve C₆H₅Na₃ içeren sulu çözeltiden, Au(111) substratları üzerinde elektrokimyasal yolla ilk kez sentezlenmiştir. Sn ve Te'ün aşırı potansiyel depozisyon(opd) potansiyelleri dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlenmiştir. Bu filmler Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrotuna karşı, -0,50 V potansiyelde, 0,2 M HNO₃ içinde çözünmüş, 25 mM SnCl₂.2H₂O, 1 mM TeO₂, 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O 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. Bu şekilde depozit edilen ince filmler (220) düzleminde kristallenmektedir. SEM incelemeleri ince filmlerin şeklinin depozisyon potansiyelinin artmasıyla küresel partikülden dentrik kristale değiştiği göstermektedir. Optiksel absorpsiyon çalışmaları depozisyon zamanı azaldıkça SnTe ince filmlerinin band enerjisinin azaldığını göstermektedir.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THERMOELECTRIC SnTe COMPOUND

SUMMARY

Key Words: SnTe, Thin Films, Electrodeposition, Band Gap, Thermoelectric Materials.

Thermoelectric materials are special types of semiconductors that can directly convert heat to electrical energy. SnTe is used in mid-IR photodetectors and thermoelectric heat converters.

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 opd potentials, which can deposit species from same solution simultaneously.

Tin telluride (SnTe) thin films were synthesized onto Au(111) substrates from an aqueous solution containing SnCl₂, TeO₂, and C₆H₅Na₃ at room temperature (25°C) for the first time via electrochemical route. The overpotential deposition (opd) potentials of Sn and Te have been determined by the cyclic voltammetric studies. The films were grown from a system that obtained from mixing equal volumes of 25 mM SnCl₂.2H₂O, 1 mM TeO₂, 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O electrolytes in 0,2 M HNO₃ at a potential of -0,50 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. The as-deposited thin films were crystallized in the preferential orientation along the (220) plane. SEM investigations indicated that the shape of thin films could be altered from a spherical particle to a dendritic crystal by increasing the deposition potential. The optical absorption studies as a function of deposition time indicated that the band gap of the SnTe thin film increases as the deposition time decreases.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen özel bir yarıiletken türüdür [1]. Termoelektrik materyaller yaklaşık 200 yıldır incelenmesine rağmen; ticari olarak yaklaşık on yıl önce üretimlerine başlanmıştır. Bu malzemeler; elektronik soğutucular, lazer diod soğutucular, buzdolapları, kalorimetreler, nem gidericiler, entegre devre soğutucuları, IR dedektörler, gece görüş ekipmanlarında kullanılmaktadır. Bu tür malzemelerin avantajları şunlardır: hassas ısı kontrolü, kompakt boyut ve düşük ağırlık, kontrollü ısı transferi, katı yapıları nedeniyle yüksek güvenilirlik, sessiz çalışması ve elektrik üretme yeteneklerinin olması [2] .

Termoelektrik cihazların performansı materyalin değer katsayısı (ZT) olarak ifade edilmektedir. Metallerin ısı iletimi yüksek, fakat elektrik dirençleri düşük olduğundan değer katsayıları da düşük olmaktadır. Günümüzde termoelektrik modüllerde kullanılan yarıiletken malzemelerin değer katsayısı; yaklaşık 0,4 ile 1,3 arasındadır[3]. Termoelektrik ince film materyalleri, termoelektrik yığın materyalleri ile karşılaştırıldığında ZT artışıyla birlikte geniş bir faaliyet sahası sunmaktadır [4].

Dar bant aralığı enerjisine sahip yarıiletken nanokristaller fotovoltaik, termovoltaj ve termoelektrik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır[5]. IV-VI grubu yarıiletkeni; bulk SnTe'ün 300 K'deki direkt band-gap'ı 0,18 eV'tur [6] ve orta-IR dedektörler ile termoelektrik ısı dönüştürücülerde kullanılmaktadır [7].

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların hazırlanmasında bir çok ince film oluşturma metodu kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) [8], kimyasal buhar depozisyonu (CVD), flaş buharlaştırma, koevaporasyon (birlikte buharlaştırma) ve püskürtme [9] gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu metotlar genellikle vakum altında yapılan ve reaktantlar ile substratların ısıtılmasıyla bileşik oluşumunu gerçekleştiren termal metotlardır. Bu nedenle bu metotlarda ya maliyet

yüksek olmakta yada bileşik oluşturmak için uzun zaman gerekmektedir. Bununla beraber, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi düşük maliyeti ile oda sıcaklığı ve basıncında çalışabilirliği nedeniyle vakum bazlı ve kimyasal metotlara bir alternatif olmaktadır. Ayrıca, termoelektrik materyallerin kompozisyonu elektrodpozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.

Kalay tellür bileşiği ilk kez 1964 yılında Panson tarafından elektrolitik olarak sentezlenmiştir. Burada tellür katodu amonyum asetat-asit tampon ortamındaki kalay çözeltisine daldırılmıştır. Katotta tellür indirgenerek çözelti ortamına geçmekte ve çözelti içerisinde SnTe partikülleri çökmektedir[10]. Termoelektrik SnTe bileşiğinin sentezi için kullanılan yaygın yöntem; elementleri yüksek sıcaklıkta tutularak, sıvı amonyak ortamında reaksiyona girmeleri için karıştırıp, bu ortamda sulu fazdan çöktürülüp, organo-metalik kimyasal biriktirme (OM-CVD) veya organo-metalik kaynaktan piroliz ile elde etmedir [11]. Zhang ve arkadaşları; flux-metot ile 140 °C'de, etanol çözücüsü içerisinde SnTe bileşiğini sentezlediklerini bildirmişlerdir [12]. Tang ve arkadaşları; etilendiamin çözücüsü içerisinde, oda sıcaklığında 24-30 saat tutup, 25 °C'de vakum altında 10 saat kuruttuktan sonra kalay tellür sentezleyebildiklerini [13] söylemektedirler. Şu ana kadar yapılmış çalışmalarda kalay tellürün sentezi için kimyasal yöntemler ağır basmaktadır. Literatürde kalay tellürün elektrodpozisyonla sentezlendiği bir çalışma yoktur.

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan Au(111) substratı üzerinde p-tipi SnTe ince filmlerinin elektrokimyasal depozisyonu ve çalışma koşulları araştırılmıştır. Çalışmalara temel teşkil eden uygun depozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenmiştir. Belirlenen bulk potansiyelde elektrodpozisyonla termoelektrik SnTe bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve infrared spektroskopisi (IR) kullanılmıştır.

BÖLÜM 2. TERMOELEKTRİK MATERYALLER

2.1. Giriş

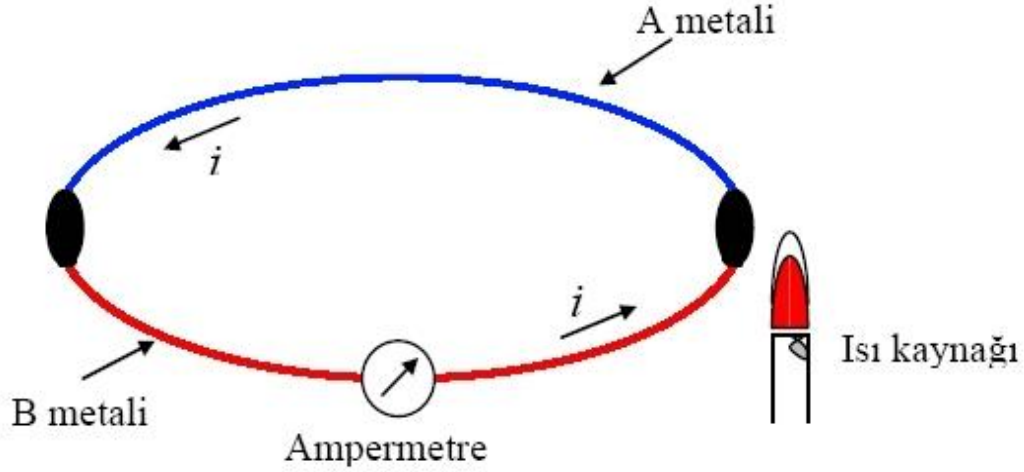
Daha verimli ve çevre dostu enerji teknolojileri hakkındaki araştırmalarda; termoelektrik materyaller en umut verici aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Hem ısı hem de elektriksel etkilerin bir arada bulunduğu devreye termoelektrik devre, bu devreyle çalışan bir sisteme de termoelektrik sistem adı verilir [14]. Elektron kaybetme özellikleri (iş fonksiyonları, work function) birbirinden farklı iki metal tel birleştirilirse diğer iki ucunda bir elektro motor kuvvet (emk) oluşur. Bu olaya termoelektrik olay denir [15]. 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 yükündür. Termoelektrik materyaller askeri ve elektronik uygulamalardan bireysel soğutma ihtiyacına kadar birçok alanda kullanılan ve ısı pompası özelliği olan cihazlardır [16, 17]. Termoelektrik materyaller bazı avantajları nedeniyle geleneksel sistemler yerine tercih edilebilirler. Örneğin; sessiz ve titreşimsiz çalışmaları, güvenilir olmaları, emisyon yaymamaları, ozon, kloroflorokarbonlar gibi kimyasallara ihtiyaç duymadıkları için çevre dostu olmaları, kompakt olmaları ve sıcaklık kontrolünün kolayca yapılabilmesi [18]. Bu avantajları dolayısıyla sağlık, askeri, uzay ve özellikle bilgisayar çipleri gibi mikro aygıtlarda ısı kontrolü gibi çeşitli uygulamalar için ideal aygıtlardır. Tablo 2.1'de ticari termoelektrik soğutucuların kullanım alanları özetlenmiştir [19].

Tablo 2.1. Ticari termoelektrik soğutucuların kullanım alanı ve uygulamaları

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

Isı enerjisinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüşümlerinin temelini oluşturan termoelektrik etkiler, 150 yıldan daha fazla zamandır bilinmektedir. Farklı metallere yapılmış iki tel, uçlarından birleştirildiği takdirde, kapalı bir devre oluşur. Başlangıçta bu devreden elektrik akımı geçmez, fakat

uçlardan biri ısıtıldığı zaman, devreden Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bir elektrik akımı geçer.



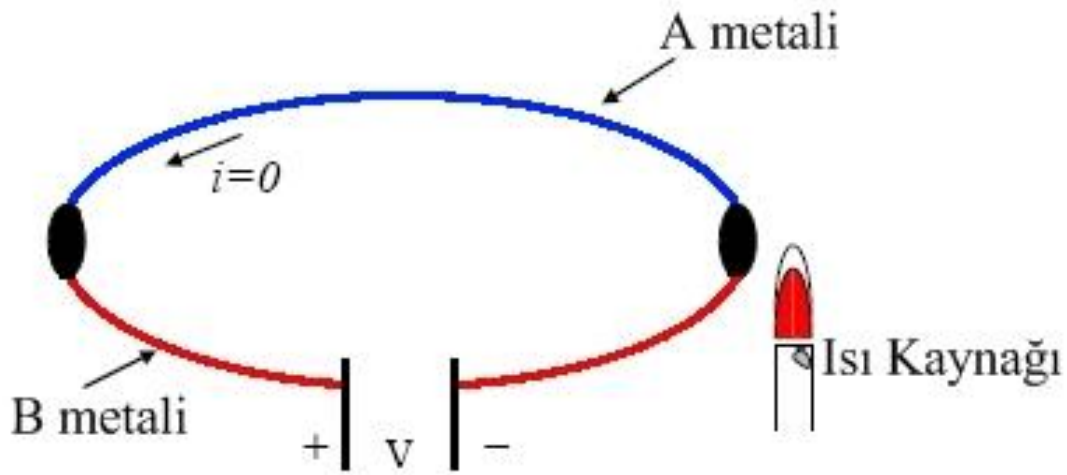
Şekil 2.1. Farklı metallere oluşturulan bir devrede akım oluşumu [20]

İlk olarak 1823’de Thomas Seebeck tarafından yapılan deneyler sonucunda devreye bağlı gerilim ölçen cihazın ibresinin hareket ettiğini tespit etmiştir. Bu olaya Seebeck etkisi adı verilmiştir. İki farklı yarı iletken malzemenin birbirine seri olarak bağlanmasıyla oluşturulan devrede, farklı sıcaklıklarda farklı elektrik gerilimi ölçülür. Bu gerilime “seebeck voltajı” denir. Devreden ölçülen gerilim, malzemelerin yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı ile doğru orantılıdır.

$$\alpha = - \frac{\Delta V_{ab}}{\Delta T_{ab}} \quad (2.1)$$

Buna bağlı olarak bazı yarı iletkenlerin (semikondüktör) sınıflandırılırken “ $\alpha \cdot \sigma$ ” şeklinde düzenlenmiştir. Burada “ α ” Seebeck katsayısını ve “ σ ” elektriksel iletkenliğini göstermektedir. Seebeck katsayısı volt başına derece veya genelde mikrovolt başına derece μVK^{-1} tanımlanır. ΔV_{ab} (μV) ve ΔT_{ab} (K) ; a ve b noktaları arasındaki seebeck voltajı ve sıcaklık farkıdır [21]. Bu çevrim 1981’li yıllarda bilinmesi ve kullanılmasına rağmen buhar makineleri çevrimleri bu yıllarda daha çok kullanılmaktaydı. Bu yüzden Seebeck’in yaptığı araştırmalar fazla ilerlememiştir. Seebeck etkisinin iki önemli uygulama alanı vardır. Bunlar sıcaklık ölçümleri ve güç

üretimidir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi termoelektrik devre açıldığında, devrede bir akım olmamakta, fakat devrenin ürettiği elektromotor kuvvet veya voltaj, voltmetrede okunabilmektedir. Devrede üretilen voltaj, iki uç arasındaki sıcaklık farkına ve tellerin yapıldığı malzemelere bağlıdır. Bu nedenle sıcaklık, voltajı ölçerek belirlenir. Sıcaklığı bu yöntemle ölçmek için kullanılan iki yarı iletkeni ısı çifti veya termokupul adı verilir. Isıl çiftler, hemen hemen her sıcaklık ölçümüne uygun olduklarından çok yaygın bir biçimde kullanılmaktadırlar [20].



Şekil 2.2. Farklı metallere oluşan bir devrede voltaj oluşumu [20]

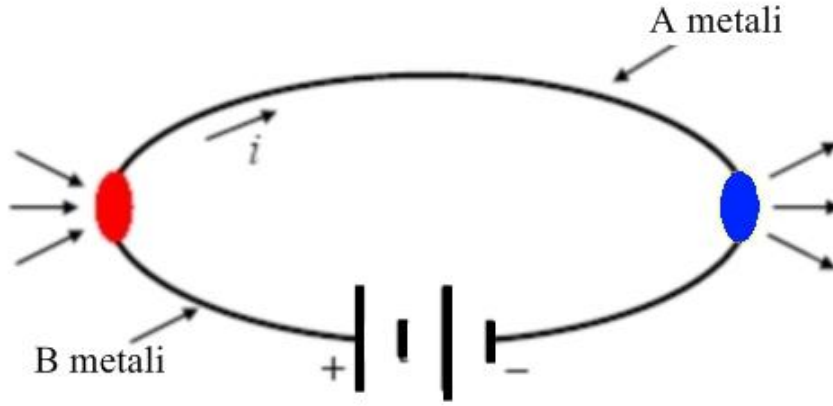
Seebeck etkisinden yararlanılarak güç üretimi yapılır. Seebeck keşfinden 12 yıl sonra Jean Charles Athanese Peltier, termoelektrik sisteme dışarıdan bir potansiyel farkı uygulayarak, termoelektrik devrede elektronların akış yönünü değiştirmeyi ve böylece soğutma etkisini gözlemleyerek termoelektrik olayının tamamlayıcı etkisini keşfetti. Yaptığı deneyler sonucunda farklı malzemelerden yapılmış iki telin oluşturduğu uçtan, zayıf bir akım geçirildiği zaman, bir ucun soğuduğunu gördü (Şekil 2.3). Bu olguya Peltier etkisi adı verilir ve termoelektrik soğutmanın temelini oluşturur. Birleştirilen iki farklı yarı iletken malzemeden oluşturulan devre üzerinden doğru akım geçtiğinde, Joule ısı ile birlikte birleşme noktasından ısı emilirken, diğer birleşme noktasından ısı açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarı, devreden geçirilen doğru akımla doğru orantılıdır [20].

$$Q = \pi \cdot I \quad (2.2)$$

Q (J); birim zamanda transfer edilen ısı miktarı, π (μV); peltier katsayısı, I (A) devre üzerinden geçirilen doğru akımdır. Seebeck ve peltier katsayıları arasındaki ilişki Kelvin eşitliğiyle verilir.

$$\pi = \alpha \cdot T \quad (2.3)$$

Burada T ; Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

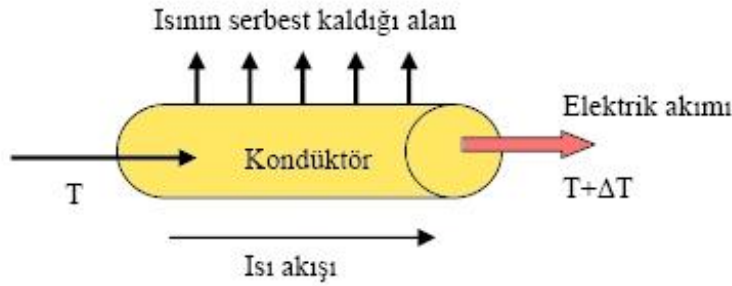


Şekil 2.3. Farklı metallerden oluşan devrede soğutma olayının oluşumu [20]

1850'den itibaren tüm enerji çevrim şekilleri üzerine bilim adamları birçok çalışmalar yapmış ve bunun sonucunda da termodinamik gelişmelerle birlikte termoelektrik olayında yeni sonuçlar meydana çıkmıştır. 1851 de W.Thomson (Lord Kelvin) önceden bildirmiş olduğu üçüncü temoelektrik etkisi olan Thomson etkisini, deneysel metotlarla yaptığı incelemeler ve bağıntılarla kanıtlamıştır. Şekil 2.4'de görülen Thomson etkisi; ısıtma veya soğutmada tek homojen kondüktör üzerinden akım geçtiği müddetçe sıcaklık değişim gradyanının meydana geldiğini anlatmaktadır. Akım taşıyan bir iletkenin uçları arasında sıcaklık farkı varsa; akım yönüne göre joule ısısına ek olarak Thomson ısısı açığa çıkmaktadır. Thomson ısısı akım şiddeti, sıcaklık farkı ve zaman doğru orantılıdır [22].

$$Q_T = I \cdot \Delta T \cdot I \quad (2.4)$$

Burada; Q_T (J); Thomson ısısı, I (V/K); Thomson katsayısı, ΔT (K); sıcaklık farkı, I (A); iletken üzerinden geçen akım şiddetidir.



Şekil 2.4. İletken bir telde oluşan Thomson etkisi [22]

Termoelektrik olayının elektrik üretici olarak kullanılma olasılığını dikkate alan Rayleigh 1885’de termoelektrik jeneratörünün ilk verimini hesaplamıştır. Fakat bu düşüncesinin yanlış olduğu sonradan ispatlanmıştır. 1909 ve 1911 de Altenkirch, termoelektrik cihazların elektrik üretiminde ve soğutmada uygulanmasında mükemmel termoelektrik malzemeler kullanılması teorisini ortaya koymuştur. Yüksek performans verebilecek termoelektrik malzemeler yüksek seebeck katsayısı ile düşük ısıl iletkenlik sahip olmalı ve ısı bağlantısında düşük elektrik direnciyle minimum ısı (enerji) tutmalıdır. İstenen malzemelerin özelliklerinde belirtilen Z katsayısı materyal faktörü olarak adlandırılır. $ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho K_T}$ olup ve Z ’nin birimi K^{-1} ’dir. Verilen mutlak sıcaklık T , değişken Z ile kullanımında boyutsuzdur ve ZT ile gösterilir [23].

1900’lü yıllarda termoelektrik cihazların daha verimli bir şekilde elektrik üretiminde veya soğutmada kullanılabilmesi için bilim adamları mükemmel termoelektrik malzemeler üzerine çalışmalarını arttırdı. Mükemmel termoelektrik malzemesinin Seebeck katsayısının yüksek olması gerekmektedir. O zamanlarda metallerin seebeck katsayısı $10 \mu V K^{-1}$ di. Bu çeşit bir malzemedan oluşturulan termoelektrik cihazın verimi de %1 civarındaydı. Bundan dolayı da termoelektrik cihazların elektriksel güç

kaynağı ve soğutmada kullanılması ekonomik değildi. Termoelektrik, alanındaki gelişmeler sonucunda 1930'da sentetik yarı iletkenler imal edildi. Sentetik yarı iletkenlerin sahip oldukları seebeck katsayıları $100 \mu\text{VK}^{-1}$ dan fazladır. 1947'de Telkes bu sentetik yarı iletkenlerden yaptığı jeneratörü %5 verimle işletti. 1949'da Ioffe, termoelementler teorisini geliştirmiştir. Bu teoriyi 1954'de Goldsmid ve Douglas ispatlamıştır. 1950' deki sonuçlarda yeni malzemeler ile termoelektrik özellikleri önemli (büyük) ölçüde düzeltilmiştir. Daha önceden elde ettikleri [ısı iletkenlik/elektriksel iletkenlik] oranı oldukça düşüktü. Şu anki, termoelektrik malzemeler ise eş yapıli veya bileşik (aynı tip) alaşımlar olup bu oran hayli yükseltilmiştir. Bu malzeme askeri uygulamalarda kullanabilmesi için teşvik edilmiş ve özellikle USA'daki RCA Laboratuvarlar elde edilen bir kaç yarı iletken ile yapılan deneylerde yarı iletkenlerin ZT'si yaklaşık 1,5 bulunmuştur [24].

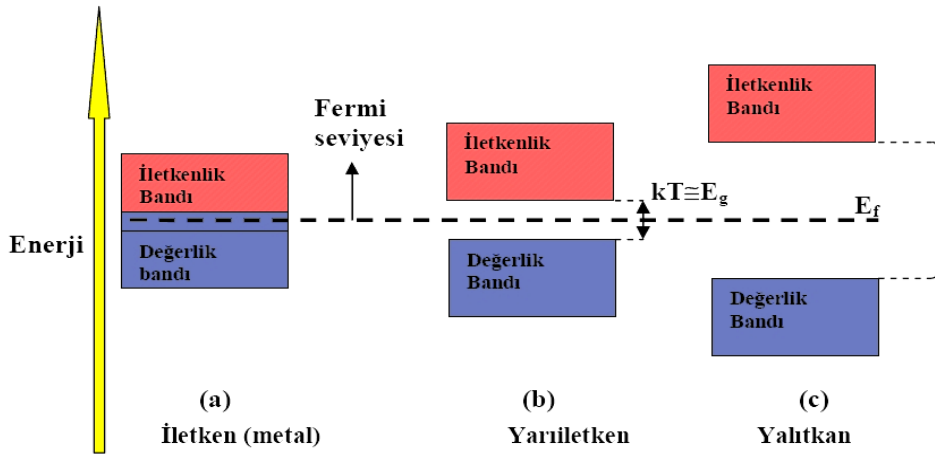
2.2. Termoelektrik ve Yarı İletkenler

Katı cisimler elektrik özelliklerine (öz direncine) göre üç gruba ayrılırlar: metaller, yalıtkanlar ve yarı iletkenler. Termoelektrik sanayinde; malzemelerin üretimi için elektriksel özellikleri kontrol edilebilen yarı iletkenler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir yarı iletken malzemenin elektriksel iletkenliği (bant aralığı enerjisi) bir metal ile yalıtkanın arasındadır.

Bir atomda elektronun bulunma olasılığı (yada elektron yük yoğunluğu) örtüşme bölgesinde yoğunlaşmıştır. En büyük baş kuant numaralı elektron tabakasına değerlik bandı denilmektedir. İletkenlik bandı ise, her bir atom veya molekül içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine sahiptir. İletkenlik bandı elektronları, bir atom veya molekül içerisinde uyarılmış hale yükseltile elektronların enerjilerine benzerlik gösterirler ve bunlar katı içerisinde serbest hareket etme derecesine sahiptirler. Değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkı, yasaklanmış bölge olarak ifade edilen ve genellikle eV cinsinden verilen bant aralığı enerjisi (E_g) olarak adlandırılır.

İletken maddeler elektrik akımını iyi ileten maddelerdir. Elektrik ve ısı iletkenlikleri çok iyi olan metaller, iletken sınıfı oluştururlar. Örnek olarak gümüş, altın ve bakır

gösterilebilir. Metal atomlarını kristal içinde bir arada tutan, yönelmemiş bir çeşit ortaklaşa bağ olan, metalik bağ metallerin iyi iletken olmalarının temelini oluşturur. Metalik bağ oluşumu modern bağ kuramına göre açıklanmaktadır. Buna göre metal atomları birbiriyle etkileştiğinde değerlik (valans) bandı olarak adlandırılan aynı sayıda düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller ve iletkenlik bandı olarak isimlendirilen yüksek enerjili anti bağlayıcı moleküler orbitaller oluşur. Metallerde, 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 oluşturan bant şekil 2.5.a'da gösterilmiştir. Metallerdeki değerlik elektronları bantın boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için elektrik iletkenliğini çok iyi sağlayabilmektedirler. Metale dışarıdan gönderilen elektronlar, metaldeki elektronlarla yer değiştirir. Yer değiştiren elektronlar komşu elektronları ileriye iterek yeni konumlar alır ve bu etki metal boyunca iletilerek elektronlar diğer uçtan dışarı atılincaya kadar devam eder. Böylece akım iletilmiş olur [25].



Şekil 2. 5. İletken, yarı iletken ve yalıtkanların enerji-düzye bant diyagramları

Burada, kT termal uyarma enerjisi, E_f fermi enerjisi ve E_g band aralığı enerjisini ifade eder. Bant aralığı enerjisinin büyüklüğü bir yarı iletken içerisindeki elektron iletiminin anlaşılması için oldukça önemlidir. Bir katımın elektriği iletebilmesi için, onun direncinin materyalin içerisindeki elektronun kısmen veya tamamen serbest hareketini sağlayacak derecede küçük olması gerekir. Yalıtkanlarda, değerlik bandı

tamamen doludur ve elektronun hareketi yani elektriksel iletkenlik, ancak verilen enerji değerlik elektronlarının yasaklanmış kuşağın üstündeki iletkenlik bandına uyarıya yetecek kadar büyükse mümkündür. Yalıtkanlarda elektriksel iletkenliğe büyük bir direnç oluşmasına neden olan böyle bir uyarı, normal şartlar altında meydana gelemeyeceğinden yalıtkanların iletkenlikleri son derece düşüktür. Metal gibi değerlik bandı ve iletkenlik bandı kısmen örtüşen iletkenlerde ise, değerlik bandındaki elektronların bir kısmı aynı zamanda iletkenlik bandında da yer alır. Bu materyaller için bant aralığı enerjisi sıfırdır ve değerlik elektronlarının bir kaçının iletkenlik bandında serbestçe hareket etmesi sonucu değerlik bandında boşluklar (hol) oluşur. Elektriksel iletim, katı içerisinde bu elektron ve boşlukların serbest hareketiyle sağlanır. Küçük bant aralığı enerjisine sahip olan yarı iletkenler, yalıtkanlar ve iletkenler arasında bir elektriksel dirence sahiptirler. Normal termal bir uyarı, değerlik bandından iletkenlik bandına sınırlı sayıda elektronun hareket etmesi için yeterlidir ve direnç sıcaklık artışı ile azaltılabilir. Yarı iletkenlerde, değerlik bandı, iletkenlik bandından dar bir yasaklanmış kuşak ile ayrıldığından, elektronlar ısı enerjisi ile değerlik bandından iletkenlik bandına kolayca uyarılabilirler (şekil 2.5.b). Bu şekilde bir kısım elektronların değerlik bandından uzaklaştırılması ile meydana getirilen boşluklar, değerlik bandında kalan diğer elektronların elektriksel bir alanın etkisi altında hareket etmelerine imkan verir. Böylece iletkenlik her iki bant tarafından sağlanmış olur [26].

2.2.1. Yarı iletkenlerde bant geçişleri

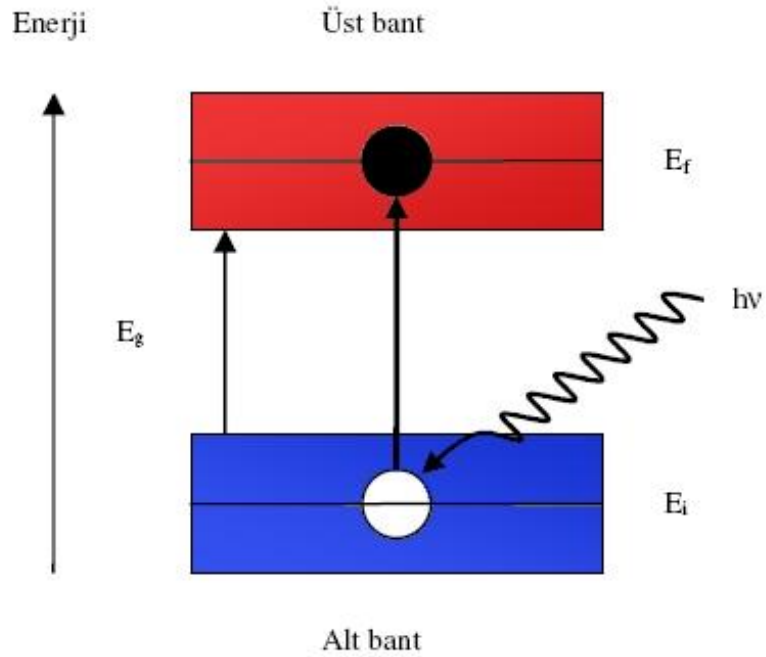
Yarı iletkenler, morötesi, görünür bölge veya kızılötesine yakın spektrum bölgelerinde temel soğurma sınırına sahiptirler. Soğurma sınırının nedeni, malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasında elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bu işlemin tersine, yani elektronların uyarılma durum bantlarından foton salarak geri gelmesi işlemine ise bantlar arası ışımaya denir. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlenir. Bir malzemenin soğurma spektrumu, o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla ilgilidir. Bantlar arası soğurma, kuantum mekaniğindeki ışık-madde etkileşiminin, katılarda bant geçiş durumlarına uygulanmasıyla anlaşılır. Bir atomun enerji seviye diyagramı, o atomun kuantum

enerji seviyelerinden (kesikli enerji seviyeleri) oluşur. Bu seviyeler arasındaki optik geçişler, soğurma (absorbans) ve yayılma (emisyon) spektrumlarında düz ve net çizgiler meydana getirirler. Geçiş enerjileri ve salınım değerleri kuantum mekaniği kullanarak hesaplanır. Soğurma katsayısı frekansa bağlı olduğunu görülür. Şekil 2.6'de bir yarı iletkene ait iki ayrı bandın oldukça basitleştirilmiş enerji diyagramı gösterilmektedir. Bantlar arasındaki enerji boşluğu yasak enerji aralığı olarak adlandırılır ve E_g olarak gösterilir. Seçim kurallarına bağlı olarak bantlar arası optik geçiş mümkündür. Geçiş esnasında, bir elektron düşük enerjili banttan yüksek enerjili banda foton soğurarak atlar. Bu geçiş sadece, düşük enerjili bandın ilk durumunda bir elektron varken meydana gelir. Pauli dışlama prensibi ise, üst enerji bandındaki son durumun boş olmasını sağlar. Şekil 2.6'de gösterilen bantlar arası geçişlere enerji korunum kuralı uygulanırsa,

$$E_f = E_i + hv \quad (2.5)$$

eşitliği elde edilir. Burada E_i alt banttaki elektronun enerjisi, E_f üst banttaki son durumun enerjisi, hv ise soğrulan fotonun enerjisidir. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları sürekli olduğu için, bantlar arası geçiş, sürekli frekans aralığında mümkün olmaktadır.

Şekil 2.6.'den görüleceği üzere $E_f - E_i$ 'nin minimum değeri E_g 'dir. Bantlar arası geçişlerin, $hv > E_g$ olması durumunda gerçekleşmesi, soğurmanın bir eşik davranışı gösterdiğine işaret eder. Bu yüzden bantlar arası geçişler, alt esik enerjisinden, bir üst eşik enerjisine doğru sürekli bir soğurma spektrumu oluşturur. Kesikli enerji seviyelerindeki atomların soğurma spektrumları ile bu spektrum çelişmektedir. Çelişkinin nedeni, bantlar arası geçiş işleminde elektron-delik çifti oluşumudur. Bant aralıkları arasındaki fark, optik özellikler için çok önemlidir. Temel soğurma bölgesinde, direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki çeşit bant geçişi gözlenir [27].



Şekil 2.6. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları [27]

2.2.1.1. Direkt (doğrudan) bant geçişleri

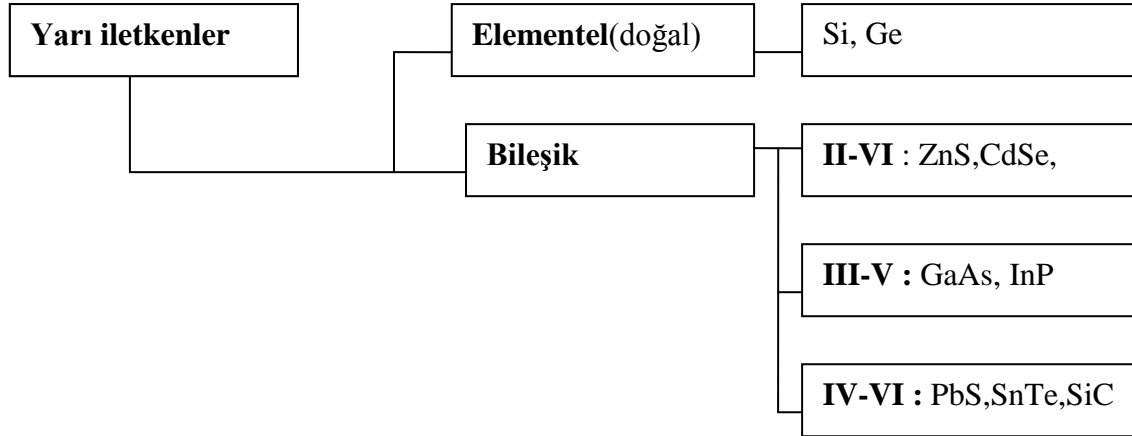
Direkt bant geçişinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarı iletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bantta bir delik meydana gelir. Doğrudan bant geçişlerinde enerji korunmaktadır. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarı iletken malzemeler direkt bant yapısına sahiptirler [27].

2.2.1.2. İndirekt (dolaylı) bant geçişleri

İndirekt bant geçişlerinde elektron, değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğrulması ve ardından da bir fotonun salınması veya saçılması gerekir [27].

2.2.2. Yarı iletkenlerin sınıflandırılması.

Bu sınıflandırma yalnızca inorganik yarı iletkenleri kapsamaktadır. Bu grup dışında organik yarı iletkenler de bulunmaktadır. Ancak bizim ilgilendiğimiz alan inorganik yarı iletkenlerdir. Yarı iletkenler genellikle elementel (doğal) ve bileşik yarı iletkenler olmak üzere iki ana grupta incelenirler (Şekil 2.7).



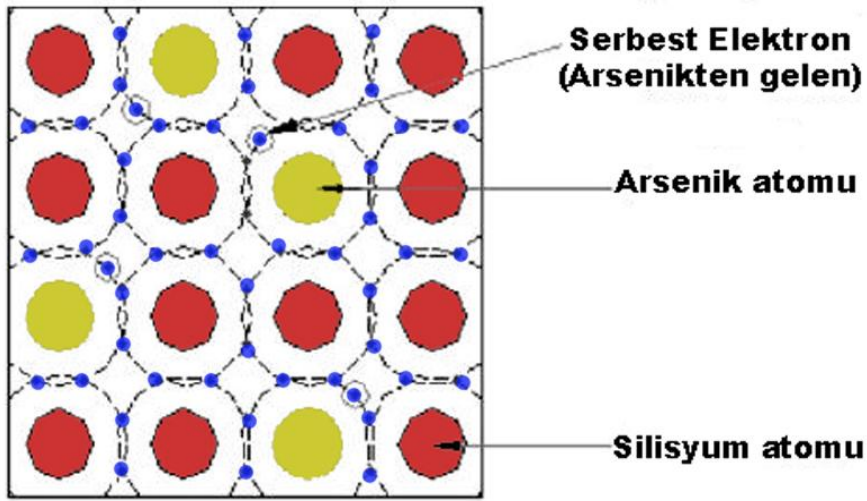
Şekil 2.7. Yarı iletken çeşitleri

Elementel yarı iletkenler, periyodik çizelgede yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Bunlar elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerdir. Bütün yarı iletkenler son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize çıkararak daha kararlı hale geçme çabasındadırlar. Bundan dolayı saf bir Ge ya da Si elementinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortaklaşa kullanırlar. Atomlar arasında meydana gelen bu kovalent bağ Ge ve Si elementlerine kristal özelliği kazandırır. Bileşik yarı iletkenler ise, yapay olarak elde edilen özelliklerine bağlı olarak birçok kullanım alanı bulan Bi_2Te_3 , ZnS, SiC gibi bileşiklerdir. Bileşik yarı iletkenler, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi içerdikleri elementlerin periyodik çizelgedeki grupları esas alınarak isimlendirilir.

Gerçek bir yarı iletkenin elektriksel iletkenliği; safsızlıklar ilave ederek kalıcı olarak değiştirilebilir. Safsızlık maddeleri katılarak değerlik bandı enerji seviyesi yukarıya veya iletkenlik bandı seviyesi aşağıya çekilir. Değerlik bandının yukarı çekildiği yarı iletkenlere p-tipi yarı iletken, iletkenlik bandının aşağıya çekildiği yarı iletkenlere ise n-tipi yarı iletken denir. p-tipi yarı iletkende yüklü boşluk derişimi, n-tipi yarı

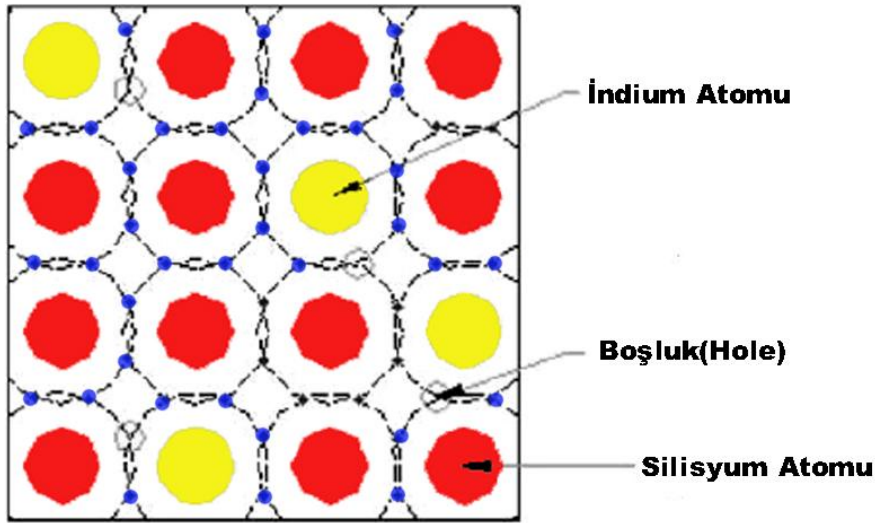
iletkende ise elektron derişimi görelî olarak daha yüksektir. Dinamik olarak değiştirilmiş yarı iletkenler entegre devrelerin yapımı için temel oluşturur. Yarı iletkenlerin statik modifikasyonu; kristal kafes içerisine safsızlıkların girmesi prosesinden oluşur. Elektriksel iletkenlikteki değişim yarı iletken ilave edilen safsızlığın atomik özellikleri ve elektron sayısına bağlı olacaktır.

n-tipi yarı iletkenler elektron verici safsızlıklar ilave edilerek elde edilir. Donör atom değerlik elektronlarını vererek; malzemedeki negatif yük taşır. Değerlik elektronları elektrik alan varlığında kristal kafes yapıda daha kolay hareket edecektir. Donör atomlar iletkenlik bandı yakınlarında bulunur. Örneğin IV. grup elementi silisyum; 4 tane değerlik elektronu vardır. Si malzemesine 5 değerlik elektronuna sahip V. grup elementi (P veya As) ilave edildiğinde; Si son yörüngesindeki elektron sayısını 8'e çıkarır ve As üzerinde serbest yüklü 1 elektron bulunur.



Şekil 2.8. Arsenik katkılı n-tipi silisyum yarı iletken [27]

p-tipi yarı iletkenlere elektron alıcı safsızlıklar katılmaktadır. Elektron alıcı atomdaki zayıf dış elektronlar bir boşluk oluşturur. Bu durumda elektron alıcı atomun değerlik elektronları yanında boş alanlar oluşur ve serbest pozitif yük artar. Örneğin III. grup elementlerinin 3 adet değerlik elektronları vardır (indiyum veya bor). Bu elementler yalnızca 3 değerlik elektronuna sahip oldukları için başka bağ elektronlarına ihtiyaç duyarlar ve bir boşluk oluşur. Bir akım uygulandığında elektronlar kendi bulunduğu konumdan bu boşluğa hareket ediyor gibi görünürler [28].



Şekil 2.9. İndiyum katkılı p-tipi silisyum yarı iletken [28]

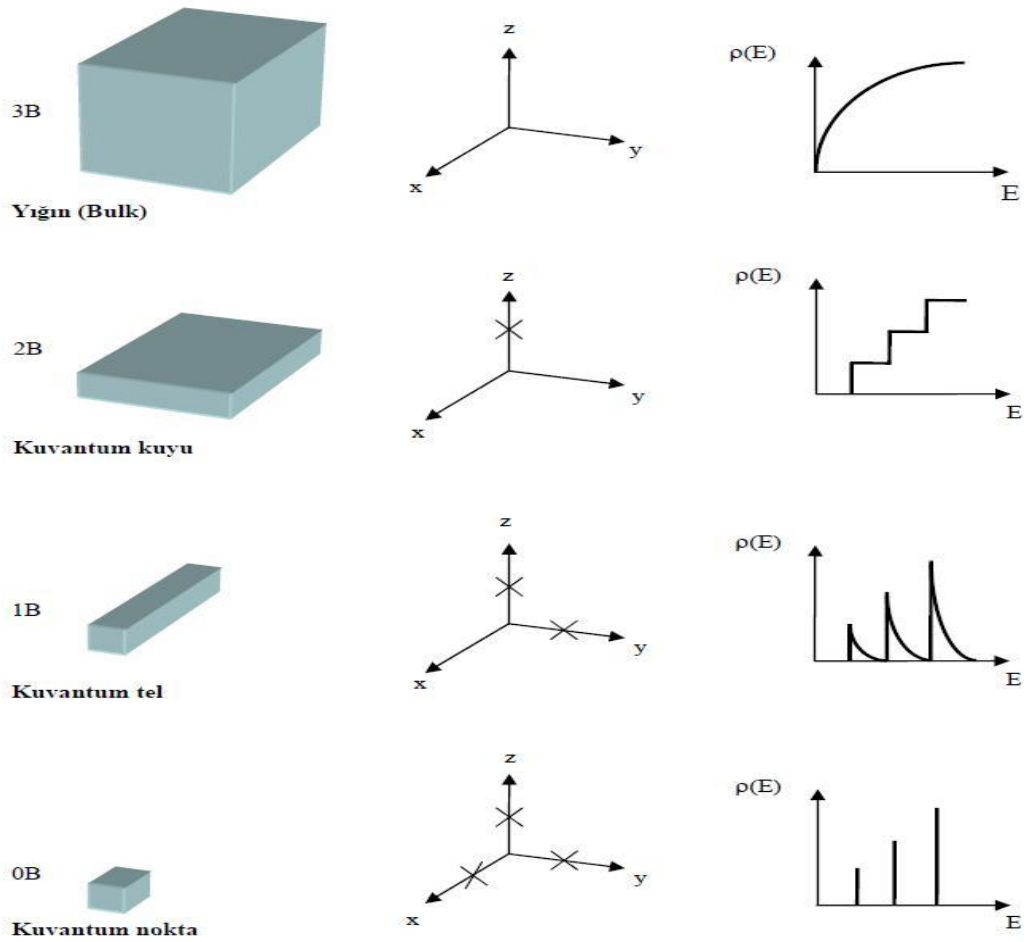
2.2.3. Yarı iletken ince filmler

Bileşik yarı iletken tek kristal ince filmlerinin sentezi günümüzde hem teknolojik hem bilimsel bakımdan optoelektroniklerdeki ve yüksek verimli güneş pillerindeki bir çok uygulamadan dolayı çok önemlidir. Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren yarı iletken teknolojisi üzerine olan ilgiyi günümüze kadar devam ettirmiştir. Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarı iletken ince film bilimi bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmiştir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, bir taban üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 μm civarında olan yarı iletken malzemelerdir [29].

Son yıllarda nanometre büyüklüğünde özellikle ince film formatında yarı iletken yapıda malzeme üretimi kayda değer bir ilgi alanına sahiptir. Güneş pilleri, süper kapasitörler, fotovoltaiik araçlar ve elektrokromik pencerelerde kullanılan materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabilirliği, yarı iletken ince film ve nanoteknolojisi içeren çalışmalara olan ilgiyi artıran nedenlerden biridir. İnce film formatında nanokristal yarı iletken materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve

araçların karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân verir. Bu tip malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenir. Bir yarı iletkenin nanokristal büyüklüğü, yarı iletkenin bant yapısını etkilediği için, yarı iletkeni oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olur. Nanometre büyüklüğündeki yarı iletken malzemelerin özelliklerinden biri de, yarı iletkenin sahip olduğu değerlik bandının (E_g) değeri artarken, yarı iletkenin nanokristal yapı çapının azalmasıdır [30].

Yarı iletkenlerin boyutu küçültülerek elektrik, optik ve termoelektrik özelliklerinde teknolojik mana ifade eden değişiklikler meydana getirilebilir. Kuantum sınırlama etkisi olarak bilinen bu etkinin bir sonucu olarak, yarı iletken materyallerin sahip oldukları elektronların hareket alanları, dolayısıyla da orbitallerinin bulunma ihtimallerinin olduğu bölgeler sınırlandırılabilir. Buna göre bir yarı iletkenin boyutunun değiştirilmesiyle elektronik yapısı, elektronik enerji seviyeleri ve bant aralığı değiştirilebilir. Boyutun, orbitallerin enerjisi üzerine yaptığı bu etki “kutudaki parçacık-dalga” modeli ile açıklanmaktadır [31]. Bu model, bir elektron içeren kutunun en küçük kutu olduğunu ve enerji seviyelerinin de birbirinden en uzak konumda bulunduğunu ifade eder. En yakın komşu etkileşiminin zayıf veya kuvvetli olmasına bağlı olarak elektronik bantların genişliği de değişecektir. Şayet etkileşim zayıf ise bantlar dar, kuvvetli ise bantlar geniş olacaktır. Metaller ve moleküler kristallerde en yakın komşu etkileşimi yok denecek kadar zayıf olduğundan yapıda mevcut olan bantlar dardır ve boyutun küçültülmesi ile optik, elektrik ve termoelektrik özelliklerde çok büyük bir değişim beklenmez. Metallerde fermi seviyesi süreklilik gösteren bandın merkezinde olup enerji düzey aralığı da çok küçük olduğu için, elektrik özellikler süreklilik gösterirler [32]. Yarı iletkenlerde ise fermi seviye, sınırları düşük enerjili optik ve elektriksel özelliklere sahip bantların arasındadır. Bundan dolayı, on binlerce atom büyüklüğüne sahip yarı iletkenlerde dahi optik uyarılmalar materyalin boyutuna bağlıdır. Boyut küçüldükçe elektronik uyarılmalar yüksek enerjilere kayar ve osilatör direnci çok küçük geçişlere kadar yoğunlaşır. Bu kuantum hapsolme, Şekil 2.10’de gösterildiği gibi elektronik hallerin yoğunluğundaki değişmelerin sonucu olarak ortaya çıkar [33].

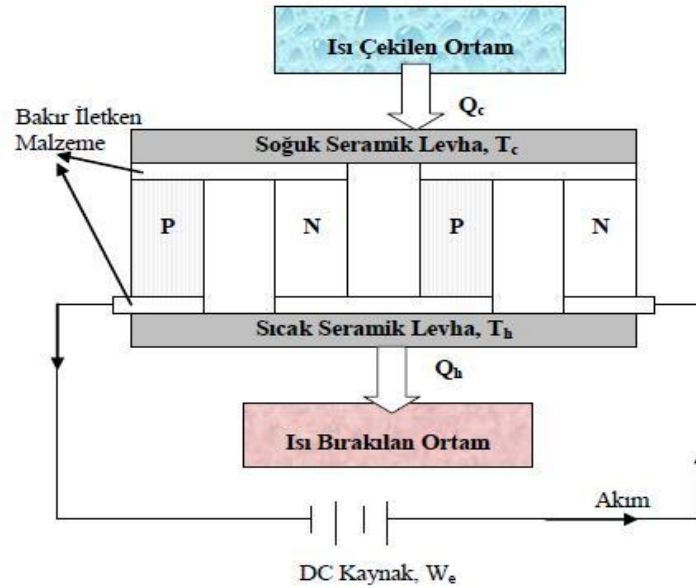


Şekil 2.10. Boyutlarına bağlı olarak yarı iletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine karşı grafikleri

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 spektrumlarıdaki bariz farklılıklar, özellikle partikül boyutunun Bohr yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda göze çarpmaktadır [34].

2.3. Termoelektrik Materyallerin Yapısı

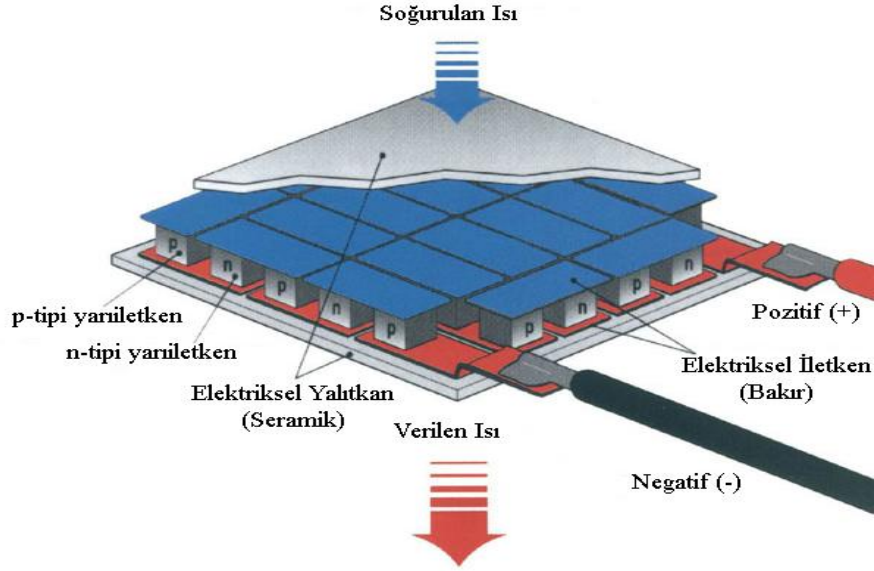
Termoelektrik materyaller bir n-tipi ve bir p-tipi yarı iletken çiftinden meydana gelir. Termoelektrik soğutma, n ve p tipi yarı iletken metal çiftlerinden oluşmuş bir veya daha çok çiftten doğru akım geçirilmesiyle meydana gelir.



Şekil 2.11. Bir termoelektrik soğutucu modülünü şematize edilmesi [35]

Şekil 2.11’de bir n ve p yarı iletken çiftinden meydana gelmiş bir termoelektrik soğutma modülü gösterilmiştir. p ve n tipi termoelemanlar elektriksel olarak seri, ısıl olarak paralel şekilde seramikler arasında bağlanırlar. Şekil 2.11’den de görüleceği gibi soğutma durumunda, doğru akım n-tipi yarı iletken p-tipine geçmektedir. Akım, düşük enerji seviyesindeki p-tipi yarı iletken malzemeden yüksek enerji seviyesine geçtiğinde soğutulacak ortamdan ısı çekerek soğutma meydana getirmektedir. Soğuk ortamdan çekilen bu ısı, yüksek sıcaklıktaki ortama elektronlar vasıtasıyla transfer edilir. Böylelikle ısı, bir ortamdan çekildiği gibi başka bir ortama da terk edilmektedir. Dolayısıyla termoelektrik modül ısı pompası vazifesi de gösterir [35]. Termoelektrik modüller genelde alan sınırlamasının olduğu, güvenilirliğin önemli olduğu ve zararlı soğutucu gazların kullanılmasının istenmediği ortamlarda tercih edilirler. Termoelektrik soğutucu, DC gerilimle çalışmakla beraber

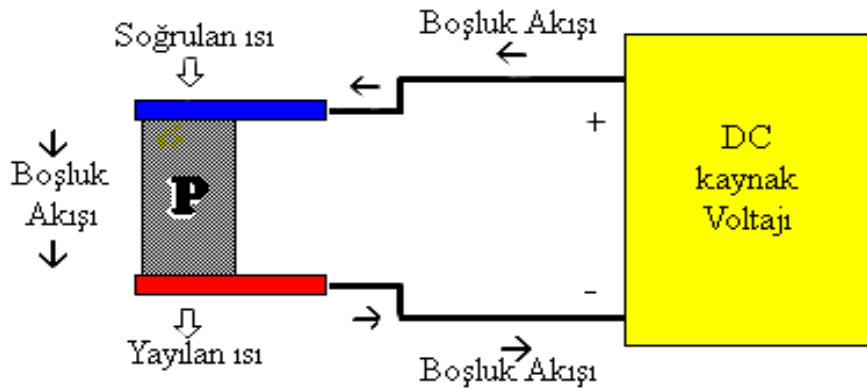
akım yönünün değiştirilmesiyle soğutma veya ısıtma rejimine kolayca geçebilmektedir [36].



Şekil 2.12. Termoelektrik materyal yapısı

P tipi elemanda;

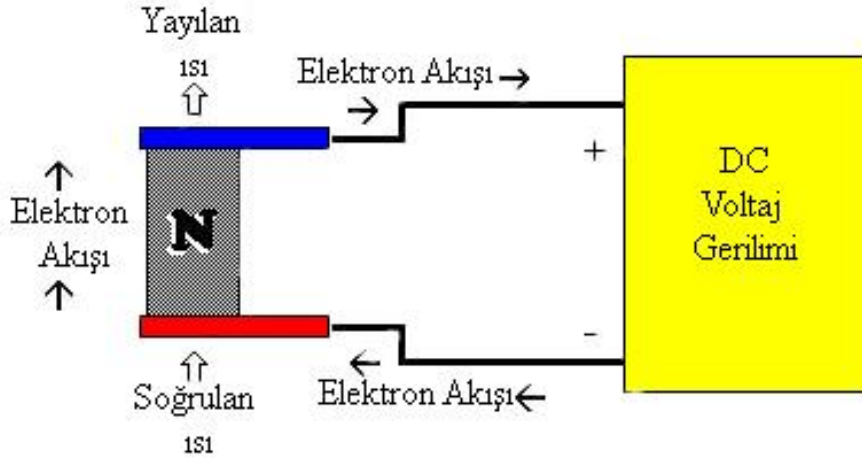
- Elektrik akımı serbest “boşluklar” tarafından taşınır.
- Isı akımı, delik hareketiyle aynı yöndedir.
- N-tipi elemanla seri bağlanınca ısıyı ters yönde iletir.



Şekil 2.13. p-tipi elemanın çalışma şeması

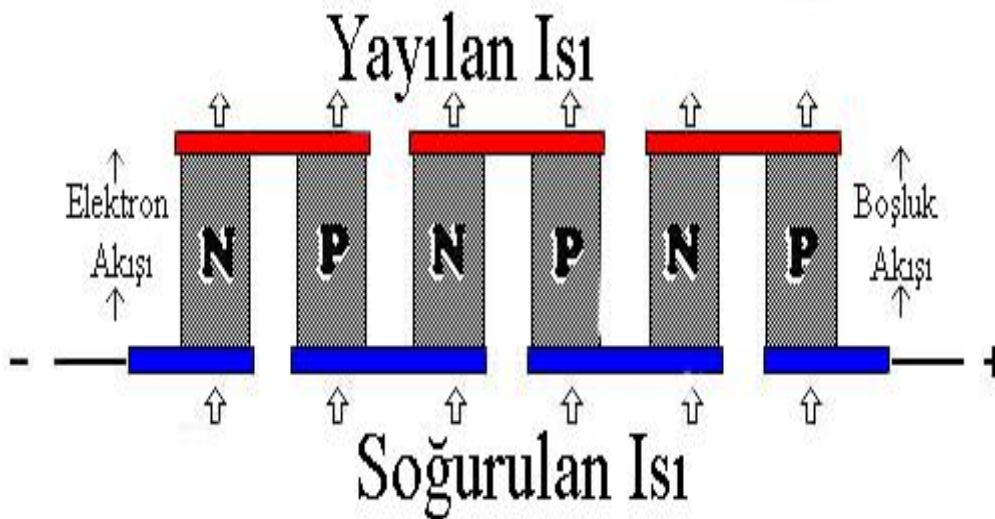
N tipi elemanda;

- Bol miktardaki serbest elektronlar hareket ederken, ısıyı da beraber taşırlar.
- Isı akımı, elektrik akımıyla aynı yödedir.



Şekil 2.14. n-tipi elemanın çalışma şeması

Hem ısı akımını, hem de gerilimi artırmak için birden fazla eleman, birbirine seri bağlanır. Isı akımı aynı yönde kalmalıdır. Bağlantı kolaylığı için p ve n tipi elemanlar ardışık olarak kullanılır. Elektrik akımı zikzak çizerken, ısı akım yönü aynı kalır [36].



Şekil 2.15. p-n çifti ile ısı pompalanması

2.4. Termoelektrik Materyallerde Verimlilik

Bir termoelektrik materyalin verimliliği bağıl olarak kullanılan malzeme ile ilgilidir. Termoelektrik malzemelerin performansı, aşağıdaki eşitlikte verilen değer katsayısı ile ifade edilmektedir [37]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho K_T} \quad (2.6)$$

Burada α , T , ρ ve K_T sırasıyla, Seebeck katsayısı, mutlak sıcaklık, elektriksel özdirenç ve toplam termal iletkenliği göstermektedir. $\rho=1/\sigma$ olduğundan;

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{K_T} \quad (2.7)$$

σ ; elektriksel iletkenliktir. Bu eşitliğe göre; iyi bir termoelektrik materyalin maksimumu enerji dönüşümü için; seebeck katsayısı büyük, ısınmanın az olması için elektriksel iletkenliğinin yüksek ve ısı transferinin az olması için termal iletkenliğinin küçük olması gerekmektedir [38]. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar için bu parametrelere ait değerler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir [39]

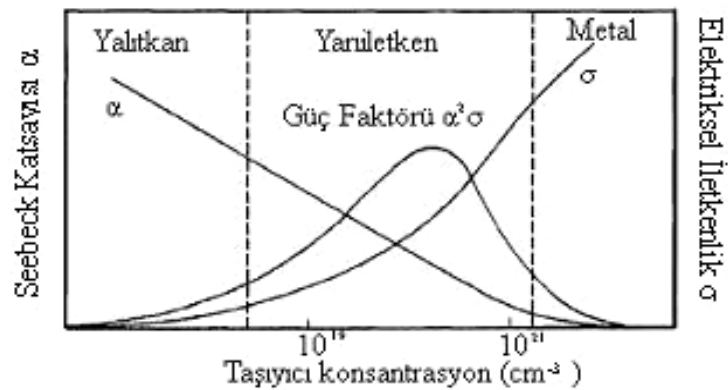
Tablo 2.2. Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların değer katsayıları ile ilgili parametreler

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

“Termoelektrik materyal” terimi $ZT > 0,5$ 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 sonuçlanmıştır. Bu raporda $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ yarı iletkenlerinin ince filmlerinde ZT değeri 2,4 olarak ölçülmüştür. Yarı iletkenlerin değişen tabakaları ile oluşan bir süper örgü halindeki bu materyallerin alışılmadık yapıları sayesinde; böyle yüksek ZT değerlerini sağlayabileceği görülmektedir. Oda sıcaklığında alınan önceki ZT değerleri, Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 bazlı bir yarı iletken yığın alaşımından elde edilmiştir. Görülmektedir ki, süper örgü yapısı ısı taşıyıcı fononların (kristal kafesinin kuantize titreşimleri) transferini önleyerek, akım taşıyıcı elektronların (ve boşlukların) transferini arttıracaktır. Her iki etki de ZT değerini arttırmaktadır [40]. Bu teknolojinin gelişimi giderek aramakta ve daha büyük ZT değerlerine sahip materyaller sentezlenmektedir.

2.5 Yığın (Bulk) Termoelektrik Materyaller

Termoelektrik malzemelerin araştırılmalarındaki ana amaç; ZT değer katsayısını geliştirecek malzeme kompozisyonu ve yapıları üretmektir. Fakat bulk materyallerde yüksek ZT değerlerinin önündeki engel α , σ , K_T parametreleridir. α 'nın artmasıyla; σ azalır veya σ 'nın artmasıyla α azalır veya K_T 'nin azalmasıyla; α ve σ değişir.



Şekil 2.16. Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik güç faktörünün taşıyıcı konsantrasyonla değişimi

Düşük taşıyıcı konsantrasyonunda seebeck katsayısı büyür, fakat güç faktörü ($\alpha^2\sigma$) azalır, çünkü σ azalmaktadır. Taşıyıcı konsantrasyonu yüksek (örneğin metaller)

olduğunda; σ büyük fakat α küçüktür. Güç faktörü eğrisinin tepe noktasında safsızlık katılmış (atomik olarak %1'den fazla yabancı element) yarı iletkenin taşıyıcı konsantrasyonu 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} 'tür [41].

Yarı iletkenlerde; termal iletkenliğe hem elektronlar (elektriksel termal iletkenlik, K_{el}) hem de kristal kafes yapısındaki titreşimlerin oluşturduğu, fonon olarak adlandırılan (kafes termal iletkenlik, K_l) akustik dalga yardım eder. Bir yarı iletkende termal iletkenlik çoğunlukla, kafes yapısındaki titreşimlerle taşınır (fonon taşıma). K_l 'deki azalma σ 'nın daha fazla azalmasına neden olabilir. Alaşımlardaki atomik kütle farklılığı K_l 'nin azalmasına dolayısıyla da σ 'nın azalmasına neden olur. Bi_2Te_3 ile Sb_2Te_3 ($\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$; p-tipi gibi) ve Bi_2Te_3 ile Bi_2Se_3 ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$; n-tipi gibi) alaşımlarından oluşan termoelektrik soğutucu malzemelerin ZT değerleri oda sıcaklığında yaklaşık 1'dir [42].

2.6. ZT Değerini Arttırma

ZT değeri yaklaşık 1 olan materyaller hakkındaki araştırmalara ilgi 1960'lardan sonra 30 yıl kadar yavaş yavaş azaldı. Fakat 1990'larda termoelektrik alana ilgi yeniden canlandı. Kafes termal iletkenliği azaltarak; diğer güç faktörlerini arttırmak bir çok araştırmamanın odak noktası oldu. Fosil yakıtlara bağımlılığı azaltacak alternatif enerji teknoloji araştırmaları, yüksek ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeyi hedeflemektedir.

2.6.1. Yüksek ZT değerine sahip yeni yığın(bulk) malzemeler

Hem bulk malzemeler hem de düşük boyutlu nano yapıları malzemelerde yeni gelişmeler meydana geldi. Bulk materyallerde kafes termal iletkenliği azaltmak için fononlar kullanılır. Bu fononlar ana materyaldeki atomlar arası boşluklara eklenir. Onların titreşimleri ana materyal atomları ile uyumlu değildir. Böylece orijinal kafes yapısında fononlar dağılır. Bu mantıkla oluşturulmuş birkaç sınıf yeni termoelektrik materyal keşfedilmiştir: Örneğin $\text{X}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ (X=Ce veya La) veya $\text{Ga}_8\text{Ge}_{16}\text{Sr}_{30}$ [43].

2.6.2. İki boyutlu termoelektrik nano yapılar

Üç boyutlu bulk materyallerde; üç parametreden herhangi birindeki değişiklik diğerlerini de etkiler ve Z değeri çok fazla arttırılmaz. Daha az boyutlu nano yapılarda (Örneğin 2-D superlattice [süper kafes yapısı], 1-D nanoteller ve nanotüpler, yarı 0-D superlattice nanoteller) üç parametre bağımsız bir şekilde kontrol edilebilir. Nano yapılar aynı zamanda sınırlı fonon dağılımıyla elektriksel iletkenlikten çok termal iletkenliği azaltırlar. Son derece verimli termoelektrik enerji dönüşümü için ideal adaylar; düşük boyutlu, üç parametresi de kontrol edilebilen termoelektrik malzemelerdir [44].

Hick ve Dresselhouse termoelektrik güç üretimi için; boyutu küçültülmüş superlattice'lerin enerji aralığındaki elektron yoğunluğunu arttırmada avantajlı olduğunu ve bazı araştırmacılar superlattice'deki termal iletkenliğin saf bulk materyalden, hatta alaşımlardan da düşük olabileceğini söylemektedir [45].

p-tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattice'ler birkaç nanometre kalınlığında n-tipi Bi_2Te_3 tabaka ve p-tipi Sb_2Te_3 tabakasından oluşmaktadır. Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 her ikisi de rhombohedric yapıdadır ve hegzagonal hücre ile gösterilebilir. Hegzagonal hücre; tabakaların c-eksenine dik; Bi_2Te_3 için $-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ - ve Sb_2Te_3 için $-\text{Te}^{(1)}-\text{Sb}-\text{Te}^{(2)}-\text{Sb}-\text{Te}^{(1)}$ - şeklinde sırayı izleyen benzer atomların dizilmesiyle oluşur. Böylece sadece düzen (veya moleküler ağırlık) modülasyonu vardır ve superlattice yapının büyüme yönü boyunca kristal kafes modülasyonu yoktur. Yük taşıyıcıları ara birimler boyunca kolayca girebilir, çünkü kristal kafes yapısına uyur. Fakat fonon taşımada molekül ağırlığının uymaması nedeniyle $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ara birimlerden yansımış olacaktır. Bu yüzden superlattice yapıda bu fonon engeli/elektron iletimiyle elektriksel iletkenlikte kayıp olmazken, termal iletkenlik azalır. Sonuç olarak ZT değerleri önemli ölçüde artar [46]

2.6.3. Bir boyutlu nanotel ve nanotüp yapılar

1-D nanoteller araştırmacıların ilgisini çok fazla çekmektedir. Çünkü ZT değerleri daha büyüktür. 1-D nanotellerde tel eksenine normal yük taşıyıcılarının kuantum

hapsolması; seebeck katsayısını arttırır. Eş zamanlı olarak güç faktörünün artması ve termal iletkenliğin azalması sonucu; ZT değeri önemli ölçüde artar.

Şimdiye kadar 1-D nanotellerin ZT'sinde deneysel bir gelişme görülmemiştir. Nanotellerin şekil ve yüzey oksidasyonu problemleri; termoelektrik performans optimizasyonunu ve deneysel çalışmaları yavaşlatmıştır [47].

Tek boyutlu nanotelleri üretmek için uygun be çok yönlü bir yöntem Martin ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu metotla 3 nm çaplı nanoteller üretilebilmektedir. Bu teknikte eşit yarı çaplı, silindirik gözenekli kalıp istenilen nanosilindir yapının temelini oluştur. Çoğunlukla kullanılan iki tip kalıp vardır: 'asitte tutulmuş' polikarbonat membran ve gözenekli anodik alümina. Membranlardaki gözenekleri doldurarak nanotel oluşturmak için farklı yöntemler vardır: Basınç enjeksiyonu, buhar depozisyonu ve elektrokimyasal depozisyon. Bunlardan elektrodepozisyon nanotellerin üretiminde en kolay yoldur. Düşük maliyet, fiziksel boyutun kontrol edilebilirliği ve yapısal yoğunluk nedeniyle tercih edilir. Nanotüp yapıda termal iletkenlikte; hesaplanan teorik değerden daha fazla azalma görülür. Çünkü fonon-yüzey dağılımı nanotellere kıyasla daha kuvvetlidir [46].

2.6.4. Boyutsuz nanoteller

Boyutsuz nanoteller veya superlattice nanoteller; 2-boyutlu superlattice ince film ve 1-boyutlu karakteristik nanotellerden daha avantajlıdır. Boyutsuz nanotellerin ZT değerleri; 1-boyutlu nanotellerden daha iyidir. Teorik model; 77 K'de ZT değeri 6'dan büyük, 5 nm çapında PbTe/PbSe superlattice nanotel üretilebileceğini öngörmektedir [48]. Bu ZT değeri; 1-D nanotellerden önemli ölçüde büyüktür. Bu da bu superlattice nanotellerin termoelektrik aygıtların sistemlerinde kullanılmasına izin verir. Ancak şimdiye kadar superlattice nanotellerin ZT değerlerinin arttırıldığına dair deneysel bir sonuç yoktur. Deneysel çalışmalar daha çok yüksek kalitede superlattice nanotel sentezine odaklanmıştır. Son zamanlarda araştırmacılar Si/SiGe gibi kristal yarı iletken superlattice'leri; pahalı ve düşük depozit oranı olan buhar-sıvı-katı büyüme tekniğiyle başarıyla sentezlemişlerdir. Fakat bu superlattice

nanoteller oda sıcaklığındaki termoelektrik cihazlar için çok uygun değildir. Çünkü oda sıcaklığı civarındaki ZT değerleri düşüktür [49].

BÖLÜM 3. KALAY TELLÜR BİLEŞİĞİ

3.1. Giriş

Son yıllarda çeşitli optik, elektronik ve optoelektronik uygulamalarındaki yüksek potansiyellerinin anlaşılmasından sonra dar aralıklı (bant aralığı) IV-VI (PbS, PbSe, PbTe) , II-VI (HgTe, Cd_xHg_{1-x}Te) ve III-V (InAs) nanokristallerinin sentezinde önemli gelişmeler olmuştur. Tipik olarak bu nanokristallerin bant aralığı enerjisi yakın-IR spektrum bölgesinde, 0,5-1,5 eV arasındadır. Aynı zamanda dar bant aralıklı yarı iletken nanokristaller fotovoltatik, termovoltatik, termoelektrik gibi çok sayıda optik uygulama için son derece ilgi çekicidir. Son zamanlarda dar bant aralıklı nanokristaller arasındaki yarıiletken kuantum noktalarında çarpışmanın taşıma etkisinin keşfi fotovoltatik ince film materyaller için kullanılmalarına izin vermektedir [50]. IV-VI grubu yarı iletkeni; bulk SnTe'ün 300 K'deki direkt bant aralığı enerjisi 0,18 eV'tur [6] ve orta-IR dedektörler ve termoelektrik ısı dönüştürücülerde kullanılmaktadır [7].

II-VI yarıiletken nano partiküllerin sentezi için pek çok yol olmasına rağmen IV-VI yarıiletken partiküllerin sentezi için çok fazla yol yoktur. Termoelektrik kalay tellür bileşiğinin sentezi için kullanılan yaygın yöntem; elementleri yüksek sıcaklıkta tutularak, sıvı amonyak ortamında reaksiyona girmeleri için karıştırıp, bu ortamda sulu fazdan çöktürülüp, organo-metalik kimyasal biriktirme (OM-CVD) veya organo-metalik kaynaktan piroliz ile elde etmedir [11]. Bazı araştırmacılar da hidrotermal yöntemle otoklav kullanarak; sıvı amonyak veya diğer amin çözücülerle kalkojenleri aktifleştirerek kalay tellür bileşiğini sentezlemeyi önermişlerdir [51].

3.2. Kalayın, Tellürün ve Kalay Tellürün Özellikleri

3.2.1. Kalay

Kalay, periyodik cetvelde atom numarası 50 olan elementtir. Simgesi Sn olup Latince stannum'dan gelir. Gümüşümsü gri renktedir. Havada kolaylıkla okside olmaz, korozyona karşı dirençlidir. Bu özelliğinden ötürü diğer metallerin (korozyondan korumak amacıyla) kaplanmasında kullanılır.

Kalayın alfa-kalay ve beta-kalay olmak üzere başlıca iki allotropu vardır. Düşük sıcaklıklarda gri veya alfa-kalay kararlı olup, silisyum ve germanyuma benzeyen kübik kristal yapıdadır. 13,2 °C'nin üzerine ısıtıldığında beyaz veya beta-kalaya dönüşür. Beyaz kalay tetragonal kristalin yapısındadır. Soğutulduğunda yavaşça gri formuna dönüşür ki bu durum kalay hastalığı olarak bilinir. Bu dönüşüm, alüminyum ve çinko gibi safsızlıkların varlığından etkilenir ve antimon veya bizmut ilavesiyle önlenir.

Kalay dövülebilir ve düşük sıcaklıklarda eritilebilir. Kolayca tel ve levha haline getirilebilir. Kuvvetli asitlerden, alkalilerden ve asit tuzlarından etkilenir. Havada ısıtıldığında SnO₂ oluşturur. Klor ve oksijenle birleşerek seyreltik asitlerden hidrojeni uzaklaştırır.

Üretilen kalayın yaklaşık %40'ı çelik levhaların kaplanmasında kullanılır. Böylece yiyecek ve konserve kapları olan teneke, daldırma veya elektroliz yoluyla elde edilir. Teneke ve sert kalaydan yapılmış süs veya kullanım eşyaları siyah vernikle kaplanarak sıkça kullanılır.

Kalay mekanik olarak zayıf olduğundan bakır, kurşun, çinko, demir, kadmiyum, antimon, nikel, kobalt, titan ve zirkonyum ile alaşım halinde kullanılır. Kurşunlu kalaya lehim denir. Bronzdaki kalay, korozyonu (paslanmayı) önlemekte ve bakırın mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Buna antimon da katılarak makina yatakları gibi dayanıklı parça ve eşyaların yapımında kullanılır. Kalayın bazı özellikleri tablo 3.1'de verilmiştir [52].

Tablo 3.1. Kalayın bazı özellikleri

Özellik	Kalay için değeri
Atom numarası	50
Atom (metal) yarıçapı, pm	141
İyon (M^{2+}) yarı çapı, pm	93
Birinci iyonlaşma enerjisi, kJ mol^{-1}	709
Elektrot Potansiyeli E^0 , V	
$[M^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow M_{(k)}]$	-0,137
$[M^{4+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow M^{2+}_{(aq)}]$	+0,154
Erime noktası, $^{\circ}\text{C}$	232
Kaynama noktası, $^{\circ}\text{C}$	2623
Yoğunluk, g/cm^3 20 $^{\circ}\text{C}$ 'de	5,77 (α , gri)
	7,29 (β , beyaz)
Sertlik (Mohrs ölçeğine göre)	1,6
Elektrik iletkenliği (ölçek gümüşün 100 oluşuna göre)	14,4
Kristal yapısı	Tetragonal
Isıl İletkenlik, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	66,8

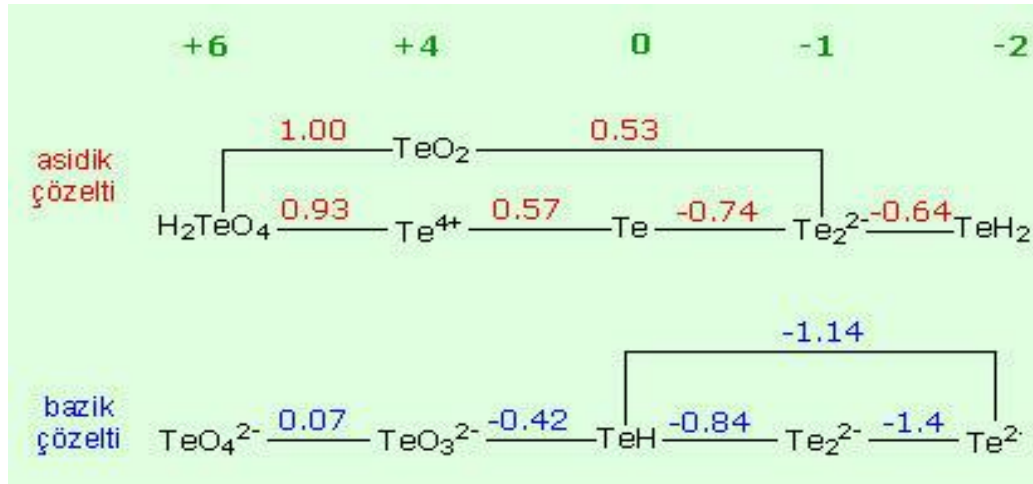
3.2.2. Tellür

Tellür, simgesi Te olan elementtir. Atom numarası 52'dir. Yükseltgenme katsayısı 4+'dır. Tellür ilk olarak 1782 yılında Franz Joseph Muller von Reichstein tarafından keşfedilmiştir. 1798 yılında ise Martin Heinrich Klaproth tarafından izole edilip tellür ismi verilmiştir. Tellür; kurşun metaline eklenerek, sülfürik asidin korrozif etkisini azaltmak ve metalin kuvvetliliğini ve dayanıklılığını artırmak için, yarıiletken özelliğinden dolayı bir çok sektörde, bakırın ve çeliğin işlenebilirliğini arttırmak amacı ile, termoelektrik aletlerde ve seramik üretiminde kullanılmaktadır [52].

Tablo 3.2. Tellürün bazı özellikleri

Özellik	Tellür için değeri
Atom numarası	52
Atom (metal) yarıçapı, pm	140
Eletronegatiflik (Pauling birimine göre)	2.10
Oksidasyon sayısı	-2, 4, 6
Elektron ilgisi, kJmol ⁻¹	190.2 kJmol ⁻¹
Molar hacmi, ml/mol	20.46
Isı iletkenliği, W cm ⁻¹ K ⁻¹	0.03
Erime noktası, °C	449.51
Kaynama noktası, °C	988
Yoğunluk, g/ml 20 °C'de	6.240
Sertlik (Mohrs ölçeğine göre)	2.25
Elektrik iletkenliği	0.03W

Tellürün bazı özellikleri tablo 3.2'de özetlenmiştir. Tellürün çeşitli oksidasyon basamaklarına indirgenme potansiyelleri aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.1. Tellür türlerinin asidik ve bazik çözeltilerdeki indirgenme potansiyelleri

Reaksiyonları ;

-Hava ile Reaksiyonu : Tellür havada yanarak tellür(IV)oksidi oluşturur.



- Su ile Reaksiyonu : Tellür normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez

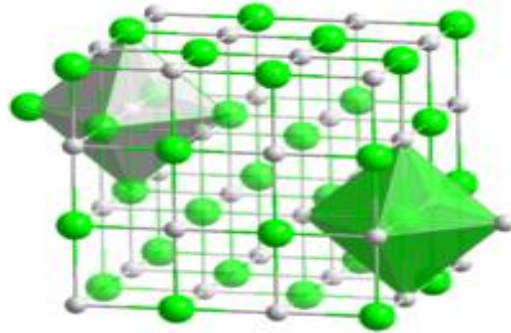
-Asit ile Reaksiyonu : Tellür yükseltgen olmayan asitlerle reaksiyon vermez.

-Baz ile Reaksiyonu :Tellür normal koşullar altında bazlarla reaksiyon vermez.

3.2.3. Kalay tellür

IV-VI grubu yarıiletkeni; bulk SnTe'ün 300 K'deki direkt bant aralığı enerjisi 0,18 eV'tur [6] ve orta-IR dedektörler ve termoelektrik ısı dönüştürücülerde kullanılmaktadır [7].

Tablo 3.3. Kalay tellürün bazı özellikleri [53]



IUPAC ismi: Kalay tellür	
Özellikler	
Moleküler Formül	SnTe
Molar Ağırlık	246.31 g/mol
Görünümü	Gri, kubik kristaller
Yoğunluk	6.445 g/cm ³
Erime noktası	790°C
Elektron hareketliliği	500 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Yapı	
Kristal yapısı	Halite (rock salt, cubic)
Boşluk sınıfı	Fm $\bar{3}$ m, No. 225
Kafes sabiti	$a = 0.63$ nm
Kordinasyon geometrisi	Octahedral (Sn ²⁺) Octahedral (Te ²⁻)
Termokimya	
Spesifik ısı kapasitesi, C	185 J K ⁻¹ kg ⁻¹

Gri renkli kubik kristaller halinde bulunmaktadır. Son zamanlar termoelektrik özellikleriyle dikkati çekmiş olup; bu termoelektrik özelliklerini geliştirmek için; kimyasal, OMCVD, hidrotermal, termal buharlaştırma, elektrodepozisyon gibi çeşitli sentez teknikleri kullanılmaktadır. p-tipi termoelektrik yapıya sahiptir SnTe tabanlı SnTe-MnTe, SnTe-Cu₂Te, SnTe-In₂Te₃:Pb [54], PbSnTe, PbTe-SnTe-PbTe [55] gibi bileşikler sentezlenmiştir. Böylece termoelektrik özellikleri geliştirilmiş olup, yakın gelecekte daha fazla kullanım alanı bulabilecektir. Tablo 3.3'te kalay tellür bileşiğinin bazı özellikleri özetlenmiştir.

3.3. Termoelektrik Kalay Tellür Bileşiğinin Sentez Yöntemleri

Gerek nano boyutta yığın (bulk), gerekse ince filmlerin sentezinde fiziksel ve kimyasal temele dayanan benzer yöntemlerden yararlanılmaktadır. Kullanım alanına göre bulk halde sentezlenen bir bileşik, kullanılan fiziksel veya kimyasal metotla ince film haline getirilebilmektedir. Bu işleme gerek kalmadan direkt istenilen boyutlarda materyaller boyut kontrollü olarak da sentezlenebilmektedir.

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların oluşturulmasında birçok ince film sentez yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) , kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ve atomik tabaka epitaksi yöntemleri başta gelmektedir. Bu yöntemlerin başlıcaları aşağıda açıklanmıştır.

3.3.1. Fiziksel buhar depozisyonu (PVD)

Vakumlu ortamda, bir ısıtıcı (rezistans, lazer, elektron bombardımanı vb.) ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilir. PVD (Physical Vapor Deposition) kaplama tekniği; katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi olarak özetlenebilir.

Fiziksel Buhar depozisyon tekniklerinden en sık ve kolay kullanılanı 'termal buharlaştırma' tekniğidir. Kaplanacak malzeme, herhangi bir şekilde ısı etkisi ile buharlaştırılır ve buharlaşan atomlar, substrat (kaplanan malzeme) üzerinde giderek

yoğuşurlar. İşlem $10^{-5} - 10^{-6}$ torr basınçlı vakum ortamında yapılır. Kaplanan malzemeyi buharlaştırmak için çeşitli teknikler vardır bu teknikler;

a) Buharlaştırılacak malzemenin, doğrudan konduğu potaya direnç olarak bağlanması, b) İndüksiyon ocağı ile ısıtma, c) Bir elektron tabancası ile elektron ışını bombardımanı, d) Elektrik arkı oluşturulması, e) Lazer ışını uygulanarak ısıtma ile, buharlaştırma işlemi yapılabilir. Bu tekniklerde, doğrudan direnç, indüksiyon, elektron tabancası ile ışın bombardımanı ve vakum ark en önemlileridir.

Termal buharlaştırma işlemi sırasında, substratın, kaynağa en yakın bölümünün daha kalın olması, substrata dönme hareketi verilmesiyle önlenir. Başka bir çözüm ise, vakum odasında 0.005-0.2 Torr basınçlı bir soygaz vererek, buhar atomlarının birbirleriyle çarpışarak, substratın üzerinde eşit miktarda dağılmasını sağlamaktır. Bu yöntem ile çok düzgün bir kaplama elde edilebilir. Termal buhar kaplama işleminde, buharlaşan atomların kinetik enerjileri düşük olduğu için, kaplamaların ana malzemeye yapışma yetenekleri düşüktür. Bunun yanında, sistemin oldukça basit olması ve buhar veriminin yüksek, kaplama malzemesi seçiminde geniş olanaklar sunması, termal buharlaşma tekniğinin avantajlarıdır [56]. Kalay tellürün termoelektrik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan ince filmler genellikle termal buharlaştırma tekniği kullanılarak sentezlenmiştir.

3.3.2. Kimyasal buharlaştırma (CVD)

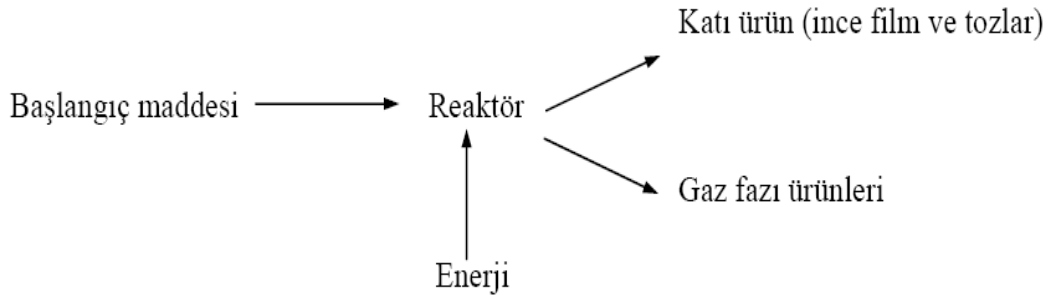
CVD tekniği, süperiletken filmlerin üretilmesi için kullanılan önemli yöntemlerden biridir ve oldukça ekonomik bir yöntemdir çünkü herhangi bir yüksek vakum gerektirmemektedir. Birçok CVD tekniğinde, uçucu prekürsör (öncü) gazları ısıtılan altlık üzerinden geçer. Burada bileşenlerine ayrılır ve istenen süperiletken fazın oluşması için, altlık yüzeyiyle etkileşime girer. Yeterli reaksiyon enerjisini sağlamak amacıyla, altlık genellikle ısıtılır. En önemli avantajları, öncelikle karmaşık şekillerde ve geniş alanlarda homojen film çökeltme yeteneği ve büyük ölçekte üretim yapabilmesidir.

Kimyasal buhar depozisyonu prosesinin yürüyüş basamakları şekil 3.2' de şematize edilmiştir. Şekilde gösterilen kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür:

a) Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine

taşınması,

b) Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı,

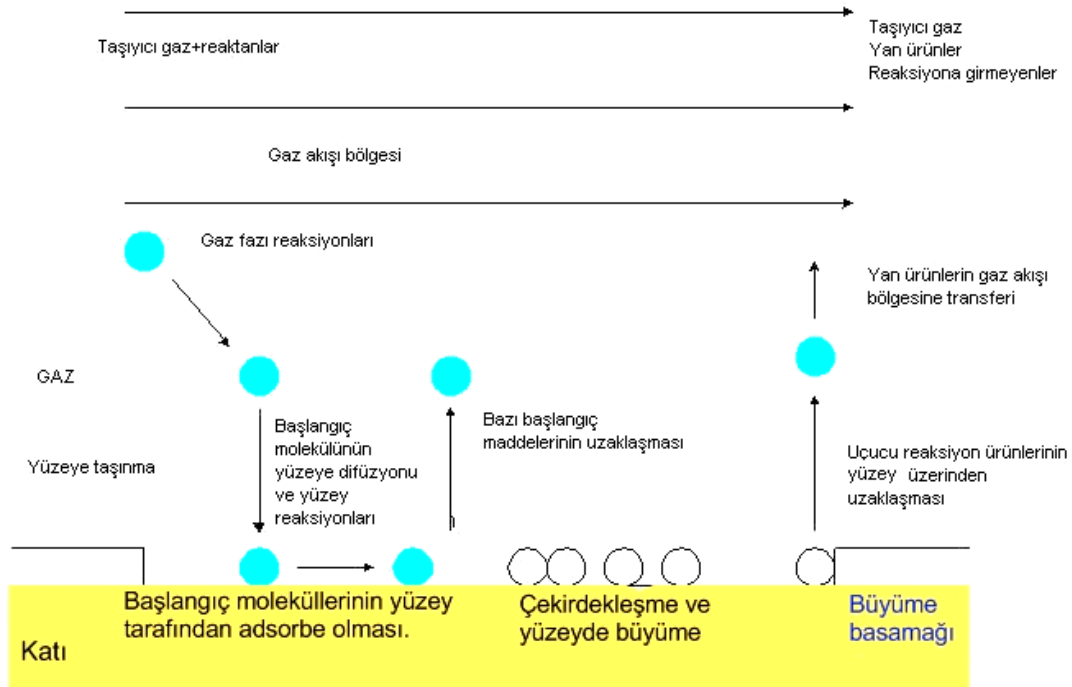


Şekil 3.2. Kimyasal buhar depozisyonu

c) Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi,

d) Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı,

e) Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi [57].



Şekil 3.3. Kimyasal buhar depozisyonun şematik gösterimi

Son zamanlarda metalorganik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) tekniği genişçe kullanılmaya başlanmıştır. MOCVD’de bir veya birden fazla bileşen, reaksiyon bölgesine metalorganik bileşik olarak taşınır. İstenen bileşiğin oluşumu, organometalik ve diğer bileşenlerin pirolizi ve ısıtılmış altlık üzerinde atomik veya moleküler parçaların birleşmesi yoluyla gerçekteşir. Yüksek- T_c ’li süperiletken ince filmlerde, kompozisyon, kalınlığın düzgünlüğü ve büyüme oranları MOCVD reaktöründe, ısı taşınması, kütle ve momentum transferiyle kontrol edilir [58]. SnTe bileşiğinin sentezinde bazı araştırmacılar metalorganik kimyasal buhar depozisyon tekniğini kullanmışlardır.

3.3.3. Hidrotermal sentez

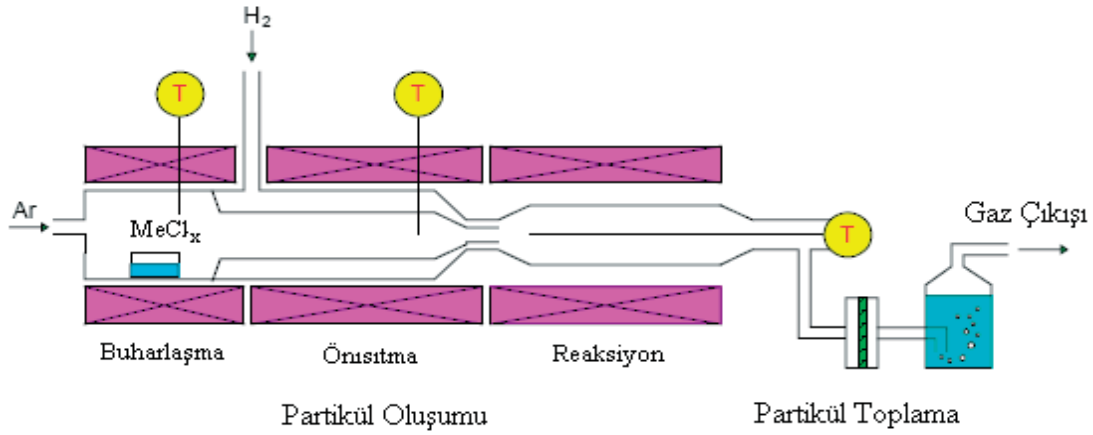
Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilir. Örneğin; 250 °C’de $MgSO_4$ ya da $(NH_4)_2SO_4$ ’ın varlığında hidrotermal muamele maruz bırakılmış $Zr(SO_4)_2$ ’tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0,3 ve 1,3 mikron arası uzunluğa ve 0,1–0,2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur [59]. Kalay tellürün hidrotermal yöntemle sentezlendiği çalışma mevcuttur.

3.3.4. Hidrojen redüksiyonu yöntemi

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekteşiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanopartiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. şekil 4’den de görüldüğu gibi yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.

Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltilisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla on ısıtılmış bölgeye ve daha sonra redüksiyonun gerçekteşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekteştirilmektedir. İşlem sırasında hidrojen gazı tek basına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak

kullanılabileceği gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Reaktantların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinitisini kontrol eden başlıca faktörlerdir [60].



Şekil 3.4. Hidrojen redüksiyon yöntemi

3.3.5. Kimyasal indirgeme

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenmeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye dahil edilmesi ile reaksiyon olur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir.

Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi neticesinde kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökeltme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökeltme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilmektedir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal homojenliğini

sağlamak önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökelir.

Çekirdeklenmenin homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olduğu önceki kısımlarda ifade edilmişti. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşınma oranları, yer değişikliği, ayraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir.

Reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Parçacığın kristallenmesi ise reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık morfolojisini; aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, koloidal kararlılık, geri kristallenme ve işleme süresi gibi parametreler etkiler [61, 62]. Bu tekniğe benzer şekilde bazı çalışmalarda SnTe'nin kimyasal yolla sentezinde KBH_4 indirgen olarak kullanılmıştır. Bu sentezlerde KBH_4 kalay kaynağını indirgemek amacıyla kullanılmıştır.

3.3.6. Moleküler ışın epitaksi

Moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi metal, yarıiletken ve yalıtkanların ince epitaksiyel tabakalarının büyütülmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu metotta epitaksiyel büyüme, kaynak materyallerin moleküler ve atomik ışın demetleri ile substrat yüzeyi arasındaki reaksiyonlar sonucu meydana gelir. MBE tekniğinde, substrat normal olarak 400-800 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında tutulur. Buradaki sıcaklık aralığı, diğer proseslere göre nispeten daha düşüktür. MBE tekniğinde yarıiletken materyalin atomlarının substrat yüzeyine buharlaştırılması ile depozisyon sağlanır [63].

3.3.7. Atomik tabaka epitaksi

Atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniği bir depozitin her bir tabakasını oluşturmak için yüzey sınırlı reaksiyonların kullanımına dayanmaktadır. Böylece her bir depozisyon işleminin 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) metodu aslında atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniğinin bir uygulamasıdır.

MBE tekniğinde epitaksiyel büyüme gerçekleşmesi için, diğer bir deyişle yüzey sınırlı reaksiyonların kontrol edilebilmesi için depozisyon genellikle yüksek sıcaklıklarda ve yüksek vakum altında yavaş bir şekilde yapılır. Ama yüksek sıcaklıklarda yapılan depozisyon esnasında tabakalar arası difüzyon olacağı için oluşan yapıda kusurlar meydana gelmektedir. Ayrıca sentez proseslerinin oldukça karmaşık cihazlar gerektirmesi ve yüksek vakum altında çalıştırılması bu metodların asıl dezavantajlarıdır. Ancak bu metodlar dezavantajlarına rağmen endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [64].

3.3.8. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi

ECALE (elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi) metoduna göre filmi oluşturan elementlerin atomik tabakaları ardışık olarak kendi çözeltilerinden sırasıyla substrat yüzeyine (oda sıcaklığında ve açık hava basıncı altında) elektrokimyasal olarak biriktirilir. Bileşimin bir tabakası, bir ECALE dönüşümü içinde metalik olmayan elementin upd (potansiyel altı) potansiyeli ile metalik elementin upd potansiyeli değiştirilerek depozit edilmektedir. Herhangi bir metalin potansiyel altı depozisyonu tek kristal forma sahip bir yüzeyde oluşturulduğu zaman depozit genellikle epitaksiyeldir. Birçok upd tabakası inert bir atmosfer, destekleyici elektrolit veya UHV sistemi içine daldırıldığında kararlıdır. Bütün bu özelliklerinden dolayı ECALE'de potansiyel altı depozisyon, elektrokimyasal ortamdan düzenli atomik tabakaları hazırlamak için kullanılır. 30'dan fazla metal çifti üzerinde çalışılan bu yöntemin çok yaygın olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bu yöntem hem

depozisyonun atomik seviyede kontrolünün yapılabilmesi hem de oluşturulan film kalınlığının kesin kontrolünün sağlanabilmesi gibi özelliklerden dolayı da diğer sentez yöntemlerinden ayrılır [65].

3.3.9. Elektrokimyasal sentez tekniği

Elektrokimyasal sentez katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturmak için kullanılan bir metottur. Bu metot son on yıldan beri genellikle periyodik cetvelin III-V ve II-VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca toz haldeki metalik nanopartiküllerin sentezinde kullanılan bir metottur. Bu metot Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metot elementel haldeki metalin, okside olmasını ve çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir. Proseste bulunan tetra alkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesini önler. Reetz' in ilk denemesinde Pd nanometali, 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde 4:1 oranında asetonitril-THF karışımında 0,1 mA/cm² akım ve 1,0 V' ta elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda monodispers 4–8 nm boyutuna sahip partiküller toplanır ve kurutulur [66].

Elektrokimyasal sentezin birçok avantajı vardır:

- a) Sentezin maliyeti düşüktür.
- b) Operasyon düşük sıcaklıkta ve açık hava basıncında yapılabilir.
- c) Değişken uygulamalara yöneliktir. Örneğin, porozitesi düşük malzeme ve kaplamalar üretilebilir.
- d) Üretim hızı istenildiği ölçüde ayarlanabilir .

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

Filmlerin elektrokimyasal olarak sentezi esnasında meydana gelen çekirdekleşme ve büyüme mekanizmaları yani, ilk aşamalar önem kazanmaktadır. Difüzyonla yüzeye gelen çözeltili iyonlarının elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturması, elektrokristalizasyon olarak adlandırılır. Burada çekirdek ile elektrot arasındaki temas alanının çok küçük olduğu ve küçük küresel damlacıkların elektrot yüzeyinde olduğu düşünülür [67]. Elektrokristalizasyon ‘elektrokimyasal sentez temelleri’ isimli bölüm 4’te ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır. Literatürde kalay tellür bileşiğinin elektrokimyasal olarak sentezlendiği herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada ilk kez; termoelektrik kalay tellür bileşiği elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir.

3.4. Kalay Tellür Bileşiğinin Sentezi İçin Yapılmış Önceki Çalışmalar

Kalay tellür bileşiği ilk kez 1964 yılında Panson tarafından elektrolitik olarak sentezlenmiştir. Burada tellür katodu amonyum asetat-asit tampon ortamındaki kalay çözeltilisine daldırılmıştır[10]. Katotta indirgenen tellür çözeltili ortamına geçerek SnTe partikülleri elde edilmiştir. Kalay tellür ince filmlerinin depozisyonu için MOCVD (metalorganik kimyasal buhar biriktirme), kimyasal indirgeme, termal buharlaştırma, hidrotermal sentez, moleküler demet epitaksi gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Literatürde kalay tellürün elektrodepozisyonla sentezlendiği bir çalışma mevcut değildir. Bu tez kapsamında ilk kez kalay tellür bileşiği elektrodepozisyonla sentezlenmiştir.

Daha önceki çalışmalarda sentezlenen kalay tellür bileşiğinin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD) ile kristal yapıda bu bileşiğin sentezlenebildiği doğrulanmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi görüntüleme teknikleriyle bileşiğin morfolojisi gösterilmeye çalışılmıştır. Bazı çalışmalar sentez sonrasında bu bileşiğin bant aralığı enerjisinin belirlenmesine yönelerek; infrared spektroskopisi (IR) sonuçlarından bant aralığı enerjisi hesabı yapmışlardır. Bazı çalışmalarda da yalnızca termoelektrik özelliklerine yönelerek, termoelektrik değer katsayısını etkileyen parametreler incelenmiş ve bunların geliştirilmesi için gerekli çalışmalar yapılmıştır. Termoelektrik özellikleriyle ilgi çeken kalay tellür bileşiğinin bu alandaki kullanımını yaygınlaştırıp, kalay tellürün bu özelliklerini geliştirmek amacıyla bazı

araştırmacılar da SnTe tabanlı SnTe-MnTe, SnTe-Cu₂Te, SnTe-In₂Te₃:Pb [53], PbSnTe, PbTe-SnTe-PbTe [55] gibi bileşikler sentezlenmiş ve termoelektrik özelliklerini geliştirildiğini ispatlamışlardır.

Bu çalışmada; literatürde bulunmayan, Au(111) substratı üzerinde, p-tipi SnTe ince filmlerinin elektrokimyasal depozisyonu ve çalışma koşulları araştırılmıştır. Çalışmalara temel teşkil eden uygun depozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenmiştir. Belirlenen bulk potansiyelde elektrodepozisyonla termoelektrik SnTe bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve infrared spektroskopisi (IR) kullanılmıştır.

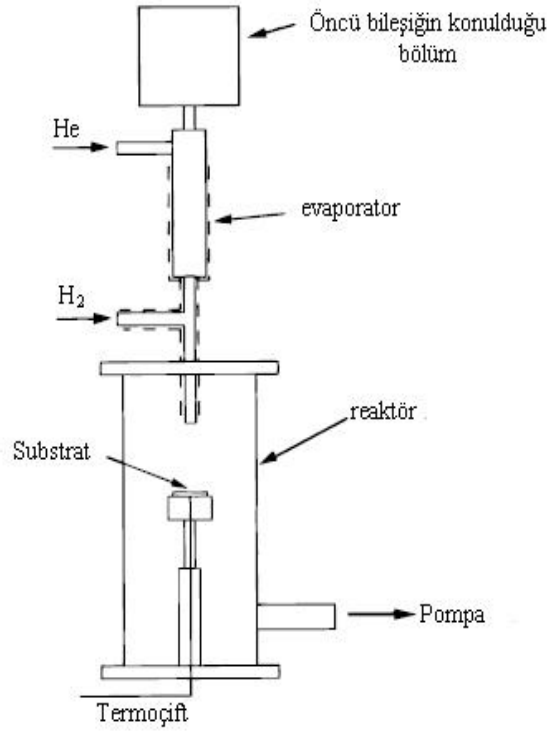
3.4.1. Sentez çalışmaları

3.4.1.1. Metalorganik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) yöntemiyle yapılmış çalışmalar

SnTe bileşiğinin sentezi için kullanılan yaygın yöntem; elementleri yüksek sıcaklıkta tutularak, sıvı amonyak ortamında reaksiyona girmeleri için karıştırıp, bu ortamda sulu fazdan çöktürülüp, organo-metalik kimyasal biriktirme (OM-CVD) veya organo-metalik kaynaktan piroliz ile elde etmedir. Bu yöntemi kullanarak yapılan ilk çalışmalardan biri 1975 yılında Manasevit ve arkadaşları tarafından yapılmış çalışmadır [68]. Bu proste; tetrametil kalay ve dimetil tellür ön bileşikleri kullanılmıştır. Daha sonraki işlemler kalay tellürün sentez yöntemlerinde, CVD metodunda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. CVD'nin yüksek depozisyon oranı adım adım kaplama ve geniş yüzeylerde düzenli birikme gibi çok sayıda avantajı vardır.

Dahmen ve arkadaşları soğuk buhar CVD reaktöründe kalay tellür depozisyon prosesini araştırmışlardır. $[Sn \{(SiMe_3)_2CH\}_2 (\mu-Te)_2]$ (Me=metil) kompleksi vakum, sabit hava ve ışık ortamında buharlaşmaktadır. Bu da bu kompleksin SnTe ince filmlerinin MOCVD yöntemiyle sentezinde öncü bileşik (prekursor) olabileceğini

göstermektedir. Bu kompleksin avantajı, tek öncü bileşik kullanarak, istenilen elementlerden oluşan ince filmi vermek üzere ayrıştığı; depozisyon parametrelerinin sayısının azalması ve depozisyon prosesini kolaylaştırmasıdır.

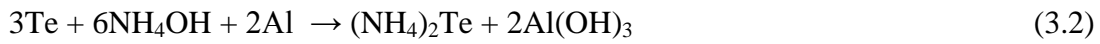


Şekil 3.5. CVD prosesi için kullanılan düzeneğin genel şeması

Kompleksler ortam atmosferinde reaktöre yüklendiğinde; 1,1 mg/dk hızla buharlaşarak; önceden ısıtılmış evaporatöre gelmektedir. Buhar haldeki ön bileşikler ısıtmalı, çelik borularda helyum gazı akışıyla taşınmaktadır. En iyi sonuçlar metalik substratlar özellikle de kuartz üzerine kaplanmış altın kullanıldığında alınmıştır. Reaktör sıcaklığı maksimum 400 °C'dir. XRD analizlerinden elde edilen sonuca göre SnTe filmleri sentezlenmiştir ve SnTe filminin çekirdeklenmesi için metal bir yüzeye ihtiyaç vardır. Au kaplanmış kuartz substratlar üzerinde, 400 °C'de çok ince (~10 nm) tabakalar elde edilmiştir. Benzer şekilde $[(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ ve elementel tellürden yola çıkarak Heinemann ve arkadaşları SnTe bileşiği sentezlediklerini bildirmişleridir [68].

3.4.1.2. Piroliz yöntemiyle yapılmış çalışmalar

Bu yöntemle yapılan çalışmalar MOCVD tekniğine benzer şekilde; öncü bileşiğin sentezi ve devamında elde edilen kompleksin pirolozine dayanmaktadır. Boudjouk ve arkadaşları (1999) piroliz yöntemiyle kalay tellür sentezini gerçekleştirmişlerdir. $(\text{Bn}_2\text{SnTe})_3$ bileşiğini $(\text{Bn}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$; Bn_2SnCl_2 ile $(\text{NH}_4)_2\text{Te}$ 'den yola çıkarak hazırlamışlardır. $(\text{Bn}_2\text{SnTe})_3$ öncü bileşiğinden yola çıkarak basit şartlar altında sadece kübik SnTe fazı elde etmişlerdir. Bu metodun düşük sıcaklıkta ayrışma, ürünün inert olması, organik yan ürün; 1-2 difeniletan'ın kolaylıkla giderilebilmesi, son ürünün steokiyometrisinin kontrol edilebilmesi gibi avantajları vardır.



reaksiyonundan elde edilen Te^{2-} kaynağı kullanılarak; R_2SnX_2 ile reaksiyonuyla öncü bileşik $(\text{Bn}_2\text{SnTe})_3$ yüksek verimle (%80) sentezlenmiştir. Öncü bileşik piroliz ünitesi sıcaklığı 200-275 °C olduğunda 10 saat, 400 °C olduğunda 5 saat tutularak yüksek verimle , yüksek saflıkta , polikristal, kübik SnTe bileşiği elde edilmiştir.



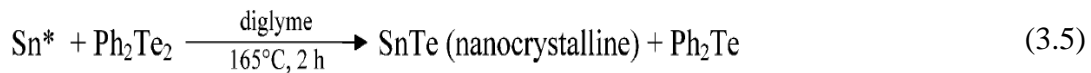
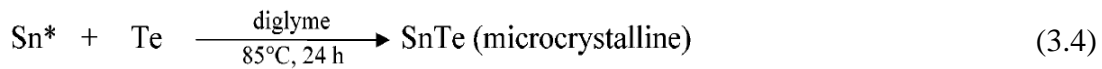
Elde edilen SnTe kristalleri kübik, cubooctahedral morfolojide ve 0,3-0,5 µm yarıçapta düzenli dağılmış haldedir [69].

3.4.1.3. Kimyasal indirgeme yöntemiyle yapılmış çalışmalar

Kimyasal indirgeme ile yapılan çalışmalar; bir indirgen yardımıyla kalay kaynağının aktive edilerek; bileşik haldeki tellür ile reaksiyona sokulup; reaksiyon tipine bağlı olarak ilgili sıcaklıkta bekletip, vakum altında kurutma esasına dayanmaktadır. Kullanılan reaksiyonda reaktantların sitokiyometrileri kontrol edilerek istenilen boyutta kristaller elde edilebilmektedir.

Sabine Schlecht ve arkadaşları (2002) elementel tellür ve Ph_2Te_2 ile nanokristal metal kalay (Sn^*) reaksiyonu sonucu kübik kalay tellür kristalleri oluşturmuşlardır.

Kalayı indirgemek için Li[Et₃BH] kullanılmıştır. Benzer şekilde elementel direk reaksiyonla nanopatikül sentezi daha önce sadece II-VI yarıiletkenler için bildirilmiştir. Elementel tellür ile sentezde; SnCl₂ THF (tetrahidrofuran) içerisinde çözülüp, Li[Et₃BH] ile indirgenmekte (hemen nanokristal kalay çözeltisi gözlenmiştir), ardından THF dekante edilip; yerine diglyme eklenmiş ve elementel tellür de ilave edilerek elde edilen süspansiyon 24 saat 85 °C’de tutulmuştur. Elde edilen çökelek THF ile yıkanarak, vakum altında kurutulmuştur. Difeniltellür ile de benzer protokol ile sentez gerçekleştirilmiştir. Farklı olarak süspansiyon 165°C’de 2 saat ısıtılıp, santrifüj edilmiştir. Daha küçük boyutlu kristallar elde etmek için; steokiyometrik olarak reaktantların konsantrasyonu azaltılmıştır [51].



Bu yöntemin MOCVD ve pirolize göre daha düşük sıcaklıkta, daha basit olarak gerçekleştirilmesi avantaj olmasına rağmen, yüksek sıcaklık dezavantajına rağmen ince filme elde etmek için MOCVD daha avantajlıdır.

Kaibin Tang ve arkadaşları (2003); Sabine Schlecht ve arkadaşlarının önerdiği metottan daha kolay bir kimyasal indirgeme yoluyla nanokristal SnTe bileşiğinin sentezlenebileceğini bildirmişlerdir. Oda sıcaklığında, tek adımda çözelti-faz tekniğiyle SnTe nanokristallerini ilk kez sentezlemişlerdir. Toz haldeki tellür, sıvı haldeki SnCl₄ ve indirgen olarak KBH₄’ün etilendiamin çözücü ortamında, oda sıcaklığında, 24-30 saat sürekli karıştırıp; elde edilen çökeleklerin etil alkol ve su ile yıkanıp, 25 °C’de vakum altında 10 saat kurutulmasıyla, gri renkli toz halde SnTe elde edilmiştir. Buradaki reaksiyonda çözücü ve indirgen seçimi oldukça önemlidir. Çözücü seçimi ürün kalitesi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Güçlü bazik ve koordinasyon özellikleri nedeniyle etilendiamin seçilmiş olup, farklı çözücülerle aynı sonuç elde edilememiştir. Örneğin daha zayıf baz ve daha az bağlanma yeteneği olan piridin kullanıldığında elde edilen ürünün saflığı oldukça düşük olmaktadır. İndirgen olarak KBH₄’ün yerine sodyum gibi indirgenler kullanıldığında bu şartlarda reaksiyon gerçekleşmemiştir. KBH₄’deki aktif H⁻; SnCl₄ ile Te arasındaki reaksiyonu

aktive edip; oda sıcaklığında SnTe nanokristallerin oluşumunu sağlamaktadır. Ayrıca sulu SnCl₄ yerine katı SnCl₄ kullanıldığında da; XRD sonuçlarına göre tellürün ağırlıkta olduğu ürün elde edilmiştir [70]. Kaibin Tang ve arkadaşlarının bildiği bu yöntem oda şartlarında basit bir yöntemle SnTe nanokristallerinin sentezi için oldukça avantajlı olmasına rağmen reaksiyon ve ürün elde etme süresinin uzun olması dezavantajdır.

A. Paul Alivisatos ve arkadaşları (2007) kimyasal yöntemleri kullanarak SnTe nanokristallerin sentezlemişlerdir. Kimyasal yöntemi kullanan daha önceki iki çalışmadan farklı olarak, bir indirgen olmadan sentezi gerçekleştirmişlerdir. SnTe nanokristallerin sentezinde Sn[N(SiMe₃)₂]₂ ve trioktilfosfin tellür (TOPTe)'nin oleyamin (OLA)'daki reaksiyonunu kullanmışlardır. Tipik protokol olarak; Sn[N(SiMe₃)₂]₂ octadecen (ODE) içerisinde çözülerek; 150 °C'de tutumuş, içinde OLA'da çözülmüş TOPTe bulunan üç boyunlu balona enjekte edilir. Sıcaklık 120 °C'ye düştüğünde ani çekirdekleşme gözlenir, balon 1-2 dakika daha bu sıcaklıkta tutulur ve hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulup, kurutulmuş oleik asit nanokristal yüzeye eklenir. Bu şekilde elde edilen SnTe kristalleri düzenli ve yaklaşık küre şeklindedir. XRD sonuçları ve yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları bulk SnTe'nin kübik, rock-salt kristal yapısında olduğunu göstermektedir. SnTe nanokristallerinin boyutu; enjeksiyon ve büyüme sıcaklığı ile reaksiyon karışımındaki OLA konsantrasyonunu ayarlayarak; 4,5 nm üzerinde 15 nm'e kadar kontrol edilebilmektedir. Genellikle enjeksiyon ve büyüme sıcaklığı arttırıldığında; kristal boyutu artmıştır. Bu çalışmada sentez ve karakterizasyon dışında çeşitli boyutlardaki nanokristallerin optik bant aralığı değerleri, elektriksel iletkenlik ve yük taşıma taşıma özellikleri de incelenmiştir. Optik bant aralığı enerjisinin 14 nm kristaller için 0,39 eV ve 7,2 nm kristaller için 0,54 eV olduğunu bulmuşlardır. Bu da kalay tellürün optik bant aralığı enerjisinin güneş pili hücreleri için hesaplanmış uygun değer olan 0,35 eV'a yakın olduğunu göstermektedir. SnTe nanokristal filmleri düşük elektriksel iletkenlik göstermiştir ($\sim 10^{-10}$ Scm⁻¹). Ancak nanokristalleri sabitlemek için kullanılan yalıtkan oleik asit yerine susuz asetonitril içerisinde 0,5 M hidrazin çözeltisi kullanıldığında elektronik iletkenlik yaklaşık altı kat artmaktadır [50]. A. Paul Alivisatos ve arkadaşlarının önerdiği bu yöntemde reaksiyon süresi açısından avantaj sağlanmışken, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve birden fazla işlem

gerektirmesi açısından dezavantajlıdır. Ancak bu çalışma kalay tellür nanokristallerinin optik bant aralığı enerjisinin, elektriksel iletkenlik ve yük taşıma gibi özelliklerinin belirlenmesi açısından büyük öneme sahiptir.

3.4.1.4. Termal buharlaştırma yöntemiyle yapılmış çalışmalar

SnTe'nin ince filmlerini oluşturmak amacıyla daha önce teorisi anlatılan, fiziksel buhar depozisyonu (PVD) türü olan termal buharlaştırma yöntemini kullanan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar SnTe nanokristal ince film sentez yöntemi geliştirmekten çok, SnTe'nin termoelektrik özelliklerini incelemeye ve geliştirmeye çalışmışlardır. Termal buharlaştırma çalışmalarında vakum ortamda bulk kristaller buharlaştırılarak ince filmler sentezlenmektedir.

E. I. Rogacheva ve arkadaşları (2003); 10^{-6} Pa vakum ortamında steokiyometrik SnTe bulk kristallerinin termal buharlaştırılmasıyla $d=20-600$ nm kalınlığında monokristal SnTe ince filmler hazırlamışlardır. SnTe nanokristal ince filmleri (570 ± 10) K'de, (001) KCI üzerine depozit edilerek elde edilmiştir. Elde edilen tüm SnTe ince filmleri p-tipi termoelektrik özellik göstermiştir. Bu SnTe ince filmlerinin seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliğine sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Kalınlığı $d=20-600$ nm ve $80-300$ K'deki, (001) KCI substrat üzerindeki SnTe monokristal ince filmlerinin seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı, SnTe bulk kristallerde bu bağılılığın anormallikler gösterdiği vurgulanmıştır. Bu anormalliklerin kuantum kaynaklı ,steokiyometrik olmayan katyon boşluklarından kaynaklanabileceği söylenmiştir [71].

E. I. Rogacheva ve arkadaşları (2005), daha önceki çalışmalarına benzer şekilde steokiyometrik SnTe kristallerinin vakum altında ($10^{-5}-10^{-6}$ Pa), (540 ± 5) K sıcaklıkta, (001) KCI yüzeylere, termal buharlaştırma tekniğiyle depozit ederek elde ettikleri SnTe nanokristal ince filmlerin; oda sıcaklığında, film kalınlığının seebeck katsayısı (α) üzerine etkisini incelemiştir. Elde edilen filmlerin kalınlığı $d=5-110$ nm'dir. Elde edilen p-tipi termoelektrik ince filmlerin oda sıcaklığında oksidasyonunu önlemek için koruyucu EuS ince tabakası ile filmler kaplanmıştır. $\alpha(d)$ bağımlılığında farklı salınımlar gözlenmiş, SnTe film kalınlığı arttıkça $\alpha(d)$

bağılılığının azaldığı görülmüştür. Maksimum seebeck katsayısı ($\alpha = 42 \mu\text{V/K}$) çok ince filmlerde ölçülmüştür. Bulk SnTe kristallerinde $\alpha = 32 \pm 2 \mu\text{V/K}$ 'dir. Film kalınlığı arttıkça $\alpha \approx 35 \mu\text{V/K}$ 'den; $\approx 17 \mu\text{V/K}$ 'e azalmış ve bu etkinin kuantum kaynaklı olduğu bildirilmiştir [72]. Aynı araştırma grubunun; benzer şartlardaki termal buharlaştırma tekniği ile (001) KCI substrat yüzeyler üzerine önce PbTe sonra SnTe depozit ederek, PbTe/SnTe/PbTe hetero yapıda filmler oluşturup; termoelektrik özelliklerini inceledikleri çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalarında; SnTe yarıiletken bileşiğinde katyon boşluklarının yüksek konsantrasyonda bulunduğunu ve p-tipi yük taşıdığını ($\approx 10^{20}$ - 10^{21} cm^{-3}), bu şekilde elde edilen hetero yapının hem n-tipi hem de p-tipi iletkenliği aynı anda yapısında bulundurduğu için termoelektrik olarak avantaj kazandığını bildirmişlerdir [73].

Benzer şekilde sentez teknikleri kullanılarak SnTe bileşiğinin termoelektrik özelliklerinin geliştirilmesini araştıran başka çalışmalar da olmuştur. Tüm araştırmalarda termal buharlaştırma tekniğinin kullanılmasının nedeni çok kısa sürede istenilen kalınlıktaki ince filmlerin elde edilebilmesidir. Ancak işlemin vakum ortamında ve yüksek sıcaklıkta yapılıyor olması bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.4.1.5. Hidrotermal yöntemle yapılmış çalışmalar

Hidrotermal yöntem; son zamanlarda ilgi duyulan basit ve kolay bir sentez tekniği olarak karşımıza çıkmaktadır. Masoud Salavati-Niasari ve arkadaşları (2010) kalay tellür bileşiğini kimyasal indirgeme ve hidrotermal metot ile sentezlemişlerdir. Partikül boyutu 40-50 nm olan, yarı küresel şekilli SnTe alaşımlarını kimyasal indirgeme, yaklaşık nano küresel şekilde, toz halde, 30-40 nm partikül boyutundaki bileşiği de hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. İndirgen tipi ve reaksiyon ısısının partikül boyutu ve SnTe alaşım fazına etkisini incelemişlerdir. Hidrotermal yöntemle SnTe bileşiğinin sentezi yöntemi ilk kez bu araştırma grubu tarafından bildirilmiştir. $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve TeCl_4 sulu çözeltileri ön bileşikleri; Sn:Te (1:1) steokiyometrik oranda teflon otoklova konulmuş, otoklav hacminin %80'i kadar su ile doldurulup, indirgeyici reaktif KBH_4 ve kompleks reaktif 1,3 propilindiamin ilave edilerek; sentez reaksiyonu için sıcaklık $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır. Reaksiyondan 24 saat sonra ısıtma

sonlandırılıp, karışım soğumaya bırakılmıştır. Oluşan çökelekler santrüfüle ayrılıp, üç kez etanol ile yıkanarak; 100 °C’de vakum altında 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen ürünlerin kalitesi reaksiyon sıcaklığı ile yakından ilgili olup, düşük sıcaklıklarda kristal miktarı azalmış, 120 °C’den 180 °C’ye arttırıldığında da partikül boyutu ve isfetlenme yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Bu reaksiyonda indirgeyici kilit rol oynamaktadır. N_2H_4 , H_2O indirgeyici olarak kullanıldığında çubuk şeklinde morfoloji oluşmuştur. Zn indirgeyici olarak kullanıldığında ise nanopartikül oluşmaktadır. Çünkü KBH_4 ve $N_2H_4 \cdot 2H_2O$ çözeltide homojen olarak, Zn gibi katı indirgeyiciler ise yüzey sınırlaması nedeniyle heterojen olarak dağılmaktadır. Zn indirgemesinde yüzey alanı sınırlaması ve oranı çekirdekten gelişen kristallerin şeklini etkilediğinden; sonuçta büyük partiküller oluşmaktadır [74]. Bu teknik SnTe bileşiğini sentezi için yeni önerilmiş olmasına karşın ısıtma ve uzun sürede sentez gibi dezavantajlar giderilememiştir. Ayrıca elde edilen bileşiğin boyutu oldukça büyük olduğu için termoelektrik amaçla kullanım için pek uygun değildir. Belki elde edilen partülleri termal buharlaştırma tekniği ile birleştirilerek SnTe nanokristal ince filmelerin sentezinde kullanılabilir.

3.4.1.6. Elektrokimyasal yöntemle yapılmış çalışmalar

Termoelektrik SnTe bileşiğinin sentezinde daha önce kullanılmış tüm bu metotlar genellikle vakum altında yapılan ve reaktantlar ile substratların ısıtılmasıyla bileşik oluşumunu gerçekleştiren termal metotlardır. Önerilen sentez tekniklerinde ya çok yüksek reaksiyon ısısına ihtiyaç duyulmakta ya da düşük reaksiyon ısısında çok uzun süre beklemek gerekmektedir. Ayrıca bazı metotlar oldukça karmaşık bir dizi reaksiyonu gerektirmektedir. Bununla beraber, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi düşük maliyeti ile oda sıcaklığı ve basıncında çalışabilirliği nedeniyle vakum bazlı ve kimyasal metotlara bir alternatif olmaktadır. Ayrıca, termoelektrik materyallerin kompozisyonu elektrodpozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Reaksiyon süresi de kolaylıkla ayarlanabilmekte ve bileşik boyutu kontrol edilebilmektedir. Bu tez kapsamında; bu avantajlarıyla termoelektrik SnTe bileşiği elektrokimyasal metotla sentezlenmiştir. 1964 yılında Panson tarafından SnTe bileşiği elektrolitik olarak sentezlenmiştir. Burada tellür katodu amonyum asetat-asit tampon ortamındaki kalay çözeltisine daldırılmıştır. Buradaki

yöntem tam anlamıyla bir elektrokimyasal metot değildir. Çünkü burada tellür indirmekte ve çözelti ortamındaki kalayla bileşerek SnTe partikülü oluşturmaktadır. Elde edilen SnTe bir substrat üzerinde değil, çözelti ortamında çökelti halindedir [10]. Bu çalışma literatürde; SnTe'nin elektrodepozisyonla sentezlendiği ilk çalışma olma özelliğine sahiptir.

3.4.2. SnTe bileşiğinin karakterizasyonu

Değişik yöntemlerle edilen SnTe bileşiğinin; gerçekten bu yapıda olup olmadığını anlamının tek yolu x-ışını kırınımı (XRD) analizleridir. Çünkü elde edilen kristal yapılar üzerine gönderilen x-ışınlarının kırınım açısı, ilgili kristale özgül ve spesifiktir. Eğer elde ettiğimiz yapı kristal değil; amorfse kırınımın düzenli olmayacaktır. Kullanılan XRD cihazının kart numarasına bağlı olarak; değişmekle birlikte SnTe kristalleri için kırınım açısı sabittir.

Tablo 3.4. SnTe için XRD verileri

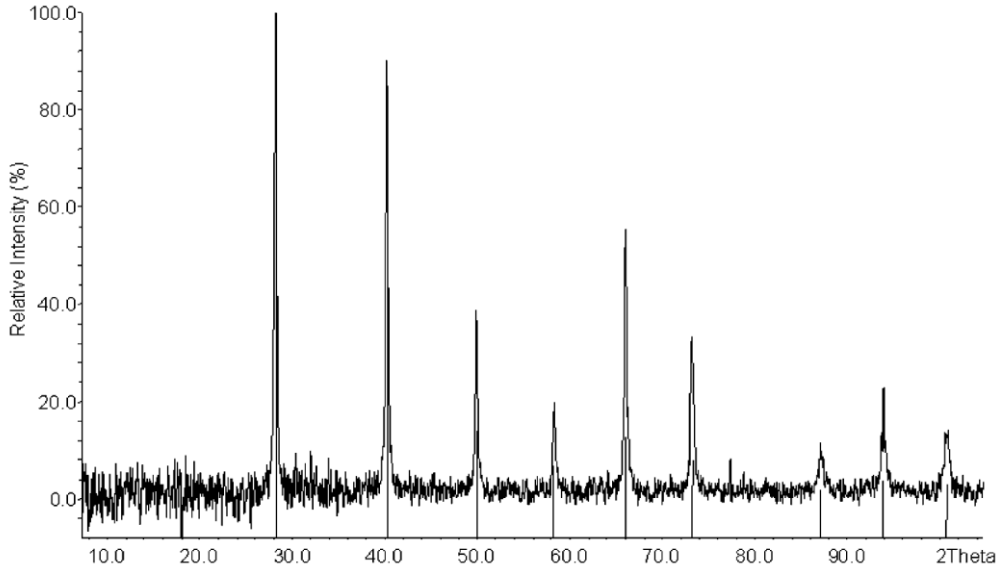
hkl	D, Å	2 θ, deg	I, %
200	3.1547	28.266	100
220	2.2308	40.400	78
222	1.8214	50.035	25
400	1.5774	58.461	11

[69] Çalışmasında ölçüden değerlerdir.

Daha önce yapılmış çalışmalardaki XRD sonuçlarına göre SnTe'nin kübik kristal yapıda olduğu görülmüştür. Tablo 3.4'te Boudjouk ve arkadaşlarının (1999) sentezledikleri SnTe bileşiğine ait XRD verileri verilmiştir. Burada (200) piki baskın bir şekilde çıkmıştır. Bu da sentezlenen bileşiğin kristal yapıda olduğunun ispatıdır. Elde edilen piklerin kart numarası; bileşiğin SnTe olduğu ortaya koymaktadır. Tablo 3.5'te yapılmış çalışmalardaki SnTe latis parametresi, a değerleri verilmiştir. Aşağıda Schlecht ve arkadaşlarının (2002); 60 nm nanopartiküller için ölçtükleri XRD grafiği örnek olarak verilmiştir (JCPDS 46-1210).

Tablo 3.5. SnTe için latis parametresi, a değerleri

Referans	a, Å
PDF 8-487 ^[75]	6.303
PDF 25-465 ^[76]	6.3272
PDF 46-1210 ^[77]	6.32751
Bis ve Dixon ^[78]	6.312
Brebrick ^[79]	6.3017-6.3272
Boudjouk ^[69]	6.30954
Tang ^[70]	6.303 (JCPDS: 8-487)



Şekil 3.6. SnTe için XRD örneği [51]

XRD analizlerinden elde edilen verilerle; incelenen bileşiğin kristal boyutu da hesaplanabilmektedir. Bunu için Debye-Scherrer eşitliğinden faydalanılmaktadır:

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

Burada; K; Scherrer sabiti (0,9), λ ; x-ışınlarının dalga boyu, θ ; x-ışınlarının düzleme çarpma açısı, β ; pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. Masoud Salavati-Niasari ve

arkadaşlarının (2010) alışmalarında bu formülden yararlanılarak; oda sıcaklığında sentezlenen SnTe bileşiğinin 48 nm ve 120 °C'de sentezlenenin 36 nm olduğu hesaplanmıştır [74].

BÖLÜM 4. ELEKTROKİMYASAL SENTEZ TEMELLERİ

4.1. Giriş

Elektrokimya kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanır [80]. 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 ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri hakkında bilgiler vermektedir [81].

Diğer yöntemlere üstünlüğü;

- Elektrokimyasal yöntemler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağı için spesifiktir, örneğin, elektrokimyasal yöntemlerin bir Se^{+3} ve Se^{+4} karışımında her bir tür için derişimin tayinini mümkün kılar. Buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece, toplam seryum derişimini saptayabilir.
- Kullanılan cihazlar ucuzdur.
- Kimyasal türlerin derişimlerinden çok, aktiviteleri hakkında bilgi verir. Bazı çalışmalarda, bazı elementlerin aktiviteleri derişimlerinden daha fazla önemlidir.
- Yöntemde daha çok doğru akım kullanılır.

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 [81].

Elektroanalitik yöntemler, elektrokimyasal olarak birbirinden ayrılmış ve birbirine benzemeyen bileşimdeki çözeltilerle temas halinde olan iki elektrottan ibarettir. Bir tuz köprüsü ile çözeltiler arasındaki elektriksel temas sağlanırken bir dış iletkenle elektrotlar birbirine bağlanır. Sistemde elektrik iletkenliği; çözeltide iyonlar tarafından, dış sistemde elektronların hareketi ile, elektrotların ara yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme (e alıp verme) ile gerçekleştirilir.

Elektrokimyasal hücreden akım geçtiğinde sistemdeki kütle aktarımı üç şekilde olur:

- a) Konveksiyon b) Göç c) Difüzyon

Elektrokimyasal hücrede anot ve katodun elektrot potansiyelleri birbirinden farklıdır. İkisi de sistemden akım geçmeden önce çözeltileri ile dengededirler. İki elektrot bir dış iletken ile bağlandığında yükseltgenme eğilimi daha fazla olan yükseltgenirken, indirgenme eğilimi daha fazla olan ise indirgenecektir. Yükseltgenen elektrodun verdiği elektronlar dış iletken yardımı ile katoda ulaşır ve katot bu elektronları alıp indirgenecektir. Voltmetreden okunan değer, katot ve anot arasındaki potansiyel farktır. Bu potansiyel fark zamanla sifıra düşer. Bu durumda sistemden akım geçmez. Dışarıdan bir akım uygulanarak reaksiyonlar tersine döndürülebilir.

Elektroanalitik teknikler temelde potansiyometrik ve potansiyostatik olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir:

Potansiyometrik tekniklerde, bir membran ile ayrılmış iki sistem arasındaki potansiyel ölçülerek numune bileşimi hakkında bilgi elde edilmektedir. Potansiyometri pratik uygulamalarda büyük öneme sahip olan statik (akımın sıfır olduğu) bir tekniktir. Bir potansiyometrik uygulama olarak pH metre ile çözeltideki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu ölçülebilmektedir.

Potansiyostatik (potansiyel kontrollü) teknikler de ise elektrot potansiyeli, elektron transfer reaksiyonunu türetmek için kullanılır ve oluşan akım ölçülür. Dinamik şartlara dayalı (akımın sıfır olmadığı voltametri gibi) tekniklerdir. Elektrot-çözelti

arayüzünde yük-transfer prosesleri (redüksiyon ve/veya oksidasyon) gerçekleştirilir [82].

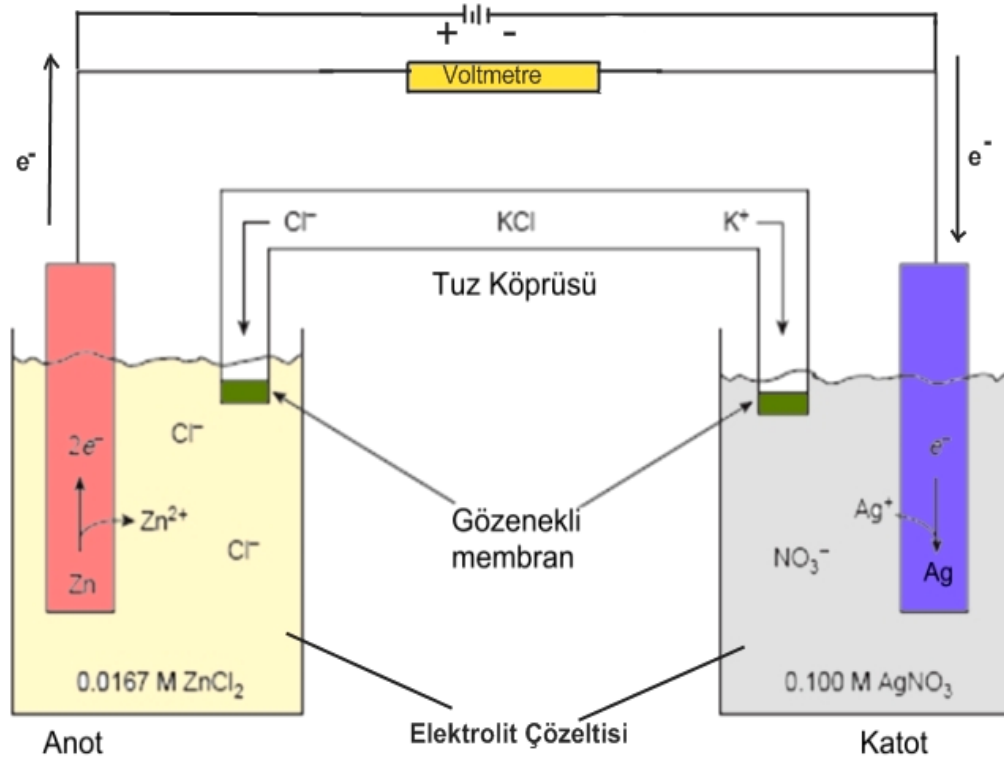
4.2. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücrede, bir metal veya yarıiletken ile çözelti arasında gerçekleşen elektrot reaksiyonu, ara yüzeydeki elektron aktarımıyla meydana gelen heterojen kimyasal bir değişimdir [80]. Bir kap içerisine doldurulan bir iyonik iletken içine metalik iletken olan iki elektrotun daldırılmasıyla birbirinden farklı çok sayıda elektrokimyasal hücre hazırlanabilmektedir. İyonik iletken olarak bir iyonik çözelti ya da bir iyonik sıvı kullanılabilir. Elektrolitik çözelti ile birlikte bir elektrotun bulunduğu bölme 'elektrot hücresi' ya da yarı hücre adı verilir. Elektrolitik çözeltileri aynı olan iki elektrot aynı elektrokimyasal hücre içindedir. Çözeltileri farklı iki elektrot çözeltisi bir 'diyafra' ya da 'tuz köprüsü' ile birbirine bağlanarak elektrokimyasal hücre tamamlanmaktadır. İçinde bir iyonik çözelti bulunan tuz köprüsü yarı hücrelerdeki farklı çözeltilerin karışmasını önleyerek ve temas potansiyellerini küçülterek aralarındaki elektriksel iletkenliği sağlamaktadır.

İçinde yürüyen iyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere 'galvanik hücre', 'voltaik hücre' ya da 'kimyasal pil' adı verilmektedir. Galvanik veya voltaik hücreler elektrik enerjisi üreten pillerdir. Bu hücrelerde elektrotlardaki reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir. Tersine, içinde yürüyen iyonik tepkimelerle dışarıdan aldığı elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren hücrelere ise 'elektrolitik hücre' denilmektedir. Bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır [83].

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan, reaksiyonların gerçekleştiği hücreler iki veya üç elektrotlu sistemlerdir. İki elektrot bulunduran hücreler, bir elektrolit çözeltisine daldırılan, anot ve katot adı verilen elektrotlardan oluşmaktadır. Anot, yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği, katot ise indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan bazı

metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitleneceğinden anot olarak kullanılmazlar. Elektrokimyasal reaksiyon, güç kaynağının pozitif ucuna anodun, negatif ucuna da katodun bağlanmasıyla gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücrelerin çoğunda, reaktifler arasındaki doğrudan reaksiyonun önüne geçmek amacıyla anot ve katot ayrı çözeltilere daldırılır. Şekil 3.1’de görüleceği üzere ayrı hücrelerdeki anot ve katot bölmeleri cam ya da plastikten yapılmış bir tuz köprüsü vasıtasıyla dışarıdan birleştirilmektedir [84].



Şekil 4.1 İki elektrotlu elektrokimyasal hücre

İki elektrotlu hücrede, elektrot potansiyeli ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli tam olarak belirlenemediğinden genellikle üç elektrotlu hücreler kullanılır. Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrota göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Üç elektrotlu hücrelerde karşıt (KE), çalışma (ÇE) ve referans elektrot (RE) olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir [85].

4.3. Elektrotlar

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

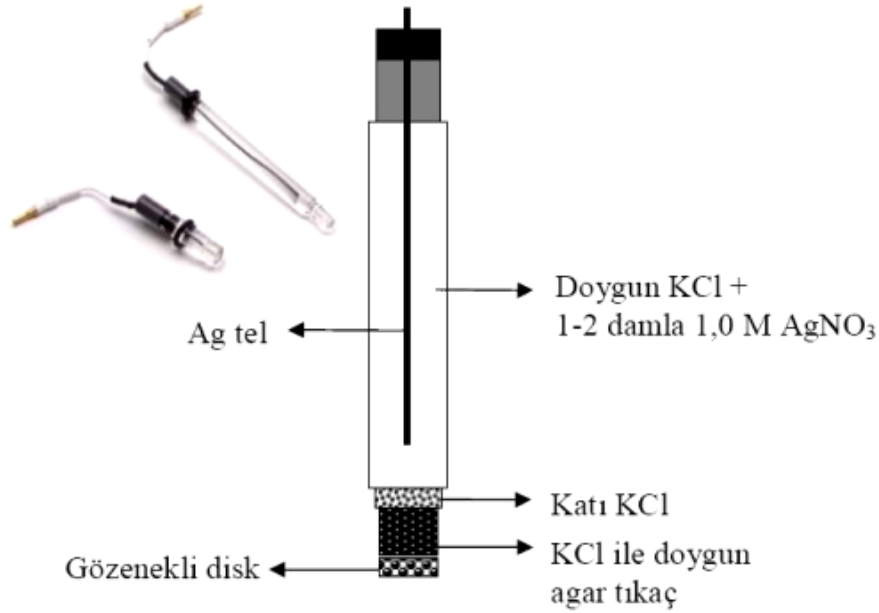


Şekil 4.2. Üç elektrotlu bir sistemde kullanılan elektrot tipleri

a) Referans elektrotlar: Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, geriliminin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. En çok kullanılan referans elektrotlar; standart hidrojen elektrodu (SHE), doygun kalomel elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür elektrotlarıdır (Ag/AgCl) [81].

b) Karşıt elektrotlar: Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Karşıt elektrotta elektroliti teşkil eden iyonlardan kaynaklanan küçük bir akım (faradayik

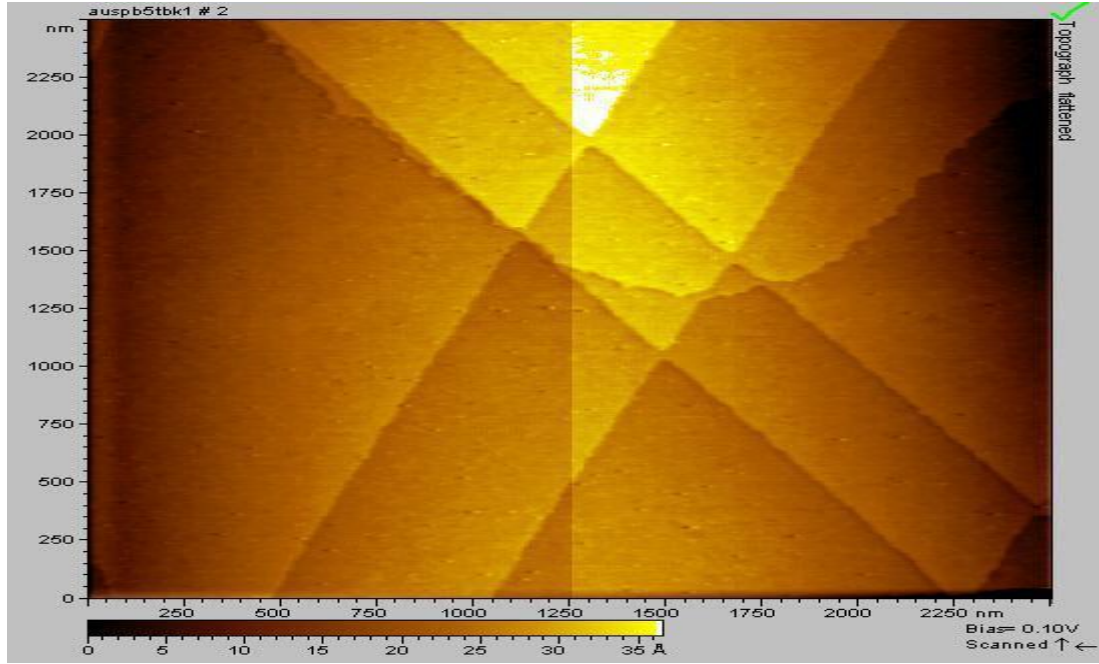
olmayan akım veya kapasitif akım) gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır [86]. Bir karşıt elektrot şekil 4.2 de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.3. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

c) Çalışma elektrotları: Çalışma elektrotu, elektrokimyasal türlerin reaksiyonlarının gerçekleştiği ve bu reaksiyonların incelendiği elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değiştirilebilmelidir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu; redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği anot materyali olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin ve altın gibi metaller kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılmaktadır. Katot olarak kullanılan çoğu metaller, oksidasyon esnasında

kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılmazlar. Bahsi geçen elektrotlardan altın metali, (111) düzlemine sahip tek kristal formunda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Dolayısıyla Au(111) elektrotu laboratuvar şartlarında kolayca hazırlanabilmektedir [86].



Şekil 4.4. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ölçeğindeki STM görüntüsü

Atomik seviyede kusursuz olan bu yüzeylerdeki üçgenel biçimler hekzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklar olup, bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir altın atomunun çapı olan 0,3 nm kadardır. Elektrokimyasal, morfolojik ve kristal yapı incelemelerinde de referans yüzey olarak kullanılan Au(111) kristal yapısının hazırlanışı şu şekildedir: Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin altın telin (%99,999 saflıkta) uç kısmı $\text{H}_2\text{-O}_2$ alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutulurak damla üzerinde ortalama 3000 μm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyi elde edilir [87].

Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapı 100 μm 'den büyük olan makroelektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip mikroelektrotlardır. Mikroelektrotlarda yarıçap 10 Å değerine kadar küçük olabilir.

Elektrot yüzey alanı reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak için de voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır [88].

4.4. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam konsantrasyon polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Potansiyometrik ölçümler, akımın sifira yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Ayrıca elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek için kullandığı tedbirler daha değişiktir. Ayrıca bu iki yonteme göre voltametride analit minimum miktarda harcanır. Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametride yüzey alanı birkaç mm² den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır [81].

4.4.1. Voltametri yöntemleri

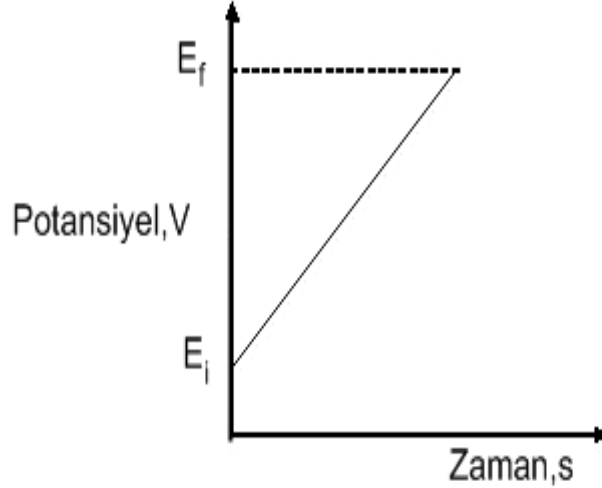
Voltametride; elektroda, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale, akım cevapları alınır. 4 tip uyarma sinyali vardır:

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

4.4.1.1. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V dan fazla olarak zamanın fonksiyonu olarak

doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak (ve dolayısıyla uygulanan potansiyel) kaydedilir.



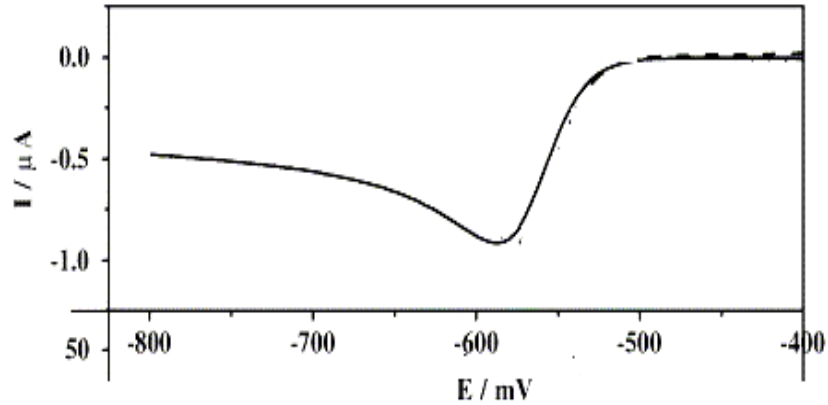
Şekil 4.5. Doğrusal taramalı voltametri de akımın zamanın bir fonksiyonu olarak gösterimi

Elde edilen cevaplar voltamogram adı verilen potansiyele karşın akım grafikleridir.



Reaksiyonu için tipik doğrusal taramalı voltamogram aşağıdaki şekilde görülmektedir. Başlangıç potansiyel değerinde (E_i), çözelti sadece Cd^{2+} içerir. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim değeri, elektroaktif maddenin standart redoks potansiyeline yaklaştığında madde elektrot yüzeyinde yavaş yavaş indirgenmeye başlar. Daha büyük gerilimlerde ise elektrot tepkimesi hızlanır ve akan akımda artar. Belli bir gerilim değerinde elektrotla ulaşan madde elektrot ile hemen tepkimeye girer ve maddenin yüzeydeki derişimi sıfıra düşer.

Potansiyostat da reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir. Bağımsız değişkenin mikroelektrodun referans elektroduna karşı potansiyeli olduğunu yani mikroelektrot ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polografi ve hidrodinamik voltametri bu uygulamaya dayanır [81].



Şekil 4.6. Doğrusal taramalı voltamogram(1mM Cd²⁺)

4.4.1.2. Diferansiyel puls voltametri

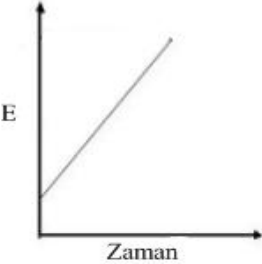
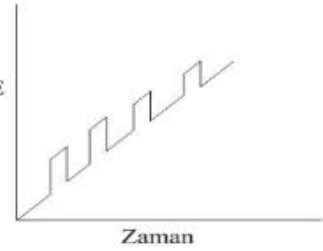
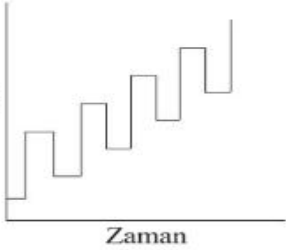
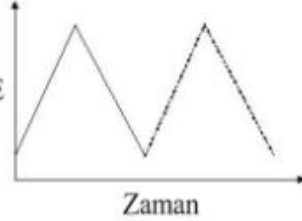
Bu puls uyarma sinyali ile akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli anlarda ölçülür. Şekil 4.7’de b grafiği diferansiyel puls voltametrisinde kullanılır.

4.4.1.3. Kare dalga voltametri

Diferansiyel puls voltametrisindeki gibi bu puls uyarma sinyali ile de akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli anlarda ölçülür. Şekil 4.7’de c grafiği kare dalga voltametrisinde kullanılır [81].

4.4.1.4. Üçgen (dönüşümlü) voltametri

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

<u>Adı</u>	<u>Dalga Şekli</u>	<u>Voltametri Tipi</u>
(a) Doğrusal Taramalı		Polarografi Doğrusal-Taramalı voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls polarografisi
(c) Kare Dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

Şekil 4.7. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

Genellikle elektrokimyasal bilgiler, dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak elde edilen voltamogram adı verilen potansiyele karşı akım değerlerinin alındığı grafikler şeklinde verilir. Bir elektrokimyasal hücrede reaksiyon gerçekleşirken oluşan akım ve potansiyel değerleri aynı anda ölçülebilir. Şekil 4.7'de d grafiği dönüşümlü voltametrde görülmektedir.

Bir potansiyostat yardımıyla referans elektrotun potansiyeli esas alınarak çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında

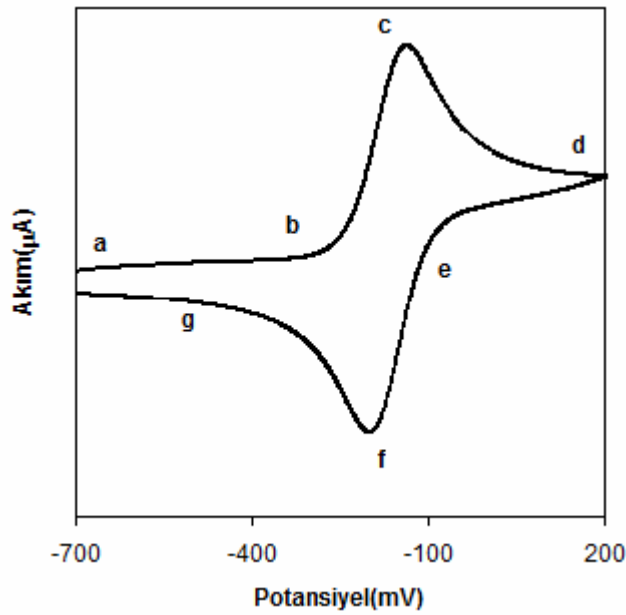
değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde taranacak olursa, ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşacaktır. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli bu kez pozitif yönde taranacak olursa ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaştığında bir akım oluşur. Bu akım ise anodik akım olarak adlandırılır.

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

Dönüşümlü voltametrinin 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.

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 [89].

Şekil 4.9'de 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1 M KNO_3 çözeltisinin dönüşümlü uyarma sinyaline verdiği akım cevabı görülmektedir. $+0,80$ V'luk başlangıç potansiyelinde zayıf bir anodik akım gözlenmiş ve tarama devam ettikçe sifira düşmüştür.

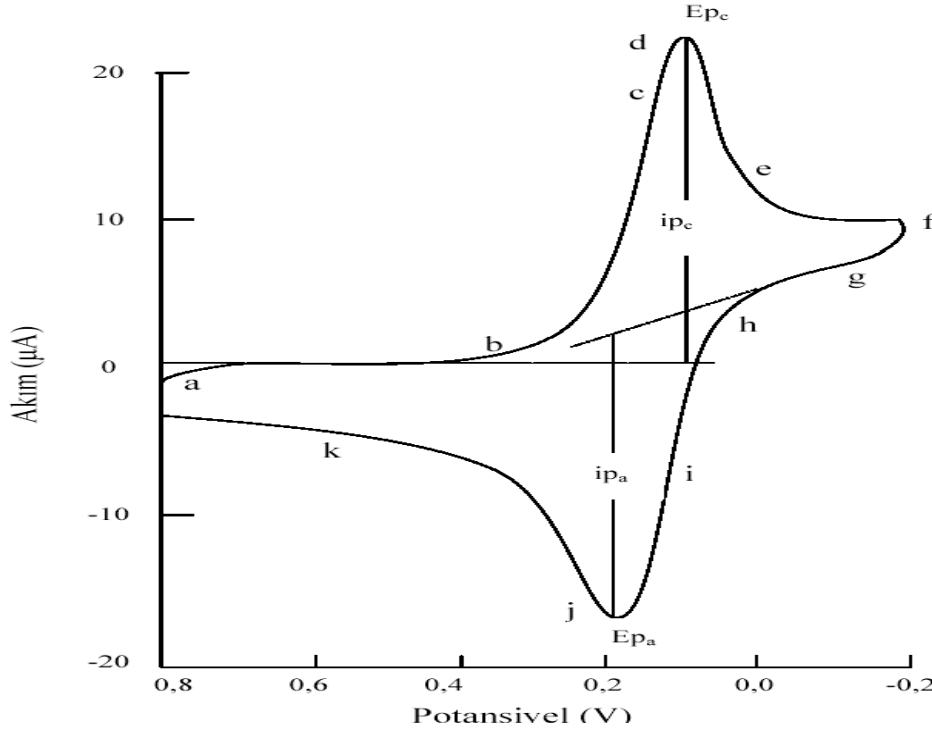


Şekil 4.8 . Tipik bir voltamogram gösterimi

Bu ilk negatif akım suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur (daha potansiyellerde bu akım hızla artar ve yaklaşık +0,90 V'da oldukça büyük değere ulaşır). +0,70 ve +0,40 V potansiyelleri arasında hiç akım görülmez, çünkü bu potansiyel aralığında indirgenebilir veya yükseltgenebilir türler yoktur. Potansiyel biraz daha düşük pozitif değere (+ 0,40 V) gelince hekzasiyanoferrat(III) iyonunun hekzasiyanoferrat(II) iyonuna indirgenmesi sebebiyle bir katodik akım gözlenir (b noktası). Buradaki katotdaki reaksiyon şöyledir:



b'den d'ye kadar kadarki bölgede Fe(CN)_6^{3-} 'nin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelmektedir. Biri, analitin yüzey derişimini Nertst eşitliği ile verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli başlangıç akım artışıdır. İkincisi ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Sonra ilk akım, difüzyon tabakası elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır (d noktasından f noktasına). -0,15 V'luk noktada (f noktası) tarama yönü çevrilir. Bununla beraber, tarama daha pozitif potansiyellere doğru olduğu halde akım katodik olmaya devam eder. Çünkü, potansiyel hala Fe(CN)_6^{3-} 'nin indirgenmesine yetecek kadar negatiftir. Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğunda Fe(CN)_6^{3-} 'nin indirgenmesi daha fazla devam edemez, akım sifıra gider ve sonra da anodik olur.



Şekil 4.9. $K_3Fe(CN)_6$ yönünden 6,0 mM ve KNO_3 yönünden 1 M olan bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramı

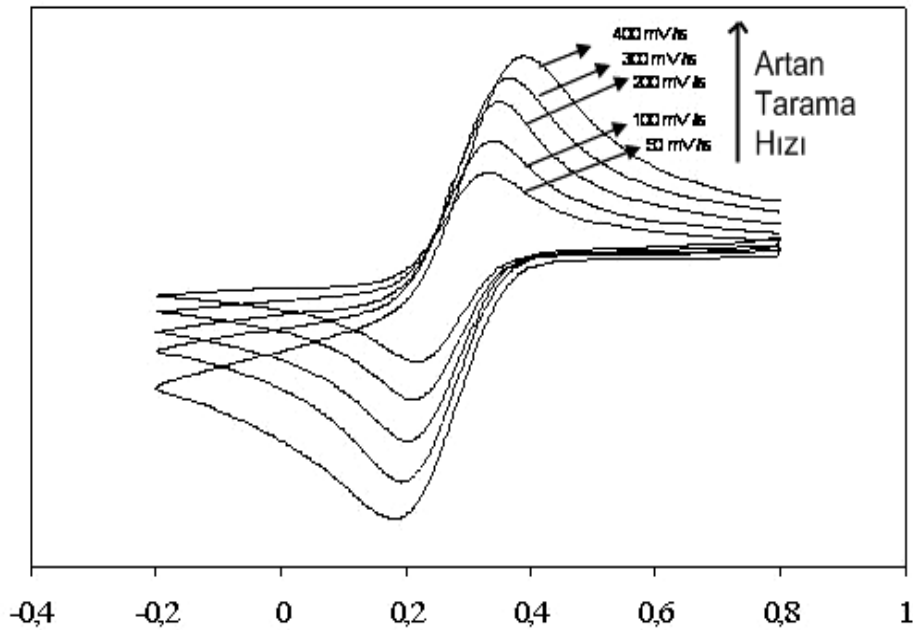
Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzey yakınlarında biriken $Fe(CN)_6^{3-}$ nin yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım pik yapar ve sonra biriken $Fe(CN)_6^{4-}$ nin anodik reaksiyon yoluyla kullanılması azalır.

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Bu parametrelerin nasıl bulunacağı şekil 4.9'da gösterilmiştir. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir, fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı $0,0592/n$ 'dir. Burada n, yarı-reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır [81].

Dönüşümlü voltametri de elektrot reaksiyonlarının oluşabileceği potansiyel sınırlarını belirlemek çok önemlidir. Bunun için önce belirlenen potansiyelden itibaren taramaya başlayarak, oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenir. Bu bölgeleri belirleyecek en iyi tarama hızının da (25-500 mV/s) bu esnada belirlenmesi gerekir. Taramalar yapılırken yalnızca 1. tarama kinetik parametrelerin ölçülmesinde

kullanılır (1. tarama için başlangıç şartlarını tanımlamak mümkündür), n. Taramaya doğru elektrot yüzeyinde ürün birikmeleri olduğundan piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca tepkenlerin derişimleri, pH ve sıcaklık gibi değişimleri de takip etmek gerekir. Elektrotlarda değişikliğe uğrayan maddeler göç, konveksiyon ve difüzyon hareketleri ile taşındıklarından bunlardan yalnız difüzyon etkisini inceleyebilmek için elektrolite, göçü üzerine alan, ama elektrot reaksiyonlarına katılmayan bir destek elektroliti eklenir. Kararlı hale erişmek için konveksiyonunda sabit olması gerekir, bu ise ya elektroliti sabit hızla karıştırmak ya da döner elektrotlar kullanmakla sağlanır. Dönüşümlü voltametri de en uygun sonuçlar karıştırmadan elde edilmektedir. Bu koşullarda elektrot reaksiyonu yalnızca elektrotta değişikliğe uğrayacak iyonların elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözelti içine difüzyon hızına bağlı olur. Gerek karıştıran ve gerekse karıştırılmayan elektrolit çözeltilerinde, elektrot yüzeyinde hemen hemen hareketsiz halde bulunan bir sıvı tabakasının bulunduğu kabul edilir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak değişikliğe uğrayan maddeler bu sıvı tabakası arasından elektrot yüzeyine ancak difüzyonla geçebilirler [90].

Şekil 4.10 grafiğinde tarama hızı artırılarak elde edilen eğriler görülmektedir. Eğrilerde akım yoğunluğu yüksek ve tarama hızının artmasıyla artmaktadır.



Şekil 4.10 Tarama hızının voltamogram üzerindeki etkisi

Dönüşümlü bir voltamogramın, dönüşümlü reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

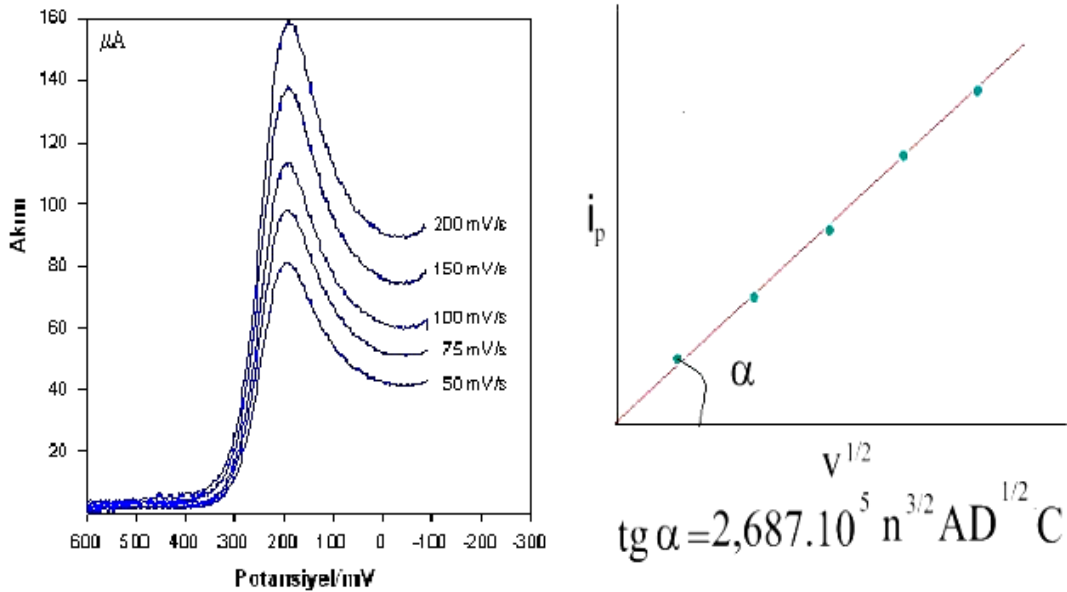


İleri yöndeki taramada bir elektoredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile oluşmuştur.

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,

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.4)$$

şekindedir. I_p , pik akımı (amper); n , transfer edilen elektronların sayısı; A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir.



Şekil 4.11. Randles-Sevcik eşitliğinin dönüşümlü voltametri de kullanımı

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.

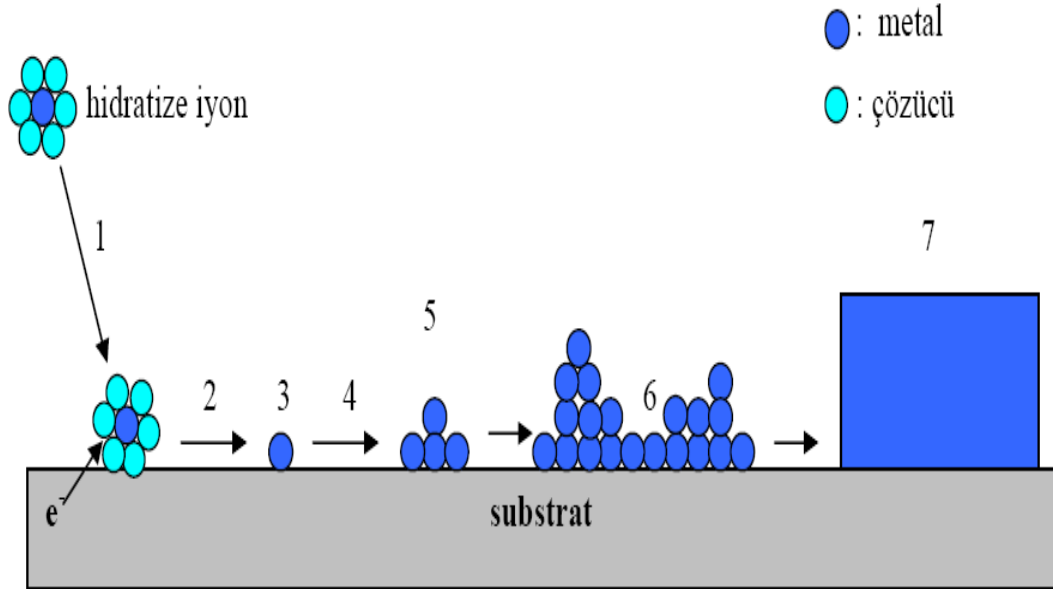
Dönüşümlü bir voltamogram için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı yaklaşık olarak $I_{pa}/I_{pc} \cong 1$ olup, tarama hızının arttırıldığı durumlarda bile bu oran değişmemektedir [91].

4.5. Elektrokimyasal Biriktirme (Elektrokimyasal depozisyon)

Elektrokimyasal sentez yöntemlerindeki birçok önemli elektrot reaksiyonu ya metal depozisyonunda olduğu gibi çözeltideki iyonların indirgenmesinin bir sonucu olarak ya da anodik bir film oluşturmak için elektrotun oksidasyonu ve anyonlarla ardışık reaksiyonu ile katı bir fazın oluşumunu sağlayarak meydana gelir. Bu tür elektrot prosesleri elektrokristalizasyonla açıklanır. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon, difüzyonla yüzeye gelen çözelti iyonlarının elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturmasıdır. Şekil 4.12'de şematize edilen ve 7 aşamadan oluşan elektrokristalizasyon basamakları şu şekilde sıralanabilir [92]:

- 1-Elektrot yüzeyine çözeltideki iyonların difüzyonu,
- 2-Elektron transferi,
- 3-Çözücü moleküllerinin kısmen ya da tamamen sıyrılması sonucu atomların yüzeyde adsorplanması,
- 4-Adsorplanan atomların yüzey difüzyonu,
- 5-Tamamen düz veya yabancı bir yüzey üzerinde kritik çekirdekleri oluşturmak için adsorplanan atomların kümeleşmesi,

- 6-Çekirdek etrafında adsorplanan atomların birleşmesi,
7-Depozitin kristalografik ve morfolojik özelliklerinin gelişimi,



Şekil 4.12. 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.



$$E_e = E^o - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} \quad (4.6)$$

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, η) elektrota uygulanırsa elektrokristalizasyon meydana gelir. Söz konusu potansiyelin uygulandığı depozisyona da aşırı potansiyel depozisyonu (opd) denilmektedir. Yani elektrokristalizasyonun gerçekleşmesini sağlayan yürütücü

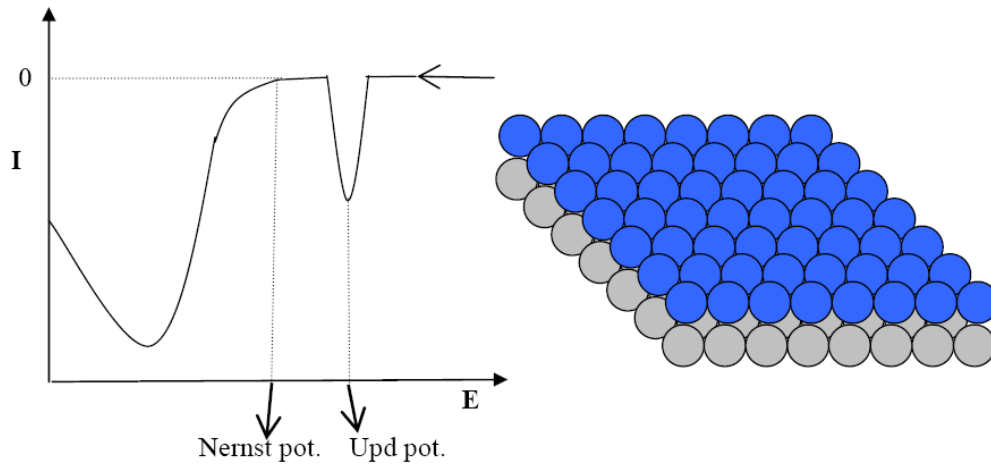
kuvvet, elektrot potansiyelinin aşırı potansiyel olarak bilinen denge değerinden sapması ile sağlanır.

$$\eta = E - E_e \quad (4.7)$$

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

İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı düşünceye göre bir metal için Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde elektrodepozisyon gerçekleşebilmektedir. Buna göre bir metalin yabancı bir metal substrat üzerinde Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde bir atomik tabakasının deposizyonuna potansiyel altı deposizyon (upd) denir [93]. Görüldüğü gibi Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde substrat üzerine depozit olan metal atomları Şekil 4.12'teki gibi üst üste gelerek üç boyutlu bir yığın (bulk) oluştururken, upd potansiyelinde yapılan deposizyon neticesinde substrat üzerinde metalin sadece tek atomik tabakasından ibaret iki boyutlu depoziti oluşmaktadır. Şekil 4.13'de upd potansiyelinde gerçekleşen tek atomik tabakalı deposizyon gösterilmiştir. Ancak bu noktada upd'nin bazı metaller için hala söz konusu olmadığını, fakat bazı ametaller (S, Te) için geçerli olduğunu söylemek gerekir. Upd yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Buradan upd'nin adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu bölgede uygulanan potansiyel bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini engeller. Oysa yığın (üç boyutlu) depozit olan metal atomları difüzyon kontrollü oldukları için üst üste rahatlıkla gelebilirler.

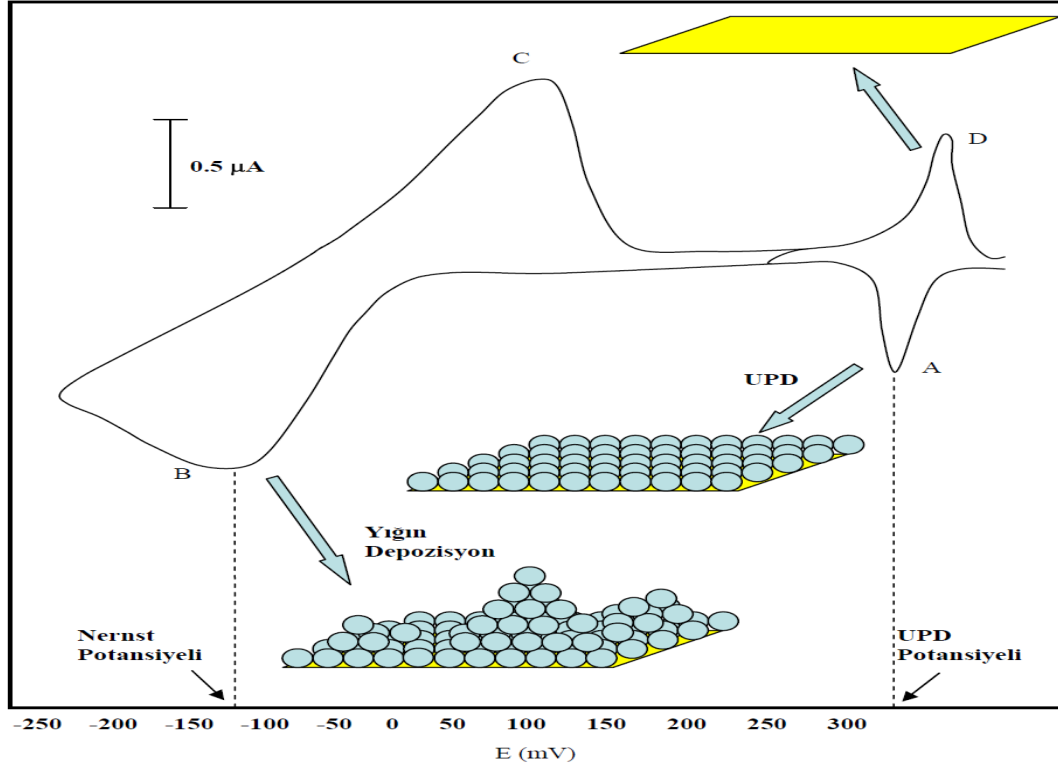
Görüldüğü gibi herhangi bir metalin elektrokimyasal deposizyonunda sadece uygulanan potansiyele bağlı olarak birbirinden farklı boyutlara sahip depozit yapılar oluşmaktadır. Genelde metal elektrodepozisyonu iki basamakta gerçekleşir. Yabancı bir substrat (S) üzerinde bir metalin (M) elektrokimyasal deposizyonundaki ilk basamak çözeltideki metal iyonlarının yüzeye adsorplanmasıdır. İkinci basamak ise çekirdek büyümesi ile metal tek tabakasının gelişimidir [94].



Şekil 4.13. Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram (substrat atomları [\circ] ve üzerindeki tek upd tabakası [\bullet])

Şekil 4.14'de bir metalin iyonlarını ihtiva eden bir çözeltiliden Au(111) elektrot üzerinde OPD ve UPD bölgelerini kapsayan bir aralıkta alınan dönüşümlü voltamogramlar (akım-potansiyel grafiği) ve bu esnada meydana gelen olaylar gösterilmiştir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, metalin Nernst potansiyeline doğru negatif yönde taranacak olursa Nernst potansiyeline ulaşmadan daha pozitif bir potansiyelde (240 mV) bir pik (A) gözlenir. Bu pik, metalin altın elektrot üzerinde tek tabaka depozisyonuna karşılık gelen UPD pikidir. Bu noktadan geriye doğru yani, pozitif yönde tarama yapılırsa tek tabaka metal atomlarının sıyrılmasına karşılık gelen bir sıyrılma piki (D) gözlenir. Şayet, Nernst potansiyeline doğru taramaya devam edilirse metal atomlarının yığın depozisyonuna karşılık gelen bir B piki, tekrar geri yöndeki taramada ise yığın halde yüzeye depozit olan atomların sıyrılmasına karşılık gelen bir C piki gözlenir. Görüldüğü üzere Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde substrat üzerinde depozit olan metal atomları üst üste gelerek bir üç boyutlu yığın (OPD) oluştururken, UPD potansiyelinde yapılan depozisyon neticesinde uygulanan potansiyel gereği substrat üzerinde metalin sadece tek bir atomik tabakadan ibaret, iki boyutlu depoziti oluşmaktadır (Şekil 4.14). UPD yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için, metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Uygulanan potansiyel, bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini sağlayacak yeterlilikte bir güce, yani negatif potansiyele sahip değildir. Oysa OPD bölgesinde metal atomlarının üst üste

gelebilmelerini sağlayacak büyüklükte bir potansiyel mevcut olduğu için metal atomları üst üste rahatlıkla gelebilirler [85].



Şekil 4.14. Au(111) elektrodu üzerinde bir metalin UPD ve OPD özelliklerini gösteren dönüşümlü voltamogramı

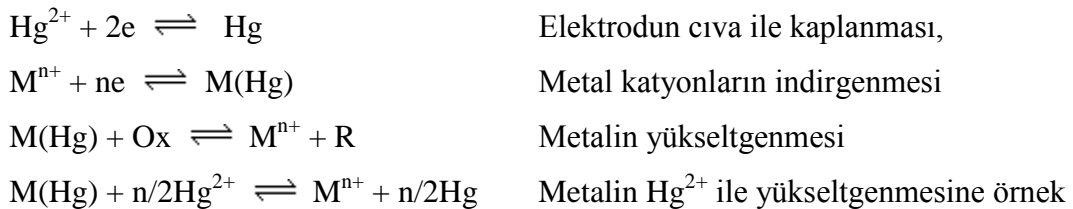
Elektrodepozisyonu en çok çalışılan bileşikler, periyodik cetvelin II-VI gruplarındaki elementlerdir. Söz konusu grup bileşiklerinin elektrodepozisyonunda çok iyi sonuçlar alınan kodepozisyon (co-deposition) tekniği kullanılmaktadır [95-97]. Yarı iletken ince filmlerin kodepozisyon metoduyla sentezi, bileşiği oluşturan elementlerin indirgenebilen türlerini içeren tek bir çözültiden aynı anda ve aynı potansiyeldeki depozisyonlarına dayanır. Kodepozisyonda, yüksek metal konsantrasyonuna karşın ametal konsantrasyonu düşük tutularak depozisyonun ilk aşamalarında yüzeyde bileşik oluşumu sağlanır. Diğer elektrodepozisyon tekniklerine göre nispeten hızlı ve pratik olan kodepozisyonda en önemli nokta çözelti kompozisyonunun ve depozisyon potansiyelinin kontrolüdür [98-99]. Kodepozisyon tekniğini kullanarak Şişman ve arkadaşları tarafından $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [100], $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [101], $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ [102], CdS [103-104], SnSe [105], CdTe [106] bileşikler başarıyla bir şekilde

sentezlenmiştir. Benzer şekilde SnTe bileşiği de kodepozisyon tekniğiyle bu tez kapsamında sentezlenmiştir.

4.6. Potansiyometrik Sıyırma

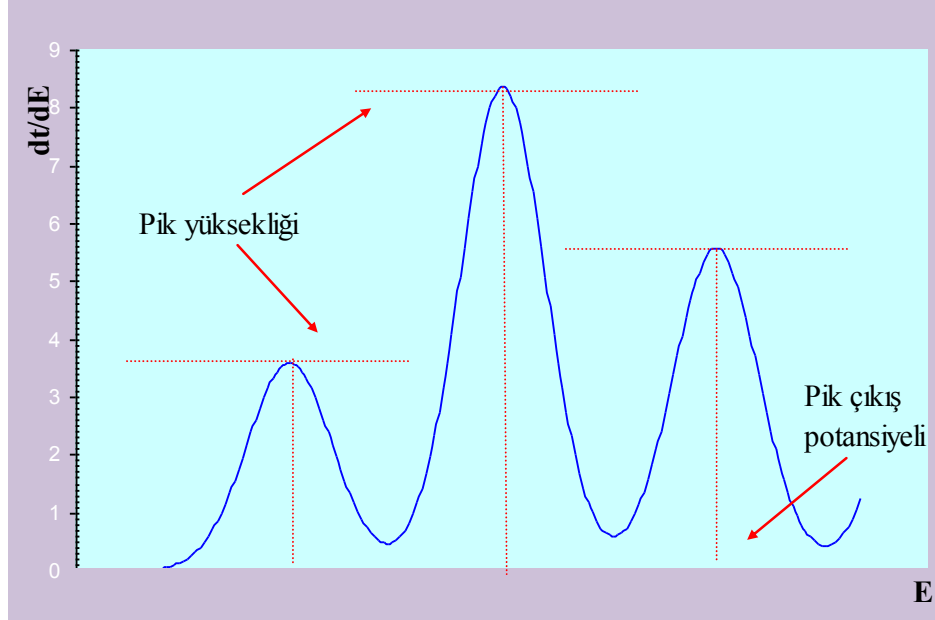
Sıyırma yöntemleri, başlangıç basamağı ortak ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal yöntemi kapsar. Bütün bu işlemlerde, analit genellikle bir çözeltide önce bir mikroelektrot üzerinde biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen bir süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve biriktirilmiş analit, daha önce anlatılan voltametrik yöntemlerden biri ile tayin edilir. Analizin bu ikinci basamağında analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür veya sıyırılır; bu yüzden bu metodlara ‘sıyırma yöntemleri’ adı verilir. Anodik sıyırma yöntemlerinde, mikroelektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır. Katodik sıyırma yönteminde, mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot, sıyırma sırasında bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak önderiştirilme işlemine uğrar; yani mikroelektrot üzerindeki analit derişimi, yığın çözeltideki derişimden çok daha büyüktür. Zenginleştirme basamağının bir sonucu olarak, sıyırma yöntemleri bütün voltametrik işlemlerden en düşük gözlenebilme sınırlarını veren yöntemlerdir [81].

Bir potansiyometrik sıyırma analizinde (camımsı karbon-GCE-üzerine kaplanmış cıva film elektrotta) oluşan elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Sıyırma aşamasında kaydedilen eğrinin $E = f(dt/dE)$ biçiminde türev eğrisi çizildiğinde platolar yerine pik şeklinde sinyaller elde edilir. Ayırma gücünün

artmasını sağlayan bu piklerin gözlemlendiği potansiyel her bir metal için karakteristik olup, pik yükseklikleri de metal derişimi ile orantılıdır.



Şekil 4.15. Potansiyometrik sıyırma analizinde elde edilen pikler

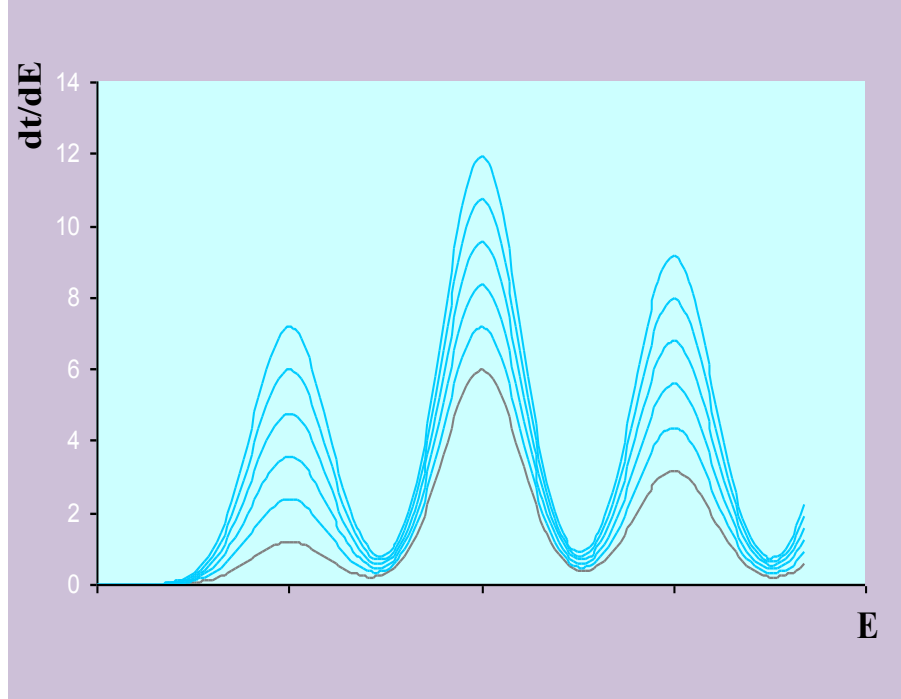
Yukarıda sözü edildiği gibi, çözelti içindeki metalin küçük bir miktarı elektrot yüzeyinde toplanmaktadır. Ancak elektrotta toplanan metalin derişimi çözelti içindeki metalin derişimi ile orantılı olduğu için, bu miktarın sıyırılması için geçen süre nicel analizde kullanılmaktadır. Elektrotta biriktirilen metal miktarı aşağıdaki oranla gösterilebilir:

$$M(\text{Hg}) \propto M^{n+} D_{M^{n+}} t_{\text{dep}} \delta^{-1} S \quad (4.8)$$

Burada; $M(\text{Hg})$ birikmiş metal miktarı, M^{n+} çözelti içindeki metal derişimi, D_M çözelti içindeki metal iyonunun diffüzyon katsayısı, t_{dep} biriktirme süresi, δ elektrolitik biriktirme süresindeki diffüzyon katman kalınlığı, S ise çalışma elektrodunun yüzey alanıdır [107-108]

Biriktirme süresi sonunda sıyırılmaya başlandığında; dönüşümlü voltametri de biriktirilen madde sıyırıldıkça; sıyırma piklerinin boyunda azalma görülür. Çünkü

her bir dönüşümde biriktirilen madde elektrot yüzeyinden çözelti ortamına geçer. Bu durum şekil 4.16'de şematize edildiği gibidir.



Şekil 4.16. Madde sıyrıldıkça sıyrma piklerinde görülen azalama

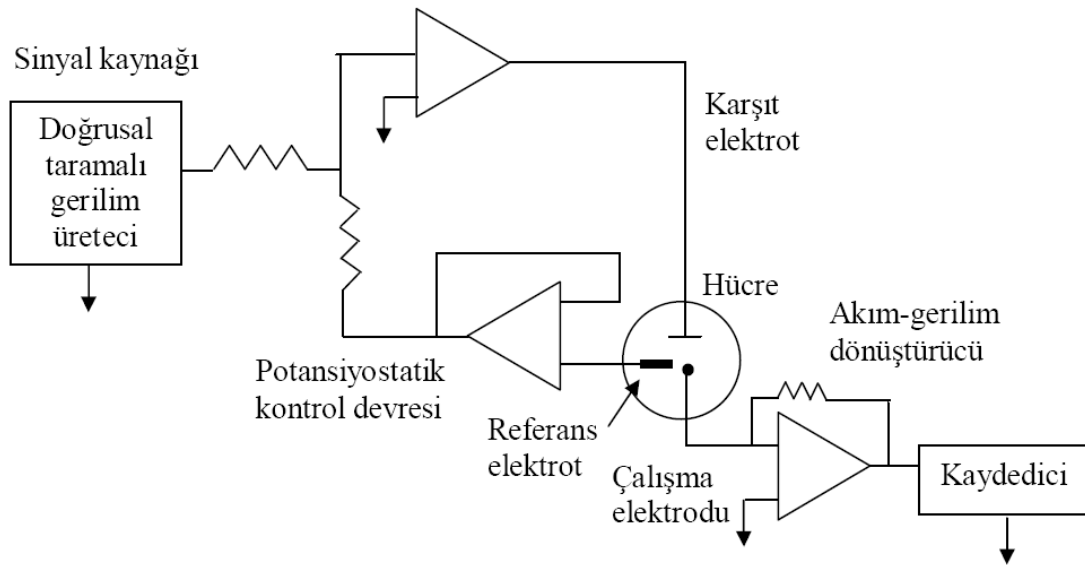
BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyaller

5.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan materyaller

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

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



Şekil 5.1. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

Referans elektrot olarak bir Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrotu, karşıt elektrot olarak bir platin tel ve çalışma elektrotu olarak Au(111) elektrotu kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan tek kristal formlu Au(111) yüzeyi polikristal Au telinden hazırlanmıştır. 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 edilmiştir. Sadece bu Au(111) yüzeyinde elektrokimyasal ölçüm yapabilmek için, Au(111) yüzeyleri hariç damlanın diğer bütün kısımları elektrokimyasal inert silikon ile kaplanmıştır. Elektrodpozisyon işlemlerinde kullanılan Au (111) yüzeyleri kaplanmamıştır.

5.1.2. Kullanılan reaktifler

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

1. 25-50 mM SnCl₂.2H₂O çözeltisi
2. 1mM TeO₂ çözeltisi
3. 27-52 mM C₆H₅Na₃ .2H₂O çözeltisi
4. 0,2 M HNO₃ çözeltisi
5. 1M H₂SO₄ çözeltisi

5.2. Deneysel Kısım

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Sn ve Te 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. Çözeltilerin pH'sı ≤ 1.0 olacak şekilde 0,2 M HNO₃ kullanılarak ayarlanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal teknik olarak kısım 4.4.1'de teorisi verilen dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile çeşitli konsantrasyonlara sahip Sn ve Te çözeltileri ile bunlardan hazırlanan ikili karışım 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 Sn ve Te çözeltileri için uygun konsantrasyonların sırasıyla 25 mM ve 1,0 mM olduğu anlaşılmıştır.

Öncelikle, 25mM Sn (27 mM C₆H₅Na₃ .2H₂O ilave edilmiş) ve 1 mM Te (1,1 mM C₆H₅Na₃.2H₂O ilave edilmiş) çözeltilerine ait dönüşümlü voltamogramları silikon kaplı Au(111) substratı üzerinde ayrı ayrı alınmıştır. Daha sonra, 25 mM Sn, 1 mM Te ve 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O'nin eşit hacimde karıştırıldığı, pH ≤ 1.0 olan çözeltinin dönüşümlü voltamogramı alınarak; tekli voltamogramları ile karşılaştırılmıştır. SnTe için depozisyon potansiyeli Sn ve Te'e ait dönüşümlü voltametri dataları ile ikili karışım voltamogramına dayanarak depozisyon için uygun potansiyel bulunmuştur. Bu voltamogramlar yardımıyla SnTe ince filmlerinin elektrodepozisyonu -0,50 V potansiyelde arasında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca dönüşümlü voltamogramlarda görülen sıyırma pikleri, anodik sıyırma voltametri uygulamasıyla kontrol edilerek, elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. SnTe

bileşiminin Au(111) substrat üzerinde açık devre şartlarında kararlı olup olmadığının belirlenmesi amacıyla; Au(111) substrat üzerine depozit edilmiş kalay, tellür ve kalay tellür bileşiği açık devre şartlarında bekletilerek, voltamogramları alınmıştır. Belirtilen elektrodpozisyon potansiyelinde (-0,50 V) silikon ile kaplanmamış Au(111) substratı üzerinde SnTe ince filmlerinin depozisyonu 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 depozit edilen ince filmlerde karşılaştırma yapmak amacıyla Sn ve Te derişimleri değiştirilerek; atomik olarak yaklaşık Sn:Te 1:1 olan steokiyometri yakalanmaya çalışılmıştır. Zamana ve potansiyle bağlı büyüme mekanizması farklı zaman ve potansiyelerde depozit edilen filmlerin SEM yüzey analizi ile gözlemlenmiştir. Au(111) substrat üzerine depozit edilen ince filmlerin IR spektrumları alınarak; SnTe bileşiminin band gap'ı belirlenmiştir.

5.3. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Oluşturulan filmlerin karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak belirlenmiştir. XRD örnekleri X-ray difraksiyonu ile CuK α 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. SnTe filmlerinin optik özelliklerinden bant aralığı enerjisini belirlemek için IR spektrofotometresinden yararlanılmıştır.

5.3.1. Kristal yapı analiz yöntemi: X-ışını kırınımı (XRD)

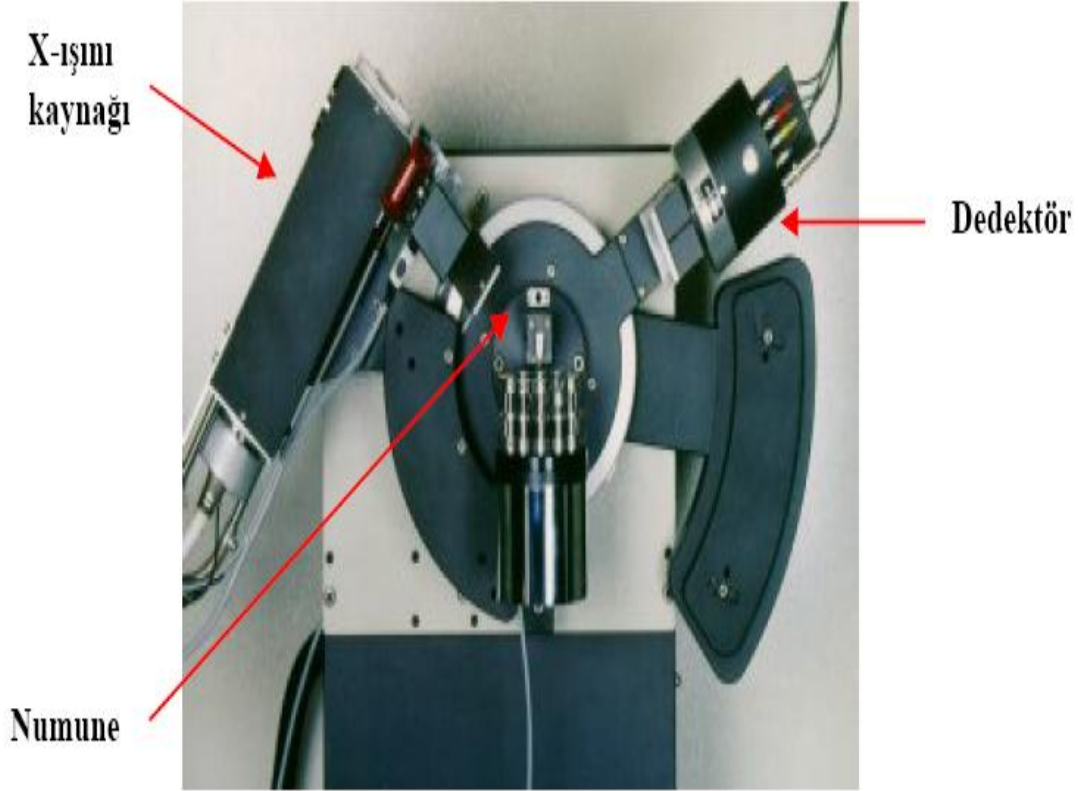
Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında elde edilebilecek bilgilerin çoğu x-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile sağlanabilir. Bundan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. XRD'yi çok kullanışlı yapan, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır. XRD tekniği, bir kristal

düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir.

XRD'nin çalışma prensibi, incelenecek örneğe x-ışını göndererek kırılma ve dağılım verilerinin toplamasıdır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir. Diğer bir deyişle x-ışını kırınımı, bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminde yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, 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 difraksiyon piki gözlenmeyecektir.

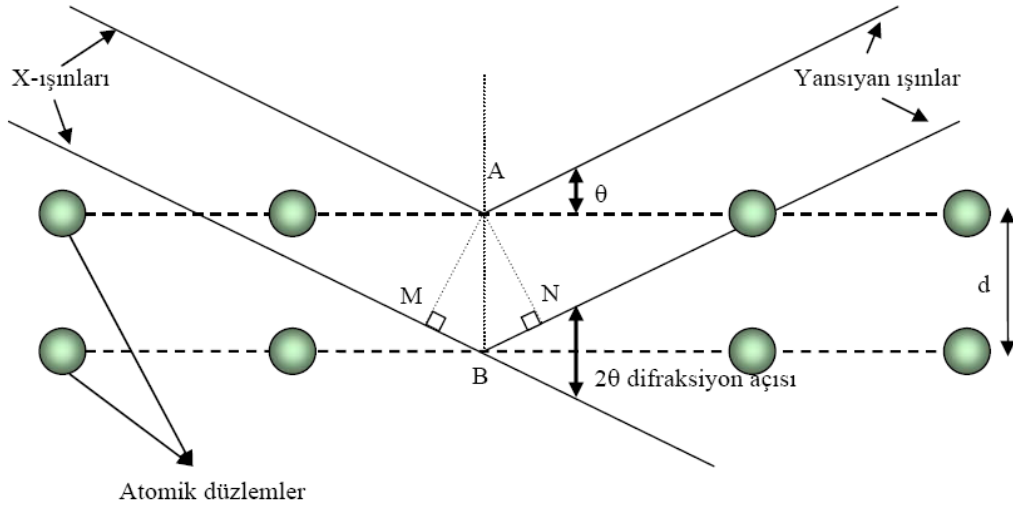
XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. Bu türde x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir filamandan (tungsten gibi) ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır, molibden gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybindan dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, x-ışını fotonu olarak yayınlanır.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra Şekil 5.2'de gösterilen değişik açılarda tarama yapılabilen sisteme yerleştirilen numune üzerine gönderilir. Şekil 5.2'de bir XRD'ye ait x-ışını üreten sol üstteki kaynak ile sağ üstteki dedektör birbirine V şeklinde bir açıyla bağlanmıştır. Bu açı değişebilmekte olup orta hazne örnek yüklemesi için kullanılmaktadır. Daha sonra bu örnekten yansıyan ışınlar dedektöre gelir.



Şekil 5.2. XRD'nin temel parçaları, ışın kaynağı ve dedektörün numuneye göre pozisyonları

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni (paterni) oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 5.3'deki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 5.3'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir.



Şekil 5.3. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$\Delta l = MB + BN \quad (5.1)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (5.2)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (5.3)$$

şeklinde yazılır. Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (5.4)$$

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

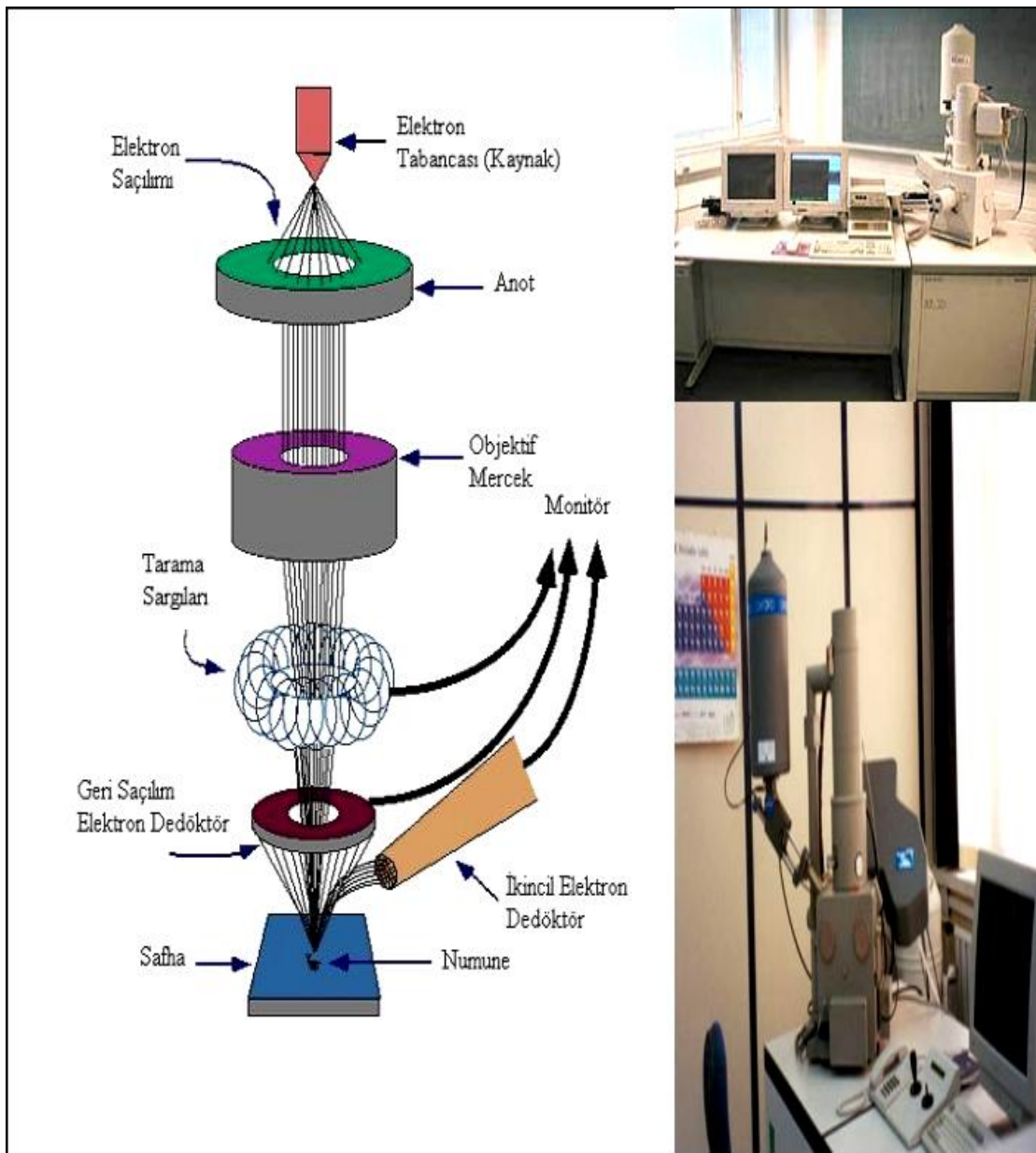
$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (5.5)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (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 [109].

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen SnTe filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanılmıştır.

5.3.2. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemi: Taramalı elektron mikroskopisi



Şekil 5.4. SEM'in şematik yapısı ve fotoğrafı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 5.4). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [110].

Elektrodepozisyon sonucu elde edilen SnTe ince filmlerinin yüzey analizi elektron kaynağı olarak tungsten katot kullanılan JEOL, JSM-6060LV marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Elementel analiz yöntemi: Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi

Enerji dağılımlı x-ışınları 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 ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizde kullanılan 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 SnTe ince filmlerinin bu teknik ile elementel analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

5.3.4. Optiksel özelliklerin belirlenmesinde kullanılan yöntem: İnfrared (IR) bölge spektroskopisi

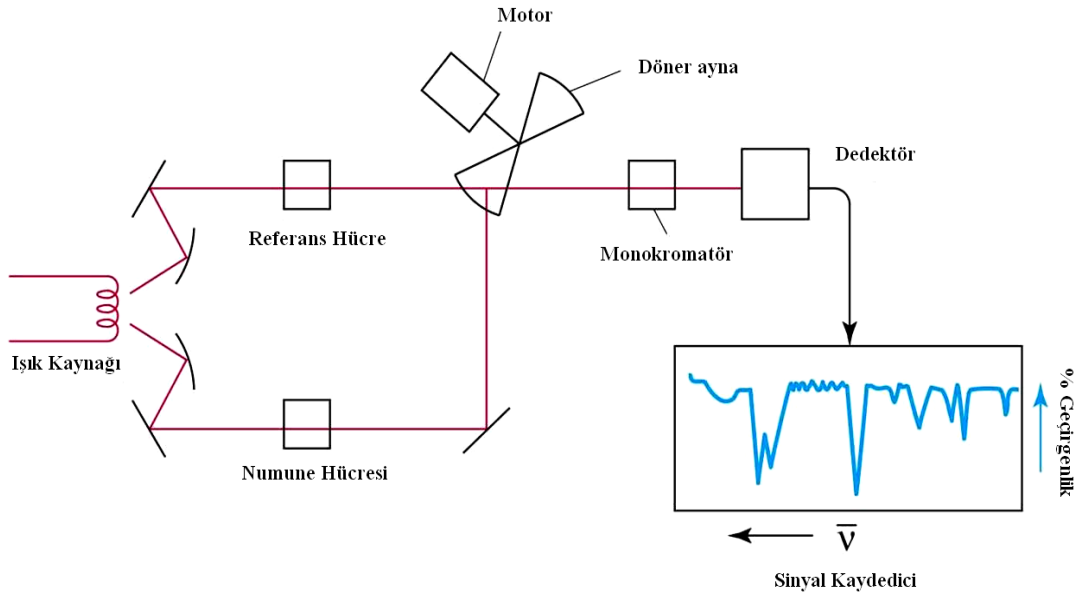
Bir molekülün infrared ışınlarını absorblayabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişime neden olur. O₂, N₂, Cl₂ gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon göstermezler. Spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm⁻¹ dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 µm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu üç bölgenin yaklaşık sınırları tablo 5.1’de verilmiştir. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal-organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared (NIR) bölgesi, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve bazı yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır.

Tablo 5.1. İnfrared spektral bölgeleri

Bölge	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)
Yakın IR	12800-4000
Orta IR	4000-200
Uzak IR	200-10

İnfrared absorpsiyonun ölçümünde kullanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır. Özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılan ayırımı (dispersif) optik ağı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler 1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar ayırımı spektrofotometrelerdi.

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



Şekil 5.5. Bir IR spektrofotometresinin şematize edilmiş yapısı

Moleküler absorpsiyon çalışmaları, Shimadzu FT-IR-8000 spektrofotometre kullanılarak yapıldı. Bu cihaz 2500-8000 nm dalga boyunda çalışabilmektedir.

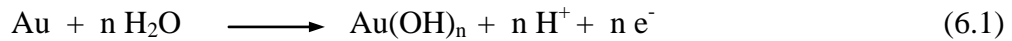
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

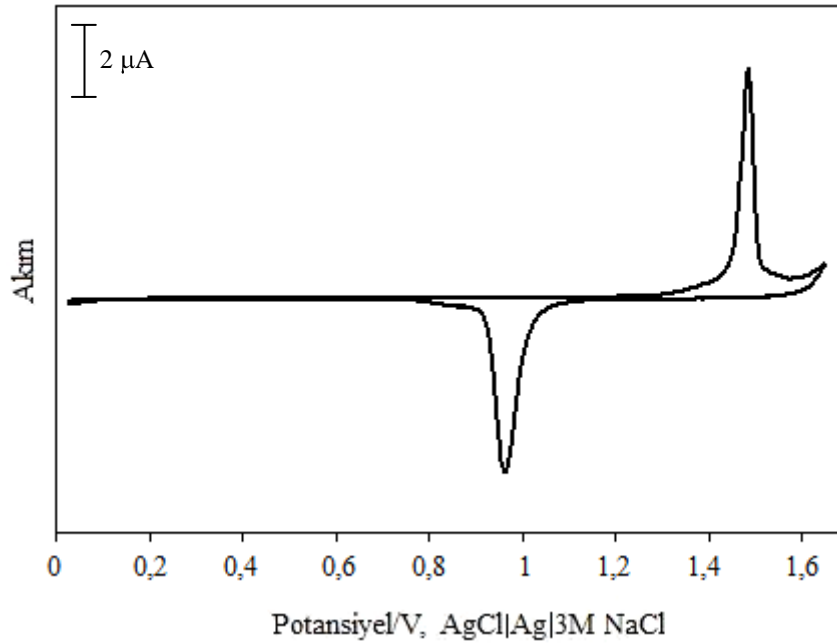
6.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

Au(111) elektrotu üzerinde farklı konsantrasyonlardaki Sn ve Te'ün elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Dönüşümlü voltamogramlar kısım 4.4.1'de anlatıldığı şekilde alınarak her bir element için uygun depozisyon bölgesi belirlendi.

6.1.1. Au(111) elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Çalışma elektrotu olarak kullanılacak olan Au(111) substratı daha önce kısım 5.1.1'de açıklandığı şekilde hazırlandı. Oluşturulan altın yüzeyinin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı 1,0 M H₂SO₄ 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 sıyrılma pik çifti vermektedir. Voltamogramda 1,50 V civarında görülen pik Au(111) elektrotunun oksidasyonuna; 0,90 V civarında görülen pik ise redüksiyonuna ait piklerdir. Söz konusu piklerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [111]:





Şekil 6.1. Au(111) elektrotunun 1,0 M H₂SO₄ içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

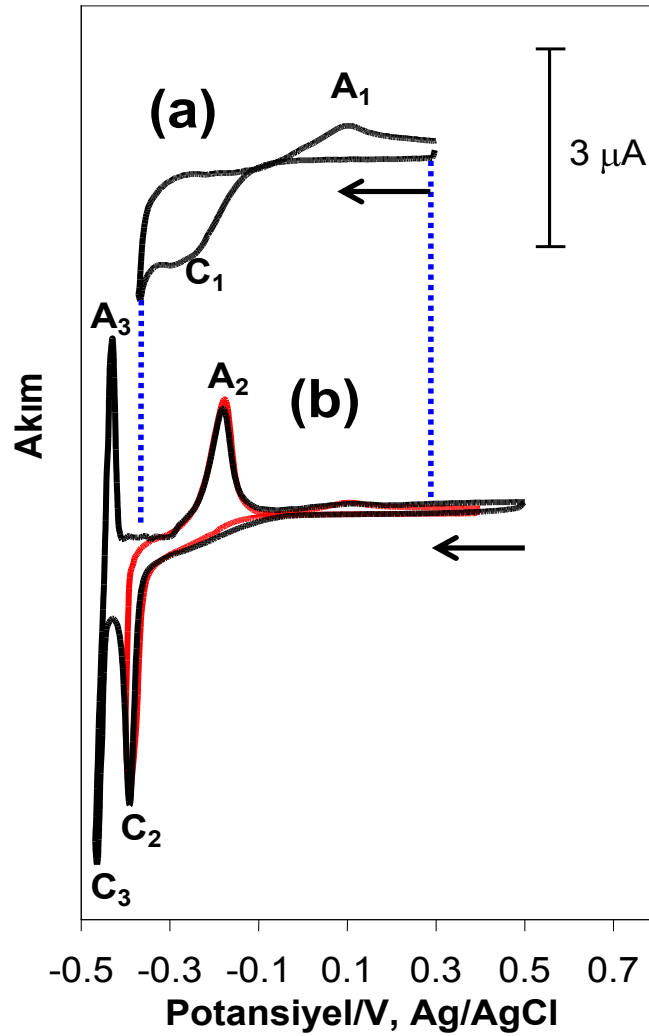
6.1.2. Kalayın elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan Au(111) elektrotu üzerinde öncelikle kalayın elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla SnCl₂.2H₂O'dan 25 mM asidik kalay çözeltisi hazırlandı. Bu kalay çözeltisi 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O ihtiva etmektedir. Çünkü kalay ve tellür çözeltileri karıştırıldığında; kalay ve tellürün çökmeden uzun süre dayanması gerekmektedir. Kalay sitratla kompleks oluşturarak; çözelti ortamında kalayın çökmeden kalmasını sağlamaktadır[112, 113]. Kalay-sitrat asidik pH'da (~1,2) SnH₃L⁺ kompleksi oluşturmaktadır. SnH₃L⁺ kompleksinin oluşumuna ait reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Burada H₃L⁻ sitratı simgelemektedir (L; dört değerlikli sitrat ligandı). (6.3) reaksiyonu gereği kalay ve sitrat konsantrasyonları yaklaşık birbirine eşit olmalıdır[113]. Kalay bazik pH'da sitratla SnHL⁻ şeklinde kompleks oluşturmaktadır. Kalayın bazik ortamda sitratla; SnHL⁻ kompleksinin oluşumuna ait reaksiyon için 298 K'deki denge sabiti Survila ve arkadaşlarınca; Log K= 19,5 ve

son çalışmalarda Log K= 10,3 olarak bulunmuştur. Her iki durumda da denge sabiti kabul edilebilir değerdedir ve hemen hemen bütün Sn²⁺ iyonlarının sitrat iyonlarıyla kompleks yaptığını göstermektedir. Böylece SnHL⁻ konsantrasyonu ilave edilen sodyum sitrattan ziyade ilk kalay konsantrasyonuna eşit olacaktır[112]. Çalıştığımız pH yaklaşık 1,0 olduğu için kalayla sitrat SnH₃L⁺ şeklinde kompleks yapmaktadır. Katotta kalay elektrodpozisyonunun eşitliği şu şekilde yazılabilir :



Şekil 6.2. Au(111) elektrotu üzerinde 25 mM SnCl₂.2H₂O + 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları

Dönüşümlü voltametri de 0,30 V ile -0,37 V arasında tarama yapıldığında; -0,11 V ile -0,33 V arasında katodik C₁ piki görülmüştür. Bu pik kalayın monolayer depozisyon

(UPD) pikidir. C_1 pikinin sıyrılması A_1 pikidir (Şekil 6.2.a). Bu bölgede kalay tek tabaka halinde depozit edilebilmektedir. Anodik A_1 pikinin alt kısımlarında kalan alanın eşitlik 6.5 kullanılarak integre edilmesiyle (Faraday Yasası gereği) pikin tekabül ettiği yük bulunmuştur.

$$Q=I.t \quad (6.5)$$

Burada Q ; coulomb cinsinden yük miktarı, I ; amper cinsinden akım ve t ; saniye cinsinden zamanı simgelemektedir. Elde edilen yükün $Au(111)$ elektrotun yüzey alanına bölünmesiyle cm^2 'deki yük elde edilmiştir. Buna göre anodik A_1 pikinin integrasyonu neticesinde $Au(111)$ yüzeyde Sn tabakasının oluşumu için gerekli yük miktarının $230 \mu C/cm^2$ olduğu bulunmuştur ve bu değer yaklaşık 1/2 atomik tabakaya (monolayer) denk gelmektedir. $Au(111)$ üzerinde kalay UPD'si için benzer kulometrik çalışma Mao ve arkadaşlarınca da bildirilmiştir [114]. Katodik C_2 piki (-0,39 V) kalayın multilayer (alaşım) piki olup; bu pike ait anodik sıyrma piki A_2 pikidir (Şekil 6.2.b, kırmızı gösterilen voltamogram). A_2 pikinin de benzer şekilde integre edilmesiyle elde edilen yük miktarı yaklaşık 2,5 atomik tabakaya tekabül etmektedir. Bu da A_2 pikinin tek tabaka değil multilayer olduğunu göstermektedir. Kalayın multilayer A_2 oksidasyon pikinin kulometrik analizi Mao ve diğerlerince de benzer şekilde bildirilmiştir [114]. -0,40 V'tan daha negatif potansiyellere doğru tarama yapılırsa; -0,46 V'ta görülen kalayın aşırı potansiyel depozisyon bölgesindeki (OPD) bulk depozisyon piki C_3 görülür. Bu pike ait oksidasyon piki; A_3 piki olup; -0,43 V'tadır (siyah renkle gösterilen voltamogram). Kalayın bu şekildeki elektrokimyasal davranışı daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir [114, 115]. Bu da ortama ilave edilen sitratın kalayın elektrokimyasal davranışını değiştirmedini göstermektedir.

Bu sonuçlara göre kalayın -0.11 V'dan -0.35 V'a kadar olan bölgede tek tabaka, -0,35 V'dan -0,40 V'a kadar olan bölgede multilayer , -0,40 V'dan sonra bulk depozitinin gerçekleşeceğini söyleyebiliriz.

6.1.3. Tellürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

$Au(111)$ elektrotu üzerinde tellürün elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla TeO_2 bileşiğinden hazırlanan 1 mM asidik tellür çözeltisinin 100 mV/s tarama

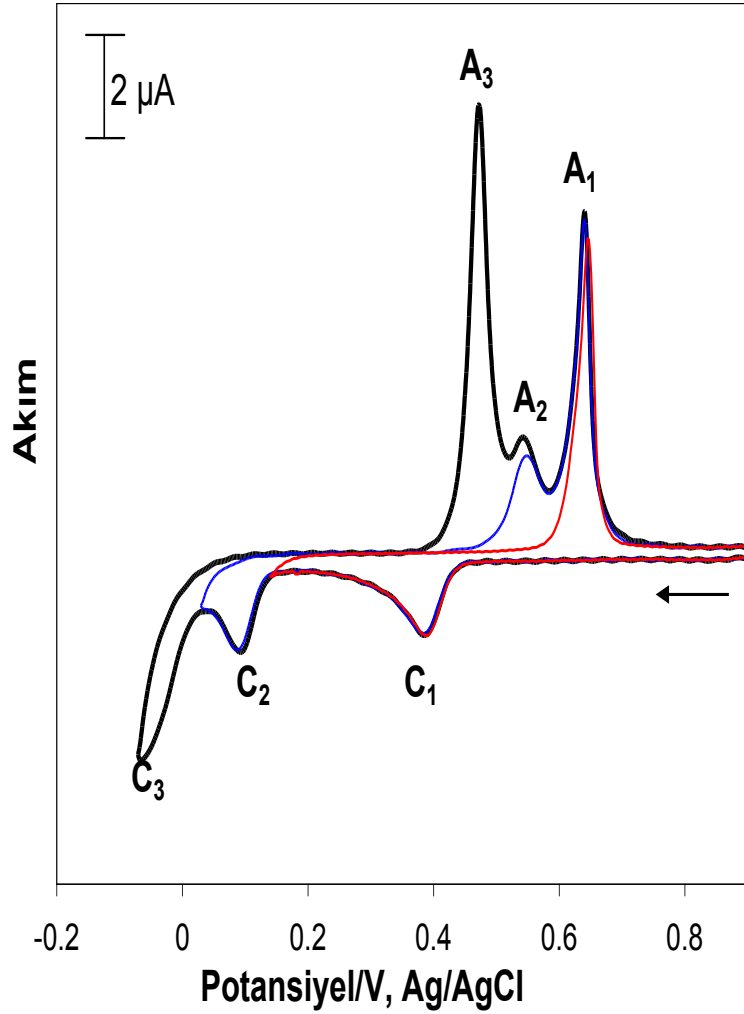
hızında alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 6.3 ile verilmektedir. Dönüşümlü voltamogramlardan ilki 0,90 V ile 0,15 V aralığında alınmış olup, bir redüksiyon ve oksidasyon piki içermektedir. İkinci dönüşümlü voltamogram 0,90 V ile -0,02 V aralığında tarama yapılarak elde edilmiş olup; ilave bir redüksiyon ve oksidasyon piki görülmektedir. C_1 ve C_2 redüksiyon pikleri Te'ün upd potansiyellerine tekabül ederken, A_2 ve A_1 oksidasyon pikleri ise Te'ün upd sıyrılma potansiyellerine karşılık gelmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli -0,02 V değerine kadar tarandığında Te opd depozisyonu oluşmamaktadır.

Tellürün C_1 pikinin integrasyonu (kalay upd piklerinin integrasyonunda anlatıldığı gibi) Te kaplanmasının yaklaşık 1/3 atomik tabakaya tekabül ettiğini göstermektedir. İkinci C_2 indirgenme piki ise 2/5 atomik atomik tabakaya karşılık gelmekte ve bu yüklerin toplamı tellürün tek tabaka halinde birikeceğini göstermektedir. Au(111) üzerinde tellürün UPD pikleri için bezer kulometrik çalışmalar Stickney ve diğer araştırmacılar tarafında da yapılmıştır [116] Katodik C_1 ve C_2 piklerinin potansiyelleri $H\text{TeO}_2^+ / \text{Te}$ denge potansiyelinden daha pozitifdir, o halde bu potansiyele aşırı potansiyel demeliydik. Ancak bu bölgede yüzey sınırlı reaksiyon gerçekleştiğinden Te tek tabakadan daha az birikebilir ve dolayısıyla bu pikler UPD ile ilişkilendirilmektedir. Bu durum daha önceki çalışmalarda da benzer şekilde açıklanmıştır [116, 117].

Üçüncü 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 (C_3) -0,09 V civarında meydana gelmekte ve bu pikin oksidatif sıyrılma piki (A_3) ise 0,47 V değerinde oluşmaktadır. Buna göre upd bölgesinin bittiği ve opd bölgesinin başladığı yer -0,02 V civarında olduğu anlaşılmaktadır.

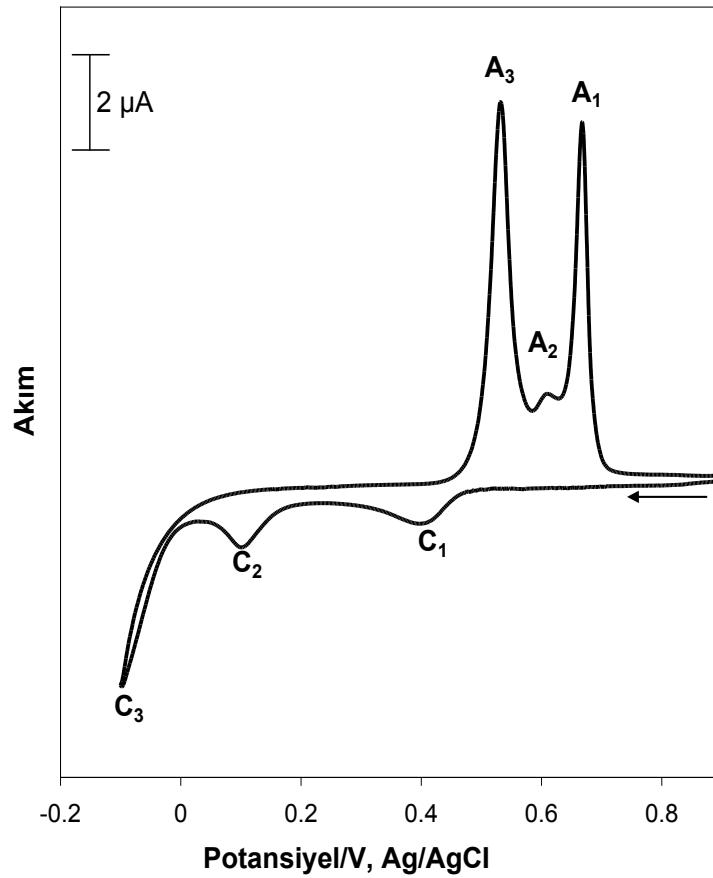
Sonuç olarak bu dönüşümlü voltamograma göre böyle bir çözeltiden upd bölgesinde tellürün tek atomik tabaka halindeki depozisyonu, ikinci upd pikinin maksimumu (0,10 V) ile opd depozisyonunun henüz başlamadığı potansiyele (-0,02 V) kadar olan

bir aralıktaki potansiyelde yapılabilmektedir. Bu sonuçlar tellürün literatürde daha önce belirtilen elektrokimyasal davranışından farklı değildir[117].



Şekil 6.3. Au(111) elektrotu üzerinde 1 mM TeO₂ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları

Literatür araştırmaları sonucunda kalay tellür bileşiğinin sentezi sırasında çökmeyi önlemek amacıyla kullanılan sodyum sitratın; kalayla kompleks yaptığı gibi tellürle de kompleks yaptığı anlaşılmıştır [118]. Sitratlı tellür çözeltisinin de elektrokimyasal özellikleri de belirlenmiştir (Şekil 6.4). Sitratlı tellür çözeltinin elektrokimyasal özelliklerinin daha önce de belirtilen sitratsız tellür çözeltisinden çok farklı olmadığı görülmüştür.



Şekil 6.4. Au(111) elektrotu üzerinde 1 mM TeO₂, + 2,5 mM C₆H₅Na₃.2H₂O çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı

6.1.4. SnTe sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Sn ve Te çözeltilerine ait ayrı ayrı ve sodyum sitratlı ortamda dönüşümlü voltamogramları alındıktan sonra, her iki elementi de içeren asidik, sitratlı çözelti ile Au(111) elektrotu üzerinde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Bu amaçla 0,2 M HNO₃ ve 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O içeren 25 mM SnCl₂.2H₂O ile 1 mM TeO₂ çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla hazırlanan çözelti karışımının 100 mV/s tarama hızı ile alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 6.5’de gösterildiği gibidir.

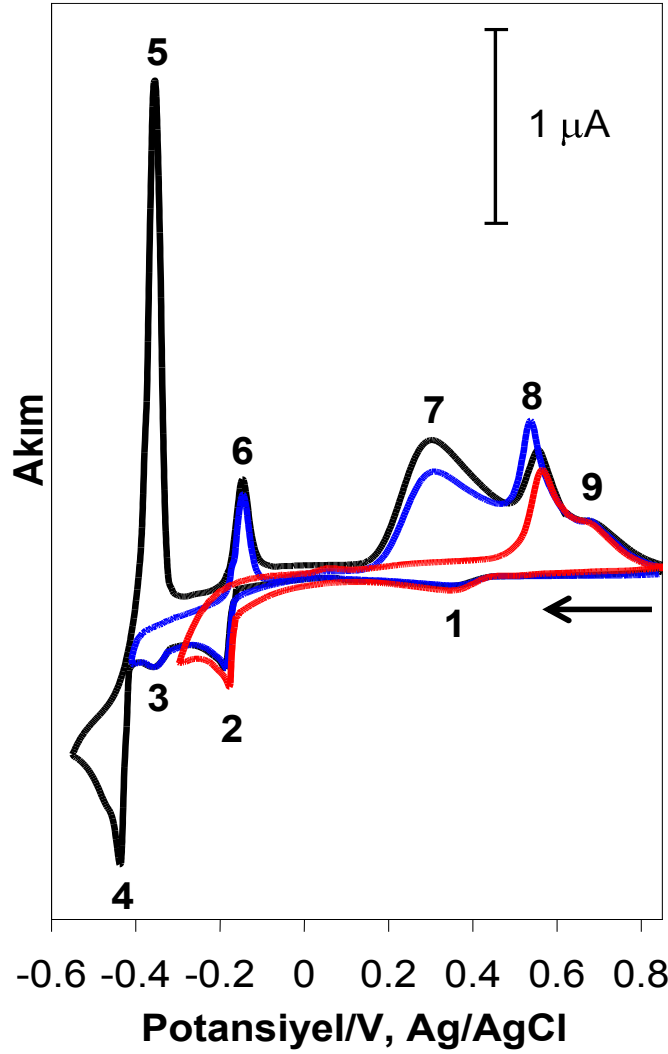
Tellürün hem anyonik hem de katyonik türlerinin olması, anodik ve katodik olarak depozisyonunu mümkün kılar. Genelde anodik metotlarda stokiometri kontrol edilemezken katodik metotlarda kontrol edilebilmesi, araştırmacıları daha çok asidik ortamlarda çalışmaya yönlendirmiştir [119]. Stokiometrinin kontrol edilebilmesi,

tellürün homojen bileşimli depozitlerinin oluşumunda önemli bir faktördür [120]. Önemli bir diğer nokta ise, tellürün çözünürlüğüdür. Tellür $1,9 < \text{pH} < 8,4$ aralığında TeO_2 halinde çözünür (Eşitlik 6.7). Bu 0,1 mM veya daha yüksek tellür konsantrasyonu için geçerlidir. Yani, tellür pH'sı yaklaşık 2'den küçük ve pH'sı 8'den büyük ortamlarda yeterince çözünür [121]. Tellür, pH'sı 1,9'un altında olan sulu çözeltilerde HTeO_2^+ halinde (Eşitlik 6.6), pH'sı 8,4'ün üstünde olan sulu çözeltilerde TeO_3^{2-} halinde çözünür (Eşitlik 6.8).



Termoelektrik yarı iletkenin diğer bileşeni olan kalayın da asidik ortamdaki çözünürlüğü oldukça iyidir. Bu nedenle kalay tellürün sentezi için kullanılacak çözeltinin pH'ı; 0,2 M HNO_3 ile $\text{pH} \leq 1$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Kalayın elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde anlatıldığı gibi sitratla kalay kompleks yapmaktadır. Tellür de sitratla kompleks oluşturmasına rağmen, bu kompleks kalay-sitrat kompleksi kadar güçlü değildir. Bu nedenle asidik kalay ve tellürün bulunduğu ortama 27 mM sodyum sitrat ilave edildiğinde; kalay ve tellürün uzun süre çökmeden ortamda kalmaları sağlanmıştır.

Şekil 6.5'te üç tane dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Kırmızıyla gösterilen birinci voltamogramda; -0,30 V'a kadar negatif yönde tarama yapıldığında iki tane indirgenme piki (1, 2) ve bu piklere ait sıyrılma pikleri (8, 9) görülmüştür. Şekil 6.4 (C_1 ve C_2 piki) ile karşılaştırıldığında; buradaki (1) pikini tellürün UPD pikleri olduğu anlaşılır. Şekil 6.4'te tellürün iki tane anodik UPD pikinin olmasına karşılık, burada tellürün iki UPD piki birleşerek; tek pik (9) halinde görülmektedir. Şekil 6.5'deki (2) piki de tellürün bulk (yığın) depozisyon pikidir. Bu pik de şekil 6.4'deki C_3 pikiyle uyumludur. (2) pikinin sıyrılması ise; (8) pikidir.



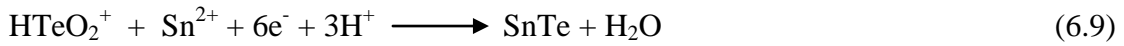
Şekil 6.5. Au(111) elektrotu üzerinde, 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 M HNO_3 çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları

Mavi ile gösterilen voltamogramda; -0,40 V'a kadar negatif yönde tarama yapıldığında üçüncü bir indirgenme piki ve ilave iki tane daha sıyrılma piki (6, 7) görülür. Şekil 6.2.'de gösterilen kalay voltamogramlarıyla kıyaslandığında; (3) piki kalayın alaşım (multi layer depozisyon) piki ile uyumludur. (6) piki de (3) pikinin sıyrılma pikine karşılık gelmektedir. Şekil 6.2 ve şekil 6.4'te (7) pikiyle uyumlu herhangi bir pik yoktur.

Siyah ile gösterilen voltamogramda; -0,55 V'a kadar negatif yönde tarama yapıldığında; önceki piklere ilaveten (4) ve (5) pikleri görülür. Bu pikler şekil 6.2'de

görülen C₃ ve A₃ piklerinde karşılık gelmektedir. Bu pikler kalayın bulk (yığın) depozisyon ve sıyırılma pikleridir. -0,40 V'a kadar yapılan tarama ile -0,55 V'a kadar yapılan taramadaki voltamogramlar karşılaştırıldığında; daha negatif potansiyelerde (7) pikinin arttığı, (8) pikinin azalığı görülmektedir. Bu da (7) pikinin SnTe bulk depozisyonun oksidasyon piki olduğunu göstermektedir.

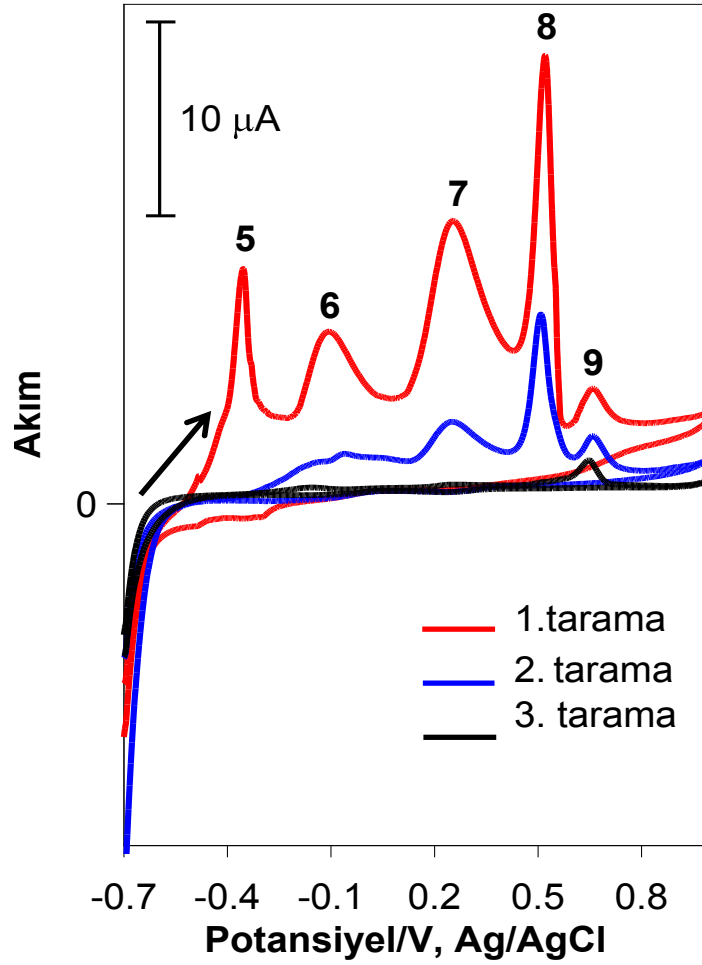
Bu sonuçlara göre; -0,40 V'dan daha negatif potansiyelerde Sn ve Te elementleri bulk olarak depozit edilerek; SnTe filmleri oluşturulabilmektedir. Bu oluşuma ait reaksiyon aşağıdaki gibidir:



6.1.5. Sn-Te sisteminin sıyırılma özelliğinin incelenmesi

Şekil 6.5'de verilen voltamogramlardaki (5), (6), (7), (8), (9) pikleri anodik; yani sıyırılma(çözünme) pikleridir. Şekil 6.5'deki voltamogramlardaki (5) piki; bulk(yığın) kalay indirgenme pikini sıyırılması, (6) piki; kalay multi layer (alaşım) indirgenme pikinin sıyırılması, (7) piki; SnTe bulk(yığın) depozisyona ait oksidasyon piki, (8) piki; bulk tellür pikinin sıyırılması, (9) piki ise tellürün upd piklerinin sıyırılmasıdır.

Dönüşümlü voltamogramlarda görülen bu piklerin anodik sıyırma voltametrideki davranışı incelenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltametri kullanılarak; Au(111) substrat üzerine, -0,50 V potansiyelde, 5 dakika elektrodepozit edilip, pH≈1 olan sitrat çözeltisi içerisinde anodik sıyırma voltamogramları alınmıştır. Sıyırma voltamogramları şekil 6.6'da görüldüğü gibidir. -0,70 V'dan 1,0 V'a tarama yapıldığında beş adet sıyırılma piki gözlenmektedir(5-9 ile gösterilen). Şekil 6.5'te gösterilen dönüşümlü voltamogramlarla karşılaştırıldığında burada görülen (5), (6), kalaya; (8), (9) pikleri tellüre ve (7) piki bulk SnTe'ye ait sıyırılma pikleridir. (5)-(6) (kalay) ve (8)-(9) (tellür) piklerinin kulometrik analizi SnTe'ün steokiyometrik kaplandığını göstermektedir. Bu sonuç depozit edilen filmin SnTe olduğunu göstermektedir.

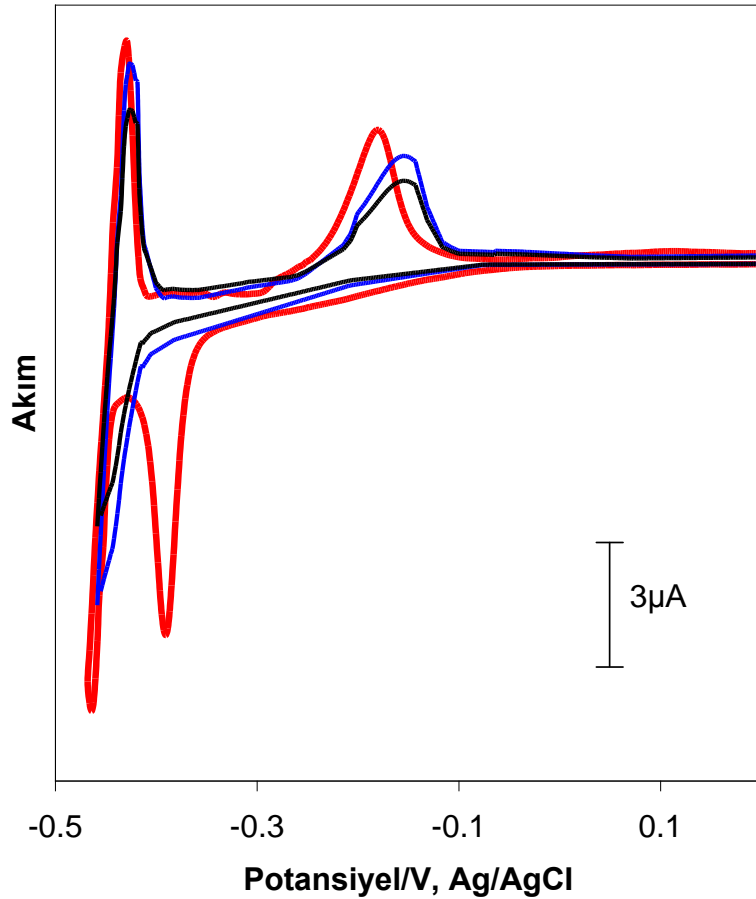


Şekil 6.6. Au(111) elektrotu üzerinde, 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 M HNO_3 çözeltisinden -0,50 V 'da, 5 dakika elektrodepozisyonla elde edilen SnTe filmlerinin anodik sıyırma voltamogramları .

6.1.6. Açık devre şartlarında kalay, tellür ve kalay Tellürün kararlılığı

Au(111) elektrot yüzeyinde depozit edilmiş Sn atomlarının açık devre şartlarındaki kararlılığını araştırmak için 0,2 M HNO_3 ve 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle bu çözeltiden çıplak Au (111) elektrotla dönüşümlü voltamogram alınmıştır. Bu dönüşümlü voltamogramla kıyaslamak için aynı çözeltiden - 0,50 V'ta, 3 dakika Sn atomları Au (111) elektrot yüzeyine depozit edilmiştir. Ardından elektrodun devre bağlantısı kesilerek çözeltiden çıkarılıp, deiyonize su ile yıkanarak, açık devre şartlarında sırasıyla; 3 ve 5 dakika bekletilmiştir. Ardından Au(111)-Sn elektrot 0,2 M HNO_3 ve 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiliye daldırılarak; -0,47 V ile 0,350 V arasında

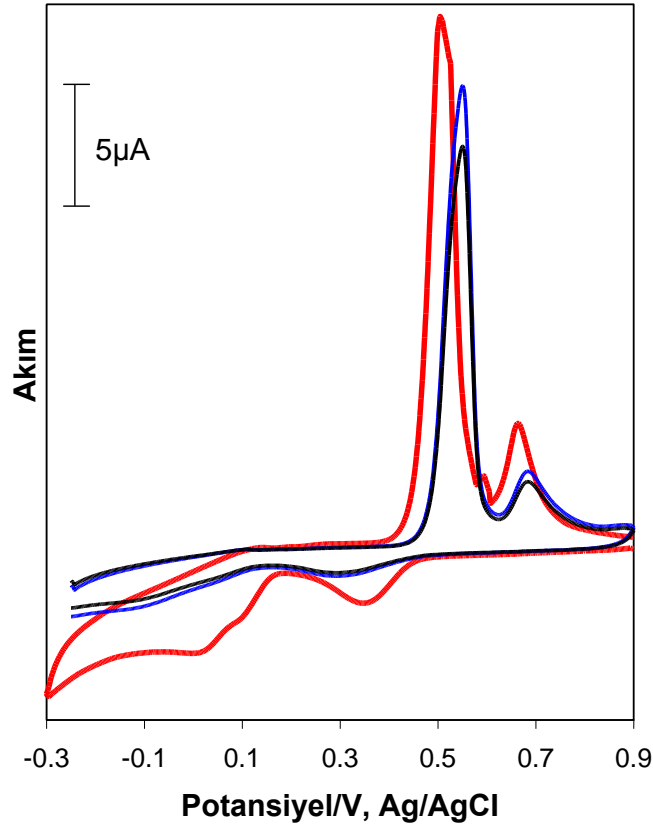
anodik sıyırma voltamogramı alınmıştır (Şekil 6.7). 5 dakika üzerinde de açık devre şartlarında bekletilip; aynı işlem gerçekleştirilmiş fakat anodik sıyırma piklerinde belirgin azalma gözlenmemiştir. Bu nedenle daha fazla voltamogram şekilde gösterilmemiştir. Bu sonuçlar Au (111)-Sn sisteminin açık devre şartlarında yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.



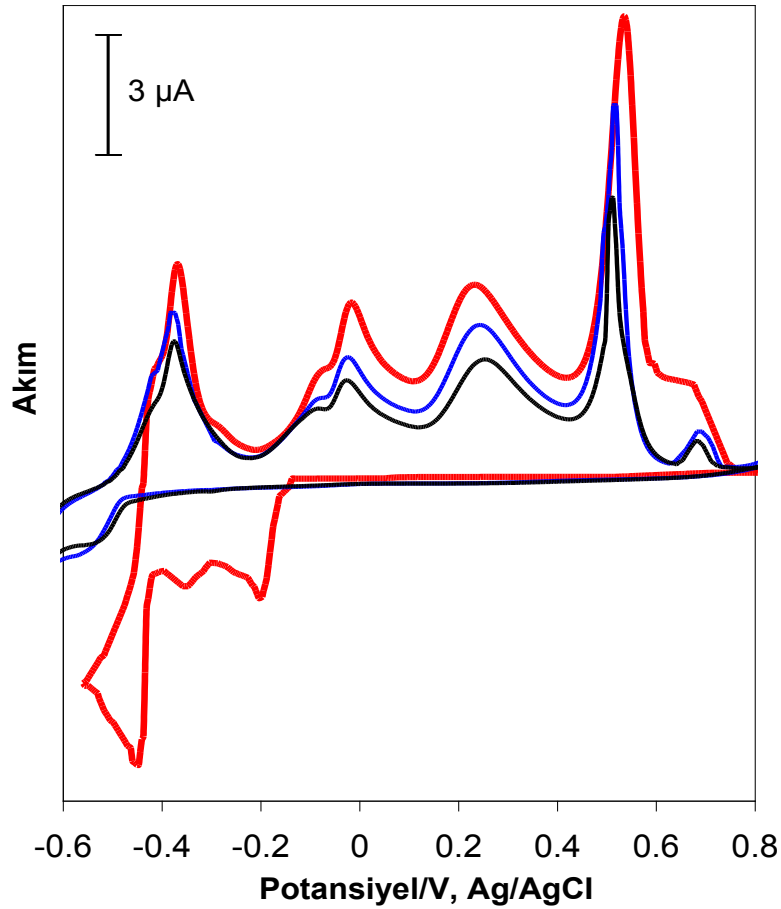
Şekil 6.7. Au(111) üzerinde Sn'nin açık devre şartlarındaki voltamogramları. Kırmızı dönüşümlü voltamogram 0,2 M HNO₃ ve 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O içeren 25 mM SnCl₂.2H₂O çözeltisinden çıplak Au(111) elektrot kullanılarak elde edilmiştir. Mavi ve siyah anodik sıyırma aynı çözelti kullanılarak; - 0,50 V'ta 3 dakika depozit edilip, sırayla 3 ve 5 dakika açık devre şartları sağlanıp, 0,2 M HNO₃ ve 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O içeren çözeltide -0,47 V ile 0,35 V arasında tarama ile gerçekleştirilmiştir.

Benzer şekilde tellürün de Au(111) elektrot yüzeyinde açık devre şartlarındaki kararlılığı araştırılmıştır. Bu amaçla pH ~1 olan 1 mM TeO₂ + 2,5 mM C₆H₅Na₃.2H₂O çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti sisteminden çıplak altın üzerinde dönüşümlü voltamogram alınmıştır (Şekil 6.8 kırmızı voltamogram). Aynı çözelti sisteminden -0,50 V ve 3 dakika süreyle Au(111) elektrot üzerine

elektrodepozisyonla Te biriktirilmiştir. Daha sonra Au(111) elektrotun devre bağlantısı kesilerek çözeltilerden çıkarılıp, deiyonize su ile yıkandıktan sonra açık devre şartlarında sırasıyla 3 ve 5 dakika bekletilmiştir. Ardından Au(111)- Te elektrodu 0,2 M HNO₃ + 2,5 mM C₆H₅Na₃.2H₂O çözeltisi içerisine daldırılarak; -0,25 V'tan 0,9 V'a anodik sıyırma voltamogramları alınmıştır (Şekil 6.8'de sırasıyla mavi ve siyah voltamogram). Açık devre şartlarında 5 dakikadan daha uzun sürelerde bekletildiğinde dahi anodik sıyırma piklerinde belirgin bir azalma olmadığından Şekil 6.8'deki voltamogramlarda gösterilmemiştir. Elde edilen voltamogramlar; Te atomlarının Au(111) elektrot yüzeyinde başka bir çözeltilere daldırıldığında da muhafaza edildiğini ispat etmektedir. Bu sonuçlar Au(111)-Te sisteminin açık devre şartlarında yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.8. Au(111) üzerinde Te'ün açık devre şartlarındaki voltamogramları. Kırmızı dönüşümlü voltamogram 0,2 M HNO₃ ve 2,5 mM C₆H₅Na₃.2H₂O içeren 1 mM TeO₂ çözeltisinden çıplak Au(111) elektrot kullanılarak elde edilmiştir. Mavi ve siyah anodik sıyırma aynı çözelti kullanılarak; - 0,50 V'ta 3 dakika depozit edilip, sırasıyla 3 ve 5 dakika açık devre şartları sağlanıp, 0,2 M HNO₃ ve 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O içeren çözeltide -0,25 V ile 0,90 V arasında tarama ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.9. Au(111) üzerinde SnTe'nin açık devre şartlarındaki voltamogramları. Kırmızı dönüşümlü 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 M HNO_3 çözeltisinden çıplak Au(111) elektrot kullanılarak elde edilmiştir. Mavi ve siyah anodik sıyırma aynı çözelti kullanılarak; - 0,50 V'ta 3 dakika depozit edilip, sırayla 3 ve 5 dakika açık devre şartları sağlanıp, 0,2 M HNO_3 ve 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltide -0,70 V ile 0,90 V arasında tarama ile gerçekleştirilmiştir.

Bu sonuçlara göre Sn ve Te atomları Au(111) elektrot üzerinde yeterlice kararlıdır. Dolayısıyla bu elementlerden sentezlenen SnTe bileşiğinin de Au(111) elektrot üzerinde kararlı olduğunu düşünebiliriz. Au(111) elektrot üzerinde SnTe bileşiğinin açık devre şartlarında kararlı olup olmadığını araştırmak için 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.2 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle bu çözelti sisteminden çıplak Au(111) elektrodu üzerinde dönüşümlü voltamogram alınmıştır (Şekil 6.9 kırmızı renkli voltamogram). Aynı çözelti sisteminden -0,50 V'ta 5 dakika süreyle Au(111) elektrot üzerinde elektrodepozisyonla SnTe sentezlenmiştir. Daha sonra Au(111) elektrodun bağlantısı kesilip, deiyonize su ile yıkanarak açık devre şartlarında sırayla 3 ve 5 dakika bekletilmiştir. Ardından Au(111)-SnTe elektrodu 0,2 M HNO_3 + 27 mM

$C_6H_5Na_3 \cdot 2H_2O$ çözeltisi içerisine daldırılarak; $-0,60$ V'tan $0,8$ V'a anodik sıyırma voltamogramları alınmıştır (Şekil 6.9'da sırayla mavi ve siyah voltamogram). Açık devre şartlarında 5 dakikadan daha uzun sürelerde bekletildiğinde de anodik sıyırma piklerinde belirgin bir azalma olmadığından Şekil 6.9'daki voltamogramlarda gösterilmemiştir. Elde edilen voltamogramlar; SnTe bileşiğinin Au(111) elektrot yüzeyinde başka bir çözeltiliye daldırıldığında da muhafaza edildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar Au(111)-SnTe sisteminin açık devre şartlarında yeterince kararlı olduğunu ifade etmektedir.

6.2. SnTe Filmlerinin Karakterizasyonu

Şekil 6.4'te verilen dönüşümlü voltamogramlardan yararlanılarak kodepozisyon potansiyeli belirlendi. Buna göre potansiyel her bir elementin opd bölgesine uygun $-0,50$ V'ta sabit tutularak; Sn ve Te içeren tek bir çözelti ortamından ince filmlerin Au(111) substratı üzerinde depozisyonu gerçekleştirildi. Elde edilen ince filmlerinin karakterizasyonu EDS, XRD ve SEM ile yapıldı.

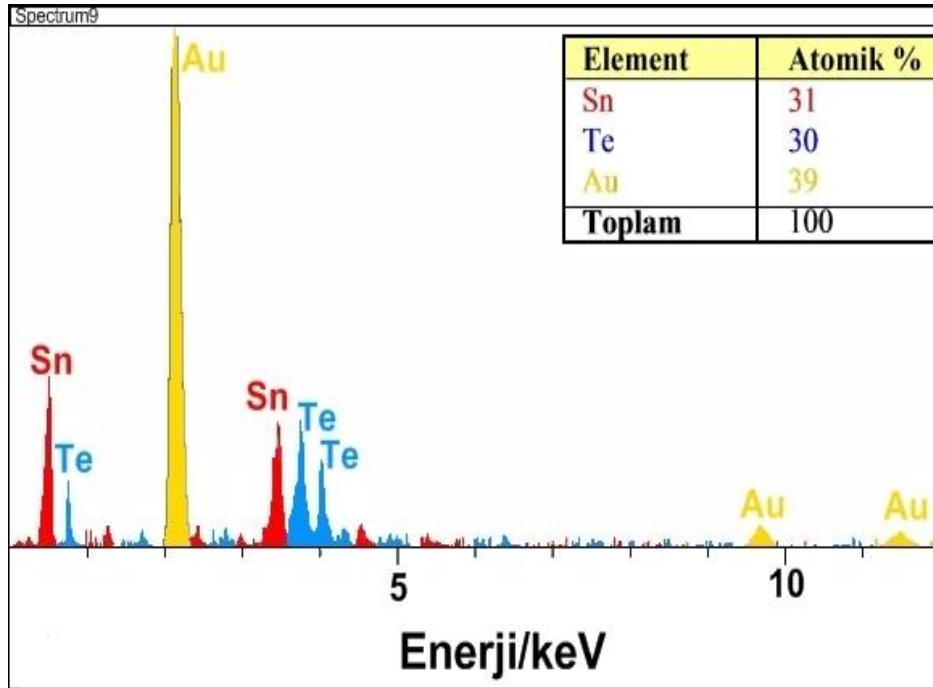
6.2.1. İnce filmlerin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonu

Elde edilen filmlerin kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla öncelikle EDS analizi yapıldı. Farklı konsantrasyonlardaki kalay ve tellür çözeltilerinden elde edilen çözeltiler ile farklı potansiyelerde elektrodepozisyonla filmler oluşturularak; kalay ve tellürün filmdeki atomik yüzdeleri belirlendi. Elde edilen filmin SnTe yapısında olabilmesi için; Sn ve Te oranlarının 1:1, yani yaklaşık %50 kalay, %50 tellür olması gerekmektedir. Farklı konsantrasyon ve farklı depozisyon potansiyellerinde oluşturulan SnTe filmlerine ait EDS sonuçlarını Tablo 6.1'de özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre steokiyometrik olarak 1:1 oranında SnTe elde etmek için; 25 mM $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $C_6H_5Na_3 \cdot 2H_2O$ + $0,2$ M HNO_3 çözelti bileşimi kullanılmalıdır. Tablo 6.1'de görüldüğü gibi çözelti 7'nin $-0,40$ V'tan $-0,54$ V'a kadar değişik depozisyon potansiyellerinde elde edilen filmlerin EDS sonuçlarına göre, depozisyon potansiyelinin negatif yönde artmasıyla atomik olarak kalayın yüzdesinin arttırmıştır. Bu bileşimdeki çözeltiliden $-0,50$ V potansiyelde depozisyon yapıldığında steokiyometrik olarak yarı iletken SnTe bileşiği elde edilebilmektedir.

Tablo 6.1. Farklı konsantrasyonlarda kalay ve tellür içeren çözeltilerin değişik potansiyel ve 3 saat elektrodepozisyon sonucu elde edilen filmlerin EDS sonuçları.

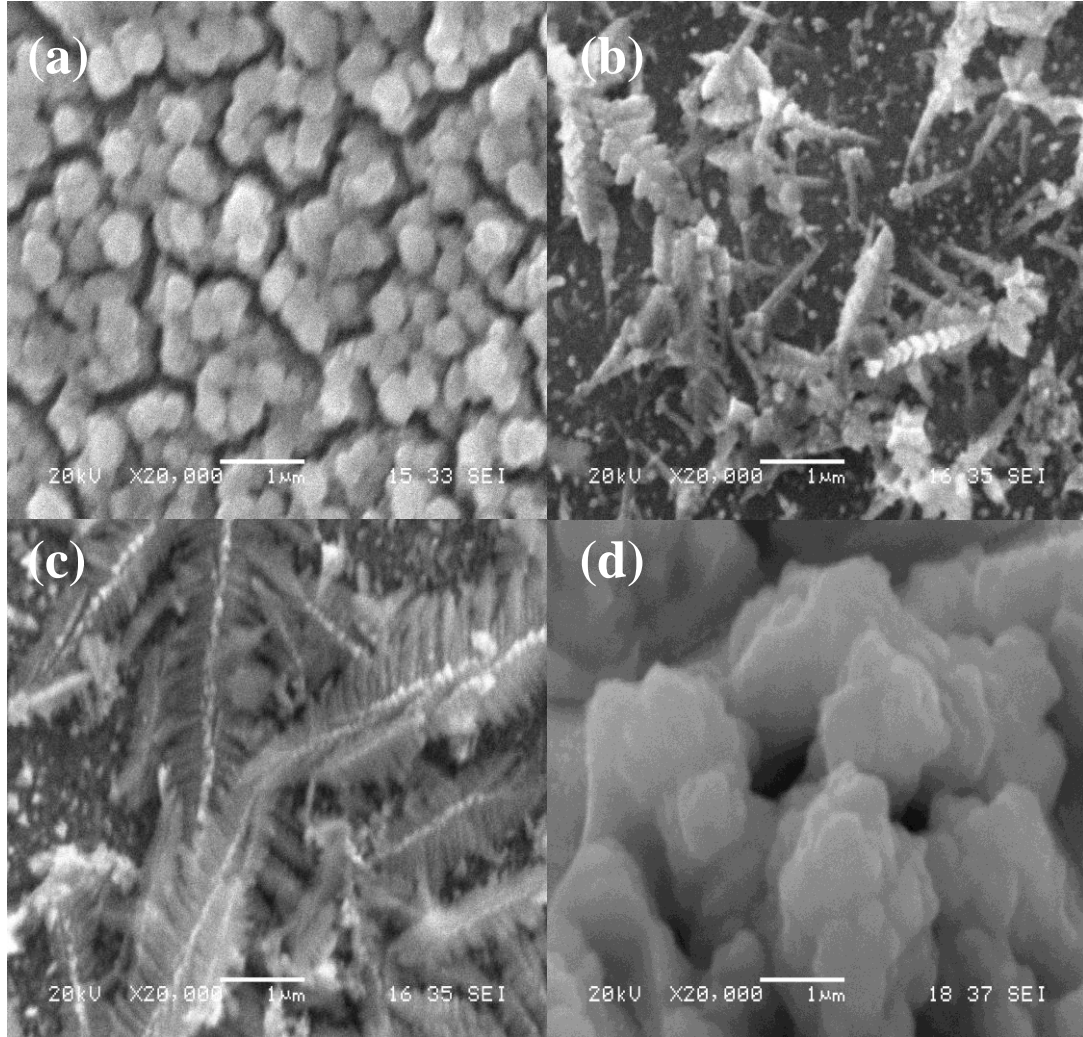
Çözelti Bileşimi (mM)*	Depozisyon		Atomik (%)		
	Sn	Te	Potansiyeli	Sn	Te
Çözelti 1	10	10	-0.40	2	98
Çözelti 2	10	8	-0.40	5	95
Çözelti 3	10	5	-0.40	10	90
Çözelti 4	10	1	-0.40	20	80
Çözelti 5	15	1	-0.40	25	75
Çözelti 6	20	1	-0.40	30	70
Çözelti 6	20	1	-0.45	35	65
Çözelti 6	20	1	-0.50	42	58
Çözelti 7	25	1	-0.40	39	61
Çözelti 7	25	1	-0.45	47	53
Çözelti 7	25	1	-0.50	51	49
Çözelti 7	25	1	-0.54	56	44
Çözelti 8	30	1	-0.50	61	39
Çözelti 9	40	1	-0.50	73	27
Çözelti 10	50	1	-0.50	85	15
Çözelti 11	75	1	-0.50	96	4

* Tüm çözeltiler yeterli miktarda sodyum sitrat içermektedir.
Çözeltilerin pH~1'dir.



Şekil 6.10. Eşit hacimde karıştırılan 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,2 M HNO_3 sisteminden 1 saat süreyle -0,50 V'ta depozit edilen SnTe filminin EDS spektrumu

-0,50 V, 1 saat depozit edilen SnTe ince filminin EDS spektrumu şekil 6.10'da verilmiştir. EDS spektrumunun kantitatif analizi Sn ve Te'ün yaklaşık 1:1 oranında yani steokiyometrik (%31 Sn, %30 Te ve %39 Au) olarak SnTe bileşiğinin meydana geldiğini göstermektedir. Bu analiz Au çıkarılarak değerlendirilirse; yaklaşık %51 Sn ve %49 Te bulunacaktır. Elektrodepozisyon potansiyeli -0,49 ile -0,52 V arasında steokiyometrik olarak SnTe filmleri sentezlenebilmektedir.

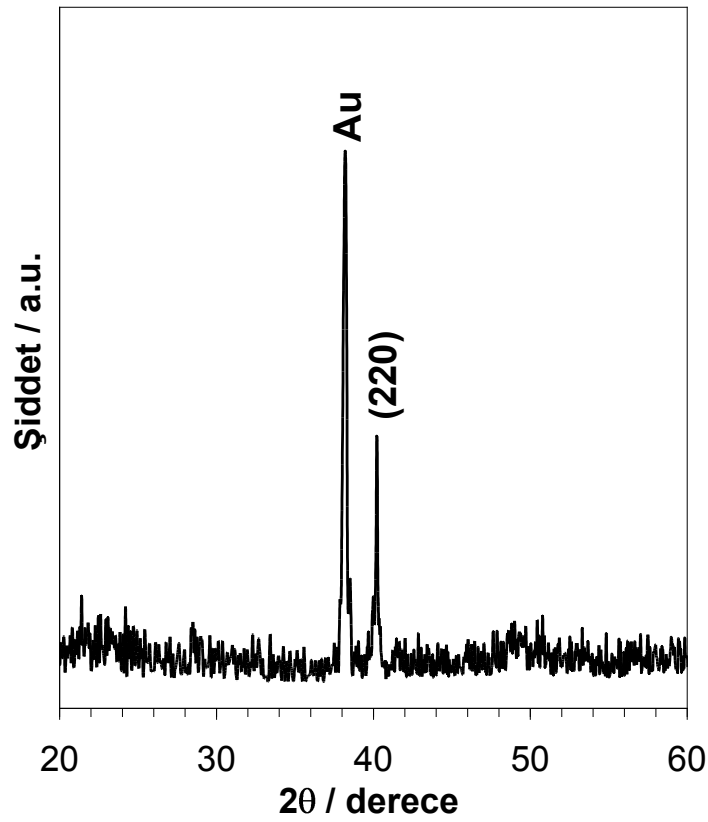


Şekil 6.11. Tablo 6.1'de verilen çözeltilere ait SEM görüntüleri. Tablo 6.1'deki çözeltilerden; (a) Çözelti 1, (b) Çözelti 6; -0,50 V'ta depozisyonla, (c) Çözelti 7; -0,50 V'ta depozisyonla (d) Çözelti 11'den depozisyonla elde edilen SEM görüntüleridir.

Tablo 6.1'de verilen bileşimdeki çözeltilerden elde edilen filmlerin EDS spektrumlarının yanında SEM görüntüleri de alınarak bu konsantrasyonlarda morfolojinin nasıl olduğu da incelenmiştir. Tablo 6.1'de verilen örneklerin bazılarının SEM görüntüleri şekil 6.11'de verilmiştir. Şekil 6.11'deki (a) görüntüsünde tellür oranca oldukça yüksektir. (b) ve (c) görüntülerinde yaklaşık

steokiyometrik oranlara yakın olduğu için, homojen şekilde dentrit yapıları görülmektedir. (b) görüntüsünde kalay oranı düşük olduğu için denrit yapıların sayısı az ve boyutu daha küçüktür. (d) görüntüsündeki numunede kalay oranının oldukça yüksek olduğu SEM görüntüsünde de görülmektedir.

25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 mM TeO_2 , 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,2 M HNO_3 çözelti sisteminden 3 saat süreyle -0,50 V'ta, Au(111) substratı üzerinde elektrodepozit edilen SnTe filmin XRD difraktogramı Şekil 6.12'de gösterilmektedir.

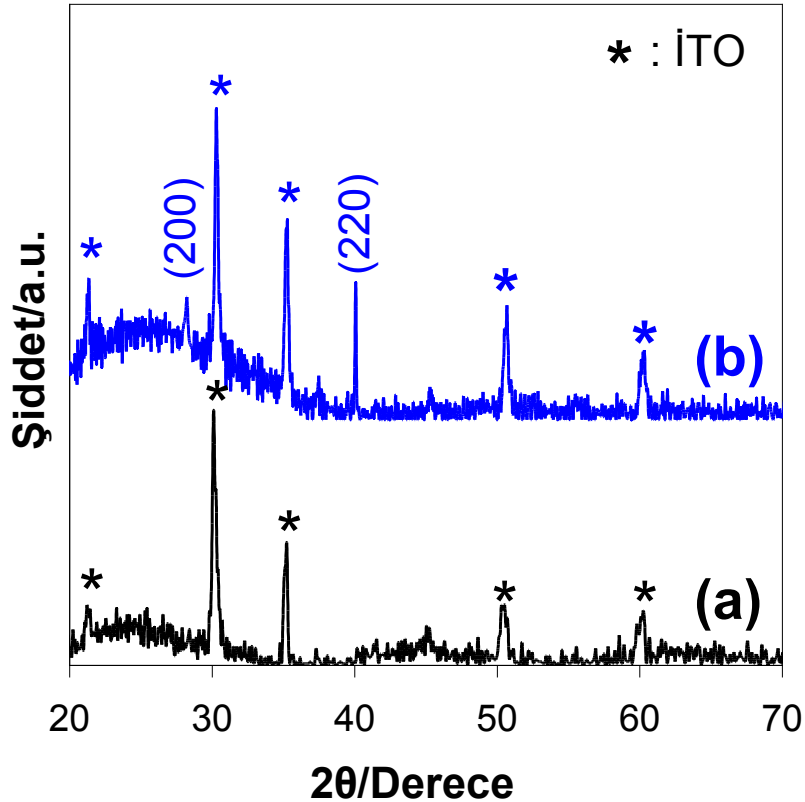


Şekil 6.12. 3 saat süreyle -0,50 V'ta Au(111) substratı üzerinde büyütülen SnTe filminin XRD difraktogramı

2θ açısı $38,18^\circ$ 'de gözlenen kırınım piki Au(111) substratına aittir. Diğer kırınım piki $2\theta=40,26^\circ$ 'deki kırınım piki kübik SnTe bileşiği olarak (JCPDS=46-1210) indekslenebilir. Sn ve Te'e ait kırınım pikleri görülmemiştir. Bu da yüksek saflıkta ve tek faz filmler oluştuğunu göstermektedir. Sentezlenen SnTe kristallerinin boyutu(D) Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir:

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (6.10)$$

Burada λ ; dalga boyu, β ; pik yarı yüksekliği, θ ; Bragg açısıdır. SnTe ince filmlerin kristal boyutu, XRD difraktogramındaki (220) pikine göre Scherrer eşitliği kullanılarak yaklaşık olarak 71 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.13. SnTe filminin farklı bir substrat üzerindeki XRD difraktogramı. a) Boş İTO substrat XRD difraktogramı, b) İTO substrat üzerinde büyütülen SnTe filminin XRD difraktogramı.

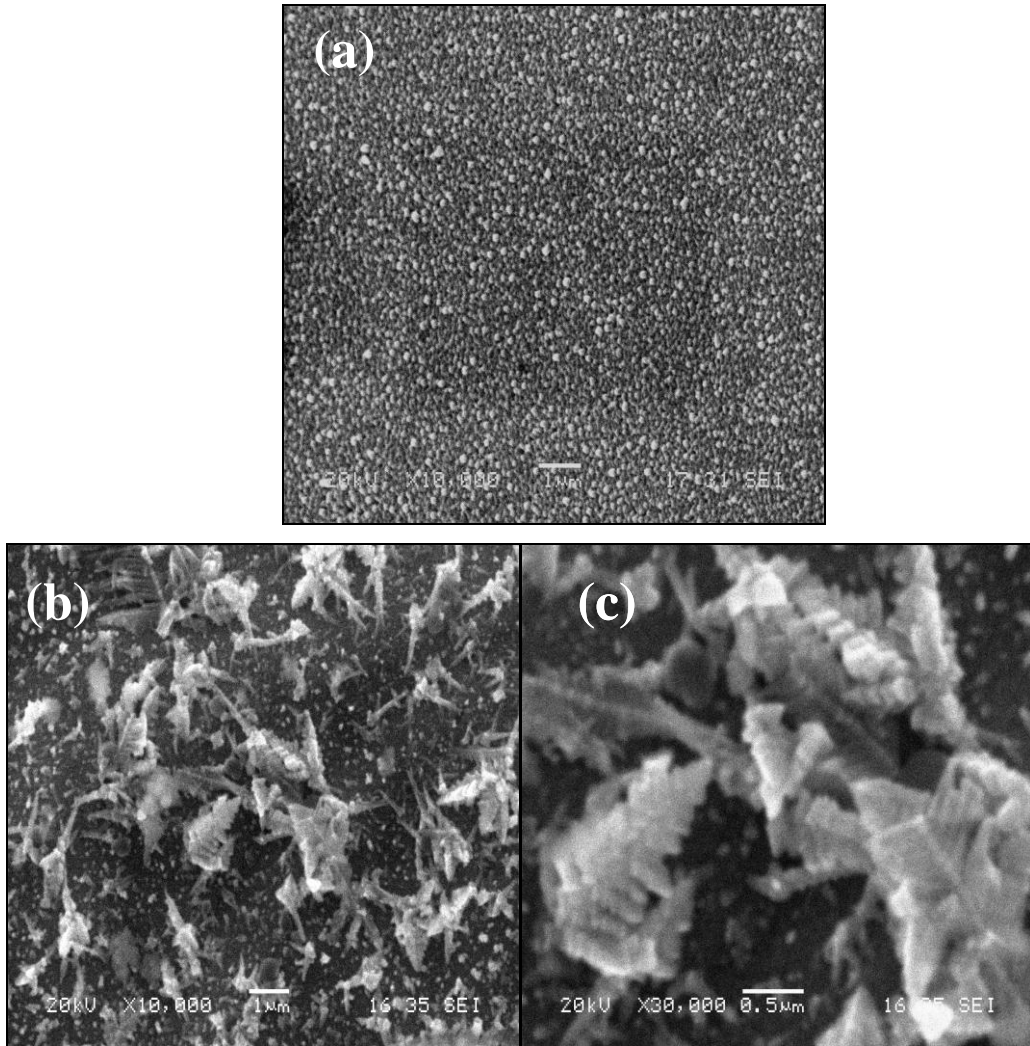
Daha önce Au(111) substrat üzerinde SnTe filmleri büyütülerek; XRD difraktogramında (220) yapısında kristallendiği ortaya konmuştur. Termoelektrik SnTe bileşiğinin farklı substratlar üzerinde benzer şekilde kristallenip kristallenmediğini kontrol etmek için transparan elektrot olan indiyum kalay oksit (İTO=İndium Tin Okside) elektrot kullanılmıştır. İTO elektrotlar cam alt katman üzerine indiyum kalay oksitin depozit edilmesiyle hazırlanmakta olup, ticari olarak satılmaktadır. XRD difraktogramında indiyum oksit de kırınım pikleri verdiği için öncelikle boş İTO substratın XRD difraktogramı alınmıştır (şekil 6.13.a). Daha sonra

25 mM SnCl₂.2H₂O, 1 mM TeO₂, 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O, 0,2 M HNO₃ çözelti sisteminden 3 saat süreyle İTO substratı üzerinde elektrodepozit edilen SnTe filmin XRD difraktogramı alınmıştır (şekil 6.13.b). Şekil 6.13.b'deki İTO üzerinde sentezlenen SnTe filmlerinin XRD difraktogramında iki adet kırınım piki görülmektedir. Bunlardan biri altın substrat üzerinde sentezlenen XRD difraktogramında da görülen (220) kırınım pikidir. İkinci kırınım piki de 46-1210 kart numarasına göre SnTe'ye ait (200) kırınım piki olarak indekslenmektedir. Bu da SnTe ince filmlerinin İTO substrat üzerinde altın substrata göre daha iyi kristallenebildiğini göstermektedir. Bu sonuca göre yarı iletken SnTe bileşiği Au(111) substrattan başka transparan elektrot olan İTO substrat üzerinde de adeziv olarak kristallenebilmektedir. Au(111) substrat üzerinde sentezlenen SnTe kristallerinin boyutu hesaplandığı gibi, İTO substrat üzerinde sentezlenen SnTe kristallerinin boyutu (220) ve (200) kırınım pikleri esas alınarak; 86 nm olarak hesaplanmıştır.

6.2.2. İnce filmlerin morfolojisi

Elde edilen ince filmlerin zaman ve potansiyel bağlı büyüme mekanizmalarını incelemek için SnTe ince filmlerinin SEM görüntüleri elde edilmiştir.

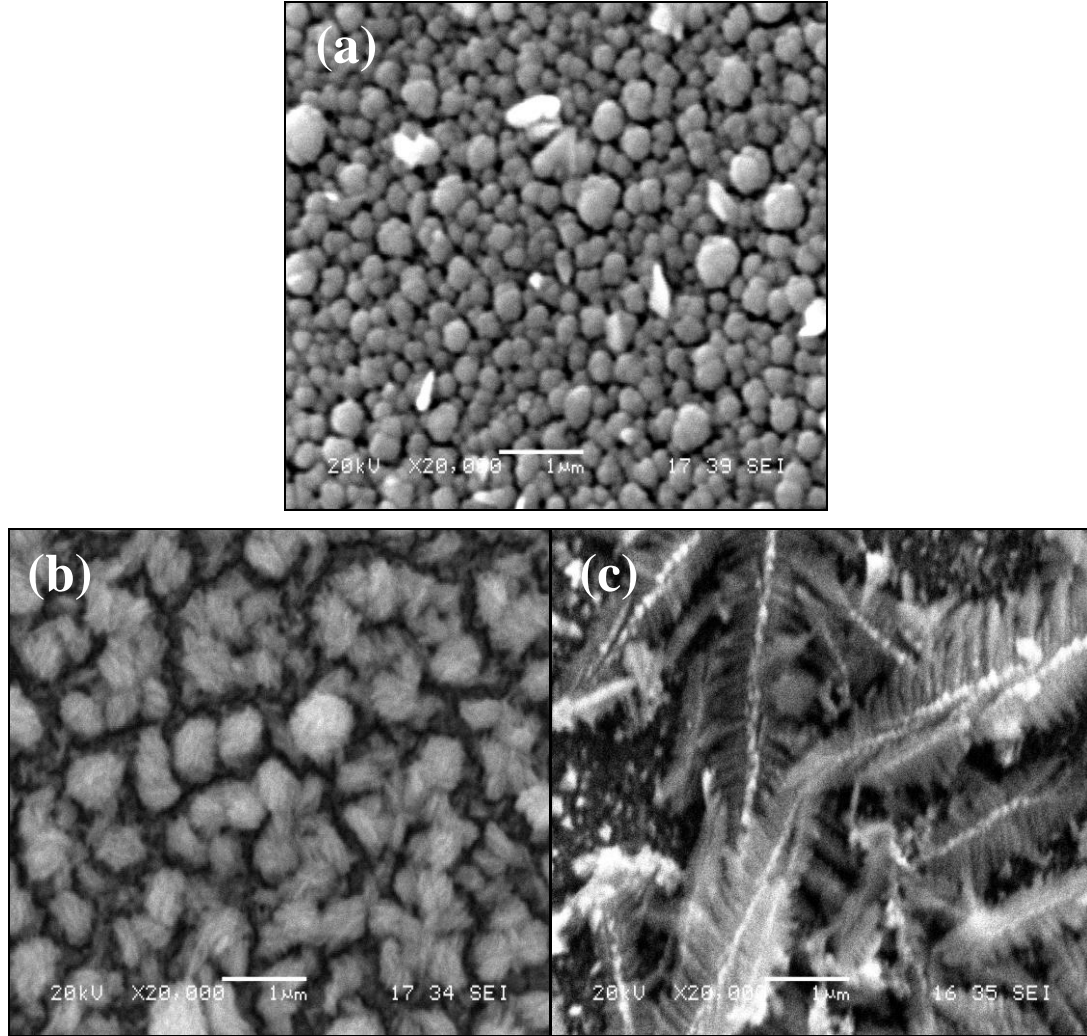
Zamana bağlı büyüme mekanizmasının incelemek için eşit hacimdeki 25 mM SnCl₂.2H₂O + 1 mM TeO₂ + 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O + 0,2 M HNO₃ çözeltilerinin karışımından oluşan depozisyon çözeltisi kullanılarak, -0,50 V potansiyelde, 0,5 saat ve 2 saat sürelerde elektrodepozisyon yapılarak hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile incelenmiştir (şekil 6.14). Böylece zaman bağlı büyüme mekanizması ortaya konmuştur. Şekil 6.14.a'da Au(111) yüzey üzerinde yaklaşık 60 nm boyutunda nanopartiküllerle tamamen kaplanmıştır. 2 saat depozisyon yapıldığında nanopartiküller üzerinde az sayıda dentrit şekle benzer yapılar oluşmuştur. Depozisyon süresi 2 saatin üzerine çıkarıldığında dentrit yapılar büyümektedir. Şekil 6.14.c'deki görüntü 6.14.b'de verilen görüntünün daha yakın görünümüdür. Dolayısıyla 6.14.c'de dentrit yapılar belirgin şekilde görülmektedir. Şekil 6.14.b ve c'deki dentrit yapıların gövde boyları yaklaşık 2 µm'dir.



Şekil 6.14. Eşit hacimde karıştırılan 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,2 M HNO_3 sisteminden -0,50 V potansiyel ve farklı sürelerde depozit edilen SnTe ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 0,5 saat, (b) 2 saat ve (c) 2 saat

Potansiyele bağlı büyüme mekanizmasını ortaya koymak amacıyla eşit hacimdeki 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,2 M HNO_3 çözeltilerinin karışımından oluşan depozisyon çözeltisi kullanılarak eşit sürelerde ve -0,40 V'tan -0,50 V'a kadar artan potansiyel aralıklarında elektrodepozisyonlar yapılarak hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile incelenmiştir. Şekil 6.15'de sırasıyla -0,40 V, -0,45 V ve -0,50 V potansiyellerde 3'şer saat süreyle elektrodepozisyonu yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Depozisyon potansiyeli $-0,40$ V'dan $-0,50$ V'a arttırıldığında partiküller küresel şekilden dentrit kristal yapıya doğru değişmektedir. Bu durum Şekil 6.15.'de görülmektedir. Bu da SnTe filmlerinin morfolojilerinin depozisyon potansiyeline bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.15. Eşit hacimde karıştırılan 25 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1 mM TeO_2 + 27 mM $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $0,2$ M HNO_3 sisteminden farklı depozisyon potansiyeli ve 3'er saat depozit edilen SnTe ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) $-0,40$ V, (b) $-0,45$ V ve (c) $-0,50$ V

Elektrot potansiyeli $-0,40$ V ile $-0,45$ arasında tutulduğunda küresel şekilde partiküller oluşur. Çünkü Sn(II) ve Te(IV) elektrot yüzeyine difüzyonla taşınarak elektrokimyasal olarak indirgenmektedir. Ancak Sn(II) ve Te(IV)'ün elektrot ara yüzünde indirgenme oranı görece yavaştır. Bu yavaşlık kütle taşınımı ile telafi edilir. Elektrot potansiyeli arttırıldığında Sn(II) ve Te(IV) iyonları daha hızlı indirgenirler. Sn(II) ve Te(IV) iyonlarının kütle taşınımı ile dentrit kristal morfoloji oluşmaktadır.

Benzer şekilde PbTe ve çinko filmlerdeki dentrit yapının oluşumunun potansiyele bağlı olduğu daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir [122, 123]. Dentritler uzun ana gövdeli küçük yapraklara benzer. Gövdenin uzunluğu yaklaşık 4 µm'dir. Bu dentritler şekil 6.14.c'de verilen denritlerden daha büyüktürler. SnTe dentritlerin bu boyutu Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan kristal boyutundan daha büyüktür. Bu sonuç dentritlerin küçük taneciklerin bir araya gelmesiyle oluştuğunu ortaya koymaktadır.

6.3. SnTe'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal depozisyon tekniği ile sentezlenen termoelektrik SnTe ince filmlerinin optiksel özelliklerini analiz etmek için FT-IR ölçümlerinden yararlanılmıştır. SnTe'ün absorpsiyon ölçümleri için pH ≤1 olan, 25 mM SnCl₂.2H₂O, 1 mM TeO₂, 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O içeren çözeltiden Au (111) substrat üzerine -0,50 V'ta elektrokimyasal olarak depozisyon yapıldı. Farklı sürelerde elde edilen depozitler için alınan absorpsiyon spektrumları şekil 6.16'de verilmiştir.

FT-IR absorpsiyon verilerinden Lambert kanunu kullanılarak; α hesaplanabilir:

$$2,303 A = \alpha \cdot d \quad (6.11)$$

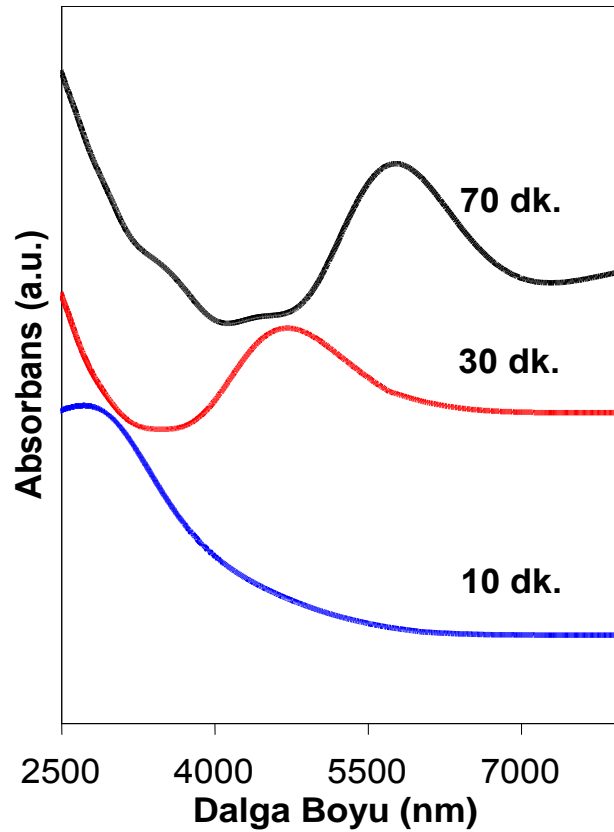
Burada A, absorpsiyon; α, absorpsiyon katsayısını; d, film kalınlığını ifade etmektedir. Buradaki film kalınlığı Faraday kanunundan bulunabilir:

$$d = \frac{QM}{\rho nFA} \quad (6.12)$$

Burada Q, elektriksel yük; M, SnTe molekül ağırlığı(246,31 g/mol); A, depozisyon alanı; ρ, SnTe'ün yoğunluğu (6,445 g/cm³); n, alınan-verilen elektron sayısı; F, faraday sabitidir. Hesaplanan film kalınlıkları tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo.6.2. -0,50 V'da, değişik zamanlarda depozit edilen SnTe ince filmlerin film kalınları

Depozisyon zamanı (dk.)	Film Kalınlığı (nm)
10	21
30	39
70	92



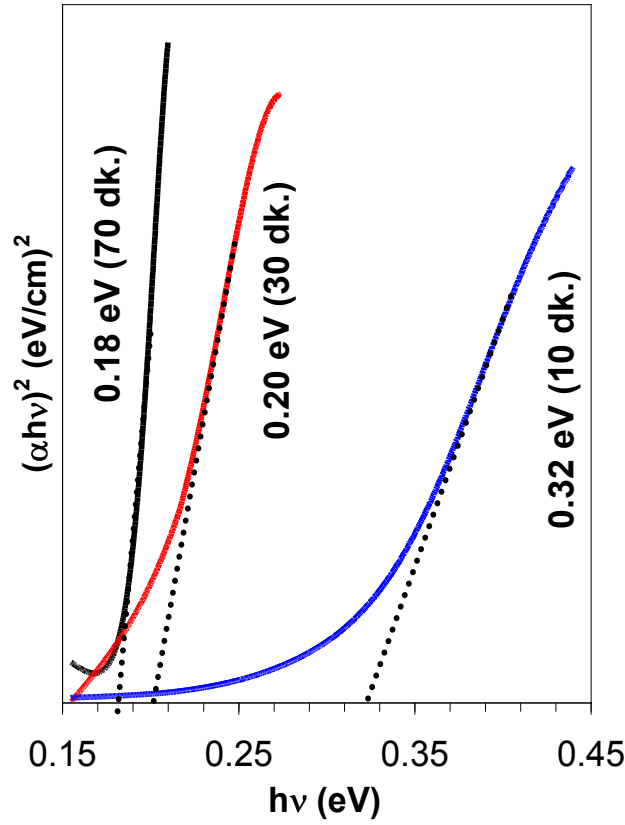
Şekil 6.16. Farklı depoizasyon zamanlarında Au(111) substratlar üzerinde depoizit edilen SnTe filmlerinin FT-IR spektrumları

Genel olarak bir filmin optiksel bant aralığı enerjisini hesaplamak için Tauc eşitliği kullanılmaktadır [124]. Geçiş ihtimalinin absorpsiyon bandının yakınında sabit olduğu varsayımı kullanılarak türetilen bu eşitlikte izinli geçiş için absorpsiyon katsayısı, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak tarif edilir:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6.13)$$

Burada $h\nu$, foton enerjisini; α , absorpsiyon katsayısını; E_g , bant aralığı enerjisini; h , Planck sabitini; ν , kullanılan ışığın frekansını ve A , etkin kütleyle ilişkili bir sabiti ifade etmektedir. $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilip absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak bant aralığı enerjisi belirlenebilmektedir. Absorpsiyon spektrumundaki lineer kısmın $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin sifıra eşit olduğu başka bir deyişle absorpsiyonun sifir olduğu doğrunun ekstrapolasyonu ile bulunan değer doğrudan bant aralığı enerjisini verir. Burada, α_1 absorpsiyonun minimum olduğu değere

karşılık gelir. Bant aralığı enerjisinin hesaplanmasında absorpsiyon katsayısı kullanılabilir gibi absorpsiyon değeri de kullanılabilir.



Şekil 6.17. SnTe'ün farklı depozisyon zamanları için $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye karşı grafiği

Yukarıdaki (6.13) eşitliği kullanılarak $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye karşı grafik edilmesiyle absorpsiyon bantlarının enerjisi eV cinsinden belirlendi (Şekil 6.17). 10 dakika ve 30 dakika süre ile depozit edilen SnTe filmlerinin bant enerjileri sırasıyla; 0,32 ve 0,20 eV olarak bulunmuştur. 70 dakika depozit edilen SnTe'ün bant enerjisi; bulk SnTe'ün bant enerjisi [125] gibi 0,18 eV olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi depozisyon süresi arttıkça bant enerjisi azalmaktadır. Çünkü SnTe filmlerinin kalınlığı depozisyon süresine bağlıdır. Bulk SnTe daha uzun depozisyon sürelerinde oluşmaktadır. Benzer etkiyi Kovalenko ve arkadaşları da bildirmiştir [50].

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan Au(111) substratı üzerinde termoelektrik SnTe ince filmlerinin elektrokimyasal kodepozisyonu ve çalışma koşulları araştırılmıştır. Yapılan çalışmada SnTe yarıiletken ince filmlerinin 25 mM SnCl₂.2H₂O, 1 mM TeO₂, 27 mM C₆H₅Na₃.2H₂O, 0.2 M HNO₃ çözeltileri kullanılarak; Sn ve Te'ün opd bölgesinde, elektrokimyasal kodepozisyon metodu uygulanarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Burada C₆H₅Na₃.2H₂O kalay ve tellürün çökmeden uzun süre çözelti ortamında kalmalarını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. HNO₃ çözelti pH'sını ~1 civarında tutmak için kullanılmıştır.

Kodepozisyon bölgesini belirlemek amacıyla öncelikle Sn ve Te çözeltilerinin tek tek dönüşümlü voltamogramları alınarak opd bölgesine ait potansiyel değerleri incelenmiştir. Sitratlı ortamda alınan Sn ve Te için opd bölgelerinin sitratsız ortamdaki voltamogramlardan farklı olmadığı görülmüştür. Belirlenen konsantrasyonlardaki çözeltilerden eşit hacimde karıştırılarak elde edilen sistemden ikili karışımın dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogram ile Sn ve Te'ün Au(111) substrat üzerine kaplanmasını sağlayacak opd potansiyellerine uygun kodepozisyon potansiyeli -0,50 V olarak belirlenmiştir. Aynı çözelti sisteminden belirlenen kodepozisyon potansiyeli olan -0,50 V'da Au(111) substrat üzerinde elektrodepozisyonla elde ince filmlerin anodik sıyırma voltamogramları alınarak; sentezlenen bileşiğin SnTe olup olmadığı kontrol edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda görülen anodik piklerin tamamının sıyırma voltamogramlarında da görülmesi elektrodepozisyonla elde edilen filmin SnTe yapısında olduğu göstermektedir. Bu sıyırma voltamogramlarındaki kalay ve tellür piklerinin kulometrik analizi SnTe bileşiğinin stoikiyometrik olarak depozit edildiğini göstermektedir. Sentezlenen SnTe bileşiğinin Au(111) substrat üzerinde kararlı olup olmadığını kontrol edilmiş, kalay, tellür ve kalay tellürün açık devre şartlarında yeterince kararlı olduğu belirlenmiştir.

Bu aşamadan sonra SnTe ince filmlerinin sentezine geçilmiş ve elektrot potansiyeli -0,50 V değerinde sabit tutularak ince filmlerin elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Yukarıda verilen konsantrasyonların belirlenmesi amacıyla farklı konsantrasyonlarda bir dizi çözelti hazırlanarak elektrodepozisyonla elde edilen filmlerin EDS analizleri yapılarak, stoikiyometrik SnTe filmlerinin oluşturulması için uygun kalay ve tellür konsantrasyonları belirlenmiştir. Yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda 3 saat elektrodepozit edilen filmlerin EDS ve XRD analizleri yapılarak ince filmlerin bileşimi ve kristal yapısı karakterize edilmiştir. Ayrıca XRD difraktogramından ve Scherrer eşitliğinden yararlanılarak elde edilen kristallerin partikül boyutu hesaplanmıştır. İTO substrat üzerinde alınan XRD difraktogramları yarı iletken SnTe bileşiğinin Au(111) substrattan başka substratlar üzerinde de adezif olarak kristallenebildiğini göstermiştir. -0,400 V, -0,450 V, -0,500 V potansiyellerde 3'er saat süreyle elektrodepozisyonu gerçekleştirilen filmlerin SEM görüntüleri alınmış ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda depozisyon potansiyeli arttırıldıkça morfolojik yapının küresel şekilden dentrit yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca -0,50 V potansiyelde 0,5 saat ve 2 saat sürelerle elektrodepozit edilen filmlerin zamana bağlı büyüme şekilleri de SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Elde edilen termoelektrik SnTe ince filmlerinin optiksel özelliklerini incelemek amacıyla FT-IR spektrumları alınıp; bu veriler ışığında Tauc eşitliğinden yararlanılarak filmlerin band enerjileri belirlenmiştir.

Sonuç olarak, termoelektrik SnTe ince filmleri $\text{pH} \leq 1$ olan, sitratlı ortamda Sn(II) ve Te(IV) içeren çözeltiden Sn ve Te'ün opd potansiyeline dayanan elektrokimyasal kodepozisyon metoduyla başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. XRD ve EDS verileri birlikte değerlendirildiğinde, elektrokimyasal kodepozisyon metodu ile SnTe filmlerinin üretildiği kanıtlanmıştır. EDS analizlerine göre elde edilen filmlerdeki kalay ve tellür bire bir stoikiyometriye sahiptir. XRD analizine göre 2θ açısı $40,26^\circ$ 'da gözlenen kırınım piki kübik(220) SnTe yapısının olduğunu kanıtlamaktadır. Bu kristallerin partikül boyutu 71 nm'dir. Ayrıca İTO üzerinde sentezlenen SnTe'ye ait iki adet kırınım pikinin((220) ve (200)) bulunması; SnTe yarı iletkeninin İTO substrat üzerinde altından daha iyi kristallendiğini göstermektedir. İTO üzerinde sentezlenen SnTe kristallerinin boyutu 86nm'dir. Bu da elde edilen filmlerin nanoyapıda olduğunu göstermektedir. Filmler polikristaldir ve tek fazlı yapı

sergilemektedir. SEM çalışmaları elektrodepozisyon potansiyelinin artmasıyla morfolojinin küresel yapıdan dentrit yapıya değiştiğini göstermektedir. Ayrıca SEM çalışmalarıyla depozisyon süresinin artmasıyla başlangıçta 40 nm boyutunda olan partiküllerin depozisyon süresinin artmasıyla; dentrit yapıya dönüştüğü ve bu dentrit yapıların gövde uzunluğunun 4 μm olması Scherrer eşitliği yardımıyla hesaplanan kristal boyutundan fazla olduğunu göstermektedir. Bu sonuç SnTe dentritlerinin küçük taneciklerin bir araya gelmesiyle oluştuğunu göstermektedir. SnTe filmlerinin optiksel özelliklerinin incelemesinde, filmlerin band enerjisinin, depozisyon süresinin azalmasıyla; maviye kaydığı bulunmuştur.

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; termoelektrik özelliğe sahip SnTe filmlerinin ZT değer katsayısını arttırmak için yapılması gerekenler araştırılarak; bu alanda daha verimli kullanımı sağlanabilir. SnTe bileşiği ile kombine edilecek başka bileşikler araştırılarak; termoelektrik alanda daha verimli bileşikler elde edilebilir. Örneğin PbSnTe gibi. Bu bileşiklerin de daha kolay ve ekonomik olan elektrokimyasal depozisyon tekniği ile sentezi incelenebilir. Proses parametreleri yani substrat, konsantrasyon, potansiyel vb. değişimine bağlı olarak malzemedeki tane-boyut dağılımı incelenebilir. Ayrıca morfolojik olarak potansiyele bağlı meydana gelen de dentrit yapının termoelektrik özellik üzerine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] LI, G. R., ZHENG, F. L., TONG, Y. X., Controllable synthesis of Bi_2Te_3 intermetallic compounds with hierarchical nanostructures via electrochemical deposition route, *Cryst. Growth Des.*, 8, 1226, 2008.
- [2] Basic Principles of Thermoelectric Materials (2007). In Ferrotec Corporation, Retrieved July 25, 2007, <http://www.ferrotec.com/tecnology/thermoelectric/therma/Ref02.php>
- [3] CHUNG, M., MĪSKOVSKY, N. M., CUTLER, P. H., KUMAR, N., PATEL, V., Theoretical analysis of field emission enhanced semiconductor thermoelectric cooler, *Solid-State Electronics*, 47: 745-1751, 2003.
- [4] 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.
- [5] DRESSELHAUS, M. S., CHEN, G., TANG, M. Y., YANG, R., LEE, H., WANG, D., REN, Z., FLEURIAL, J.-P., GOPNA, P., New directions for low-dimensional thermoelectric materials, *Adv. Matter.* 19, 1043-1053, 2007.
- [6] LANDOLT-BORNSTEIN, Numerical data and functional relationships in science and technology , Springer-Verlag ,Berlin, Vol.17, 1983.
- [7] NĪASARĪ, M. S, BAZARGANĪPOUR, M., DAVAR, F., SADRĪ, M., FAZL, A. A., Simple Routes to Synthesis and Characterization of Nanosized Tin Telluride Compounds, *Applied Surface Science*, 257-3, 781-785, 2010.
- [8] BOYER, A., CISSE, E., Properties of thin film thermoelectric materials: application to sensors using the Seebeck effect, *Mater. Sci. Eng., B* 13, 103, 1992.
- [9] HEINRICH, A., GRIESSMANN, H., BEHR, G., IVANENKO, K., SCHUMANN, J., VINZELBERG, H., Thermoelectric properties of β - FeSi_2 single crystals and polycrystalline β - FeSi_{2+x} thin films, *Thin Solid Films*, 381, 287-295, 2001.

- [10] PANSON, A. J., Electrolytic preparation of tellurides, *Inorg. Chem.* 3, 940, 1964.
- [11] BOUDJOUK, P., REMINTON, M. P., DEAN, J. R., GERIER, G., TREBOLD, W., BRAYN, R., $(\text{Bn}_2\text{SnTe})_3$ Synthesis and structural characterization of an organometallic single-source precursor to phase-pure, polycrystalline SnTe, *organometallics*, 18, 4534-4537, 1999.
- [12] ZHANG, W., CHENG, Y., HU, J. Q., ZHANG, J., YU, W., YANG, L., QIAN, Y., Low temperature synthesis of ultrafine SnTe powder in ethanol solvent, *Chem Letter*, 29(5), 446, 2000.
- [13] CHANGHAU, A., TANG, K., HAI, B., SHEN, G., WANG, C., QIAN, Y., Solution-phase synthesis of monodispersed SnTe nanocrystallites at room temperature, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 181-186, 2003.
- [14] DİKMEN, E., Termoelektrik soğutucuların çalışma kriterlerine etki eden faktörlerin ve endüstrideki kullanım alanlarının tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2002.
- [15] İŞÇİ, Ç., Termoelektrik sensörler, *Jornal of Yaşar University*, 2(8), 863-873, 2007.
- [16] RIFFAT, S. M., MA, X., Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Appl. Thermal Eng.*, 23, 913-935, 2003.
- [17] 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, 745-1751, 2003.
- [18] ZHAO, X. B., JI, X. H., ZHANG Y. H., ZHU T. J., TU, J. P., ZHANG X. B., Bismuth telluride nanotubes and effect on thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites, *Appl. Phys. Letter.*, 86, 062111, 2005.
- [19] LI, L., YANG, Y. W., HUANG, X. H., LI, G. H., ANG, R., ZHANG, L. D., Fabrication and electronic transport properties on Bi nanotubes arrays *Appl. Phys. Letter.*, 88, 103119, 2006.
- [20] ÇENGEL, Y., BOLES, M. A., Mühendislik yaklaşımıyla termodinamik, *Literatür Yayıncılık*, 525-555, 2000.
- [21] SEEBECK, T. J., Magnetic polarization of metals and minerals, *Abhandlugan der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265, 1823.

- [22] THOMSON, W., On a mechanical theory of thermoelectric currents, Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 91, 1851.
- [23] ITENKİRCH, E., Electrothermische kalteerzeugung und reversible elektrische heizung, Physikalische Zeitschrift, 12, 920, 1911.
- [24] IOFFE, A. F., Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, infosearch, 5-10, London, 1957.
- [25] ZEREN, A., Elektrokimya, Birsen Yayınevi, 26-29, İstanbul, 1999.
- [26] MORTİMER, C. E., Modern Üniversite Kimyası, Çağlayan Kitabevi., 1997.
- [27] FOX, M., Optical Properties of Solids, Oxford University Press, Newyork, 305, 2001.
- [28] ARENAZ, P., Characterization of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and p-Type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ternary like semiconductors fabricated by shock-wave (explosive) consolidation , Vianett Berenice Munoz Estrada, 2007.
- [29] BİLGİN V., ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi , Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskisehir, 165, 2003.
- [30] YANG C. C., JİANG Q., Size effect on the bandgap of II–VI semiconductor nanocrystals, Materials Science and Engineering B, 131, 191–194, 2006.
- [31] BRUS, L. E., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, J. Phys. Chem., 90, 255, 1986.
- [32] COHEN, M. L., CHOU, M. Y. AND KNİGHT, W. D., Physics of metal clusters, J. Phys. Chem., 91, 3141, 1987.
- [33] ALIVISATOS, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, Science, 271, 933, 1996.
- [34] 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.
- [35] BULUT, H., Termoelektrik soğutma sistemleri, Soğutma Dünyası, 31, 9-16, 2005.
- [36] YAVUZ A. H., AHISKA, R., HAKİM M., Bulanık mantık kontrollü termoelektrik beyin soğutucusu, ELECO'2006, Elektrik–Elektronik–Bilgisayar Mühendisliği sempozyumu, B8-07, Bursa, 2006.

- [37] RIFFAT, S. M., MA, X., Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Appl. Thermal Eng.*, 23, 913-935, 2003.
- [38] MAHAN, G. D., Thermoionic refrigeration, *Solid State Physic*, 51, 81, 1998.
- [39] PRIETO, A. L., Electrodeposition of nanostructured thermoelectric materials, Doctor of philosophy in chemistry, University of California, 2001.
- [40] VENKATASUBRAMANIAN, R., SIIVOLA, E., COLPITTS, T., O'QUINN, B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, 413, 597-602, 2001.
- [41] DUGHAISH, Z. H., Lead telluride as thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Physica B*, 322, 205-223, 2002.
- [42] XIAO, F., Electrodeposition of nanoengineered thermoelectric materials, Doktora tezi, University of California Riverside, Chemical and Environmental Engineering, 2007.
- [43] SALES, B. C., MANDRUS, D., KEPPE, V., THOMPSON, J. R., Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses, *Physical review B*, 56(23), 15081, 1997.
- [44] DRESSELHAUSE, M. S., LIN Y. M., DRESSELHAUSE G., IEEE 18th International Conference on Thermoelectrics, 92-99, 1999.
- [45] CAYLOR, J.C., COONLEY, K., STUART, J., COLPITTS, T., VENKATASUBRAMANIAN, R., Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity, *Applied Physics Letters*, 87(2), 023105, 2005.
- [46] XIAO, F., Electrodeposition of nanoengineered thermoelectric materials, Doctor of philosophy in chemical and environmental engineering, University of California, Riverside, December 2007.
- [47] HEREMANS, J., THRUSH, C. M., DRESSELHAUSE, M. S., Bismuth nanowire arrays: synthesis and galvanomagnetic properties, *Physics Review B*, 61(4), 2921, 2000.
- [48] LIN, Y. M., DRESSELHAUSE, M. S., Thermoelectric properties of superlattice nanowires, *Physics Review B*, 68(7), 075304-1 to 075304-14, 2003.
- [49] GUDIKSEN, M. S., LAUHON, L. J., WANG, J., SMITH, D. C., LIBER C. M., Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics, *Nature*, 417(6872), 617, 2002.

- [50] KOVALENKO, V. M., HEİSS, W., SHEVCHEKO, E. V., LEE, H. S., ALİVİSATOS, A. P., TALAPİN, D. V., SnTe nanocrystals: A new example of narrow-gap semiconductor quantum dots, *Journal American Chemical Society*, 129, 11354-11355, 2007.
- [51] SCHLECHT, S., BUDDE, M., KIENLE, L., Nanocrystalline tin as a preparative toll: Synthesis of unprotected nanoparticles of SnTe and SnSe and a new route to (PhSe)₄Sn, *Inorganic Chemistry*, 41, 6001-6005, 2002.
- [52] PETRUCCI, R. H, HARWOOD, W. S., HERRİNG, F. G., Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 2, Çeviri: AKSOY, S., UYAR, T., Palme Yayıncılık, 872-949, Ankara, 2002.
- [53] LIDE, DAVID R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 87 ed., FL: CRC Press, 4-90, Boca Raton, 1998.
- [54] FREİK, D. M., GALUSHCHAK, M. O., IVANSH, I. M., SHPERUN, Y. M., ZAPUKHLYAK, R. I., PYTS, M. V., Thermoelectric properties of solid solutions based on tin telluride, *Semiconductor Physic, Quantum Elec.& Optoelectronic*, 3(3), 287-290, 2000.
- [55] ROGACHEVA, E. I, GRİGOROV, S. N, NASHCHEKİNA, O. N., TAVRİNA, T. V., LYUBCHENKO, S. G., SİPATOV, YU, A., VOLOBUEV, V. V., FEDOROV, A. G., DRESSELHAUS, M. S., Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures, *Thin solid films*, 493, 41-48, 2005.
- [56] Mattox, M., Donald M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control.* Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1998.
- [57] NOZIK A. J., MICIC O. I., Colloidal quantum dots III-V semiconductors, *MRS Bull*, 23, 24-30, 1998.
- [58] SPEE C. I. M. A., Mackkor, A., *Science and Technology of Thin Film Superconductors*, in: R.D. McConnel, Wolf (Eds.), Plenum, 281, New York, 1989.
- [59] LI, C., YAMAI, I., MURASE, Y., KATO, E., Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1479-1480, 1989.
- [60] JANG, H. D., HWANG, D. W., KİM, D. P., KİM, H. C., LEE, B. Y., JEONG, I. B., Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, *Mater. Res. Bull.*, 39, 63-70, 2004.
- [61] NIELSEN, A. E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, London, 1964.

- [62] WALTON, A. G., *The Formation and Properties of Precipitates*, Robert Krieger Publishing Company, Huntington, 1979.
- [63] 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.
- [64] AHONEN, M., PESSA, M., SUNTLA, T., A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method, *Thin Solid Films*, 65, 301, 1980.
- [65] 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.
- [66] REETZ, M. T.; HELBIG, W., Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7401-7402, 1994.
- [67] 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, Weinheim, Germany, 2001.
- [68] ILYA, S. C., DAHMEN, K. H., Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)tin (IV) chalcogenides as possible precursors for the metal organic chemical vapor deposition of tin(II) selenide and tin(II) telluride films, *Chem. Matter.*, 10, 3467-3470, 1998.
- [69] BOUDJOUK, P., REMINGTON, P. M., GRIER, D. G., TRIEBOLD, W., JARABEK, B. R., 2,2,4,4,6,6-Hexabenzylcyclotristannatellurane synthesis and structural characterization of an organometallic single-source precursor to phase-pure polycrystalline SnTe, *Organometalics*, 18, 4534-4537, 1999.
- [70] AN, C., TANG, K., HAI, B., SHEN, G., WANG, C., QIAN, Y., Solution-phase synthesis of monodispersed SnTe nanocrystallites at room temperature, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 181-184, 2003.
- [71] ROGACHEVA, E. I., NASHCHEKINA, O. N., TAVRINA, T. V., VEKHOV, YE. O., SIPATOV, A. YU., DRESSELHAUSE, M. S., Non-stoichiometry in SnTe thin films and temperature instabilities of thermoelectric properties, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6, 497-501, 2003.
- [72] ROGACHEVA, E. I., NASHCHEKINA, O. N., VEKHOV, YE. O., DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUSE, G., Oscillations in thickness dependences of the room-temperature seebeck coefficient in SnTe thin films, *Thin Solid Films*, 484, 433-437, 2005.

- [73] ROGACHEVA, E. I., GRIGOROV, S. N., NASHCHEKINA, O. N., TAVRINA, T. V., LYUBCHENKO, S. G., SIPATOV, A. YU., VOLOBUEV, V. V., FEDOROV, A. G.; DRESSELHAUS, M. S., Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures, *Thin Solid Films*, 493, 41-48, 2005.
- [74] SALAVATI-NIASARI, M., BAZARGANIPOUR, M., DAVAR, F., SADRI, M., FAZL, A. A., Simple routes to synthesis and characterization of nanosized tin telluride compounds, *Applied Surface Science*, 257-3, 781-785, 2010.
- [75] Natl. Bur. Stand.; PDF-2 File No. 8-487; International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA.
- [76] Brebrick, R. F., PDF-2 File No. 25-0465, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA.
- [77] SCHEER, M., MCCARTHY, G. J.; SEIDLER, D.; BOUDJOUK, P.; PDF-2 File No. 46-1210; International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA.
- [78] BIS R. F., DIXON, J. R., Applicability of Vegard's law to the $Pb_xSn_{1-x}Te$ alloy system, *J. Appl. Phys.*, 40, 1918, 1969.
- [79] BREBRICK, R. F., Composition stability limits for the rocksalt-structure phase $(Pb_{1-y}Sn_y)_{1-x}Te_x$ from lattice parameter measurements, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 551, 1971.
- [80] ERDİK, E., SARIKAYA, Y., Temel Üniversite Kimyası, 15.Baskı, Gazi Kitabevi, 643, Ankara, 2002.
- [81] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., Elektroanalitik Kimya, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ, Bilim Yayıncılık, 563-673, Ankara, 1998.
- [82] WANG, J., Analytical Electrochemistry, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [83] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, 4.Baskı, 558, Ankara, 2003.
- [84] 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, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

- [85] ERDOĞAN, İ. Y., İkili ve Üçlü Bileşik Yarıiletken Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Bi₂Se₃ ve (BixSb1x)₂Te₃ Nanofilmlerinin Upd Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2009.
- [86] WEINBERG, N. L., Simplified construction of electrochemical cells, *J. Chem. Educ.*, 49, 120, 1972.
- [87] CLAVIER, J., FAURE, R., GUINET, G., DURAND, R., Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. Electroanal. Chem.*, 107, 205, 1980.
- [88] RILEY, T., TOMLINSON, C., Principles of Electroanalytical Methods, in: A. M. JAMES, (Ed.), Wiley, London, 1987.
- [89] WANG, J., Analytical Electrochemistry, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [90] KARDAŞ, G., Elektrokimyasal Metotlar. Ders Notu . ÇÜ, Balcalı- Adana, 2004.
- [91] IZUTSU, K., Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, Wiley, 143-161, Weinheim, 2002.
- [92] HARRISON, J. A., THIRSK, H. R., Electroanalytical Chemistry, in: A. J. Bard, (Ed.), Marcel Dekker, 5, 67, New York, 1977.
- [93] KOLB, D. M., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, in: H. GERISCHER, C. W. TOBIAS, (Eds.), Wiley, 125, New York, 1978.
- [94] 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.
- [95] GOBRECHT, H., LIESS, H. D., TAUSEND, A., Electrochemische abscheidung von metallseleniden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 930, 1963.
- [96] HODES, G., MANASSEN, J., CAHEN, D., Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes, *Nature*, 261, 403, 1976.
- [97] 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.

- [98] LOKHANDE, C.D., Pulse plated electrodeposition of CuInSe_2 films, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1727, 1987.
- [99] 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.
- [100] KÖSE, H., BİÇER, M., TÜTÜNOĞLU, Ç., AYDIN, A.O., ŞİŞMAN, İ., The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method, *Electrochimica Acta*, 54, 1680-1686, 2009.
- [101] BİÇER, M., KÖSE, H., ŞİŞMAN, İ., Selective electrodeposition and growth mechanism of thermoelectric bismuth-based binary and ternary thin films, *J. Phys. Chem. C*, 114, 8256–8263, 2010.
- [102] BİÇER, M., ŞİŞMAN, İ., Structural, morphological and optical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ thin films grown by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1538–1543, 2011.
- [103] 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 (6), 2670-2674, 2007.
- [104] BİÇER, M., AYDIN, A.O., ŞİŞMAN, İ., Electrochemical synthesis of CdS nanowires by underpotential deposition in anodic alumina membrane templates, *Electrochimica Acta*, 55, 3749–3755, 2010.
- [105] BİÇER, M., ŞİŞMAN, İ., Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films, *Applied Surface Science*, 257, 2944–2949, 2011.
- [106] ŞİŞMAN, İ., DEMİR, Ü., Electrochemical growth and characterization of size-quantized CdTe thin films grown by underpotential deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(2), 222-227, 2011.
- [107] MORRISON, G. H., Trace Analysis Physical Methods, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1965.
- [108] WINEFORDNER, J. D., Modern Techniques in Electroanalysis, A wiley Interscience Publication, New York, Singapore, Toronto, 1996.
- [109] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., Atomik X-Işını Spektrometri, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ, Bilim Yayıncılık, 272-299, Ankara, 1998.

- [110] FLEGLER, S.L., HECKMAN, J.W., KLOMPARENS, K.L., Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction, Oxford Univ. Press (1), England, 1993.
- [111] HAMELIN, A., MARTINS, A. M., Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces, Part 2. Behaviour of high-index faces, *J. Electroanal.Chem.*, 407(1), 13-21, 1996.
- [112] HANZU, I., DJENIZIAN, T., ORTIZ, G.F., KNAUTH, P., Mechanistic Study of Sn Electrodeposition on TiO₂ Nanotube Layers: Thermodynamics, Kinetics, Nucleation, and Growth Modes, *J. Phys. Chem. C*, 113, 20568–20575, 2009.
- [113] HAN, C.F., LIU, Q., IVEY, D.G., Kinetics of Sn electrodeposition from Sn(II)-citrate solutions, *Electrochim. Acta*, 53, 8332-8340, 2008.
- [114] MAO, B.W, TANG, J., RANDLER, R., Clustering and Anisotrop in monolayer formation under potential control: Sn on Au(111), *Langmuir* 18, 5329, 2002.
- [115] QIAO, Z., SHANG, W., WANG, C., Fabrication of Sn–Se compounds on a gold electrode by electrochemical atomic layer epitaxy, *J. Electroanal. Chem.*, 576, 171-175, 2005.
- [116] 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.
- [117] SORENSON, T. A., VARAZO, K., SUGGS, D. W., STICKNEY, J. L., Formation of and phase transitions in electrodeposited tellurium atomic layers on Au(111), *Surf. Sci.*, 470(3), 197, 2001.
- [118] NEBESAR, B., Spektrophometric determination of copper in tellurium and related thermoelectric compounds of the bismuth telluride type with 2,9 dimethyl-1,10-phenanthroline, *Analytical Chemistry*, 36, 1961-1964, 1964.
- [119] PANICKER, M. P. R., KNASTER, M., KRÖGER, F. A., Cathodic deposition of CdTe from aqueous electrolytes. *J. Electrochem.Soc.*, 125, 566, 1978.
- [120] SELLA, C., BONCORPS P., VEDEL, J., The Electrodeposition of CdTe from acidic aqueous solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2043, 1986.
- [121] BARD, A.J., PARSONS, R., JORDAN, J., Standard potentials in aqueous solution, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [122] Xiao, F., Yoo, B., Ryan, M.A., Lee, K.H., Myung, N.V., Electrodeposition of PbTe thin films from acidic nitrate baths, *Electrochim. Acta*, 52, 1101, 2006

- [123] LOPEZ, C.M., CHOI, K.S., Electrochemical synthesis of dendritic zinc films composed of systematically varying motif crystals, *Langmuir*, 22, 10625, 2006.
- [124] TAUC, J., *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum, 159, New York, 1974.
- [125] ESAKI, L., STILES, P. J., New type of negative resistance in barrier tunneling, *Phys. Rev. Lett.* 16, 1108, 1966.

ÖZGEÇMİŞ

Hasan ÖZ, 08.02.1984 tarihinde Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. 2002 yılında Tarsus Sağlık Meslek Lisesi’nden birincilikle mezun oldu. 2002 yılında girdiği Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2006 yılında birincilikle tamamladı. 2006 yılından beri Sağlık Bakanlığı’nda kimyager olarak görev yapmaktadır. 2006 yılı güz döneminde başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği Ana Bilim Dalındaki Yüksek Lisansı 2007 yılında bitirdi. 2009 yılı güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.