

S, Se ve Te'ün POTANSİYEL ALTI DEPOZİSYONU ve
PbS, PbSe ve PbTe'ün YENİ BİR ELEKTRODEPOZİSYON
YÖNTEMİ ile SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Murat ALANYALIOĞLU
Doktora tezi
Kimya Anabilim dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2006
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**S, Se ve Te'ün POTANSİYEL ALTI DEPOZİSYONU ve
PbS, PbSe ve PbTe'ün YENİ BİR ELEKTRODEPOZİSYON
YÖNTEMİ ile SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Murat ALANYALIOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2006

Her hakkı saklıdır.

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında **Murat ALANYALIOĞLU** tarafından hazırlanan bu çalışma 31.03.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Şefik SÜZER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

ÖZET

Doktora Tezi

S, Se ve Te'ün POTANSİYEL ALTI DEPOZİSYONU ve
PbS, PbSe ve PbTe'ün YENİ BİR ELEKTRODEPOZİSYON
YÖNTEMİ ile SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Murat ALANYALIOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Au elektrotlar üzerinde S, Se ve Te atomik tabakalarının sulu çözeltilerinden elektrokimyasal adsorbsiyon ve desorbsiyon kinetikleri, dönüşümlü voltametri, kronokulometri ve kronoamperometri teknikleri ile incelendi. Sülfürün potansiyel altı depozisyonu (upd) ve sıyrılması, polikristalin Au substratlar üzerinde iki farklı potansiyelde meydana gelirken, sülfür upd'si Au(111) substratlar üzerinde sadece bir oksidatif ve bir redüktif pikden ibarettir. Elektrosorbsiyon değeriği ve pH bağımlılığı çalışmaları tek basamakta meydana gelen, iki elektron transferini işaret etmektedir. Se sistemi Se yığın prosesinden daha pozitif potansiyellerde meydana gelen üç sınırlı yüzey redüksiyon piki ile karakterize edildi. Bu üç pik $\text{Se}^{+4}/\text{Se}^0$ redoks çifti için bilinen E^0 değerinden negatif potansiyellerde meydana geldiği için gerçek upd pikleri olarak düşünülemezler. Birinci ve ikinci pik iki elektron transferine karşılık gelen Se^{+6} türlerinin Se^{+4} türlerine indirgenmesi ile, üçüncü pik ise, dört elektron transferine karşılık gelen adsorblanan Se^{+4} türlerinin elementel selenyuma indirgenmesi ile uyumludur. Dönüşümlü voltametri incelemeleri ile Te için iki farklı upd piki gözlemlendi. Birinci upd piki dört elektron transferine karşılık gelen ve adsorblanan HTeO_2^+ türlerinin elementel tellüre indirgenmesi ile uyumludur. İkinci upd piki ise, çözeltideki HTeO_2^+ türlerinin redüksiyonu ile tek tabakadaki boş kısımların doldurulmasına karşılık gelmektedir. Bileşik yarıiletken PbX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) filmleri, PbX 'in doymun çözeltisinden, hem Pb hem de X'in upd veya sınırlı yüzey reaksiyonu potansiyellerine uygun sabit bir potansiyelde elektrodpozisyon ile sentezlenebileceği gösterildi. Sentezlenen ince filmlerin morfolojik incelemeleri için STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu), AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) teknikleri, filmlerin kristal yapılarının belirlenmesinde XRD (X-Işınları kırınımı) tekniği ve kuantum sınırlandırma etkilerinin incelenmesinde UV-Vis-NIR ve FT-IR spektroskopi tekniklerinden faydalanıldı.

2006, 159 sayfa

Anahtar kelimeler: potansiyel altı depozisyon, elektrodpozisyon, sülfür, selenyum, tellür, PbS, PbTe, PbSe, AFM, STM, XRD, kuantum sınırlandırma etkisi.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

UNDERPOTENTIAL DEPOSITION of S, Se, Te and SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of PbS, PbSe, and PbTe by A NEW ELECTRODEPOSITION METHOD

Murat ALANYALIOĞLU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

The kinetics of the electrochemical adsorption and desorption of S, Se, and Te atomic layers on Au electrodes in aqueous solutions were studied by cyclic voltammetry, chronocoulometry, and chronoamperometry. Underpotential deposition and stripping of sulfur takes place at two different potentials at polycrystalline Au substrates leading to two oxidative and two reductive peaks. However, sulfur upd consists of only one oxidative and reductive peak at a single crystalline Au(111) substrates. Electrosorption valancy measurements and pH dependency showed that the upd of sulfur involved two-electron and one-step mechanism. Selenium system is characterized by three surface-limited reduction waves in the potential window positive of the onset of Se bulk deposition. These three waves occur at potentials negative of the known E^0 for the $\text{Se}^{+4}/\text{Se}^0$ couple due to the large overpotential for Se deposition on Au surfaces, and therefore cannot be considered true upd. The first and second surface waves are assigned as arising from the two-electron reduction of an adsorbed selenate species to adsorbed selenite. The third surface-limited wave corresponds to the four-electron reduction of adsorbed selenite to elemental selenium. Two distinct reductive upd features for tellurium were observed by cyclic voltammetry. First upd wave is consistent with the four-electron reduction of adsorbed HTeO_2^+ to Te. Second upd peak results in the formation of a dense monolayer by reduction of HTeO_2^+ from solution. We have also shown that it is possible to synthesize nanocrystalline deposits of compound semiconductor PbX (X=S, Se, Te) based on upd or surface-limited reaction of Pb and X from the same solution containing dissolved PbX. STM (Scanning Tunneling Microscopy), AFM (Atomic force microscopy), XRD (X-Ray Diffraction), UV-Vis-NIR and FTIR spectroscopy techniques were used for the characterization of PbX thin films.

2006, 159 pages

Keywords: underpotential deposition, electrodeposition, sulfur, selenium, tellurium, PbS, PbSe, PbTe, AFM, STM, XRD, quantum confinement effect.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR yöneticiliğinde, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Başta tezimin tümünde büyük bir emeği bulunan danışmanım, kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere,

Tezimin Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan bilimsel çalışmalarında her türlü desteği sağlayan Sayın Prof. Dr. Curtis G. SHANNON'a

X-ışınları kırınımı verilerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU ve Sayın Arş. Gör. Ferhat BÜLBÜL'e,

Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a,

Başta Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ, Sayın Arş. Gör. İlkey ŞİŞMAN, Sayın Arş. Gör. Tuba ÖZNÜLÜER ve Sayın Arş. Gör. İbrahim ERDOĞAN olmak üzere tüm Analitik kimya araştırma grubuna, kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Manevi desteklerinden ve sabırlarından dolayı sevgili eşim Lütfiye ALANYALIOĞLU'na ve biricik oğlum Burak'a

Teşekkürü bir borç bilirim.

Murat ALANYALIOĞLU

Mart, 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	63
3.1. Materyaller.....	63
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	63
3.1.2. Elektrotlar.....	63
3.1.2.1. Referans elektrot.....	63
3.1.2.2. Karşıt elektrotlar.....	66
3.1.2.3. Çalışma elektrotları.....	66
3.1.2.4. Au (111) substratın hazırlanışı.....	67
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit.....	68
3.1.4. Kimyasallar.....	68
3.1.4.1. PbS, PbSe ve PbTe çökeleklerinin hazırlanışı.....	68
3.1.4.2. Kullanılan kimyasallar.....	69
3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat).....	69
3.2. Yöntemler.....	70
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	70
3.2.1.1. Voltametri.....	70
3.2.1.2. Kronoamperometri.....	75
3.2.1.3. Kronokulometri.....	76
3.2.1.4. Potansiyel kontrollü elektroliz.....	77
3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri.....	78
3.2.2.1. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) spektroskopisi.....	78
3.2.2.2. İnfrared (IR) spektroskopisi.....	80

3.2.3. Kristal yapı analiz yöntemleri.....	82
3.2.4. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemleri.....	85
3.2.4.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM).....	85
3.2.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	89
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	91
4.1. Au Substratlar Üzerinde Sülfür, Selenyum ve Tellür'ün Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	91
4.1.1. Sülfür'ün elektrokimyasal davranışı.....	91
4.1.2. Selenyum'un elektrokimyasal davranışı.....	101
4.1.3. Tellür'ün elektrokimyasal davranışı.....	111
4.2. PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu.....	118
4.2.1. PbS elektrodpozisyonu.....	119
4.2.2. PbSe elektrodpozisyonu.....	131
4.2.3. PbTe elektrodpozisyonu.....	139
5. SONUÇ.....	147
KAYNAKLAR.....	152
ÖZGEÇMİŞ.....	159

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzey alanı
A	Çekirdekleşme oran sabiti
a_B	Bohr uyarma yarıçapı
b	Işının numune içinde aldığı yol uzunluğu
c	Konsantrasyon
C_A	Analit konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektronun yükü
E	Potansiyel
E_p	Pik potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pik potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
h	Silindir tabaka yüksekliği
h	Planck sabiti
I_m	Maksimum akım
I_0	Başlangıç akımı
i	Akım
i_a	Anodik pik akımı
i_c	Katodik pik akımı
i_l	Limit akım
i_p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
M	Atom veya molekül ağırlığı
m_e	Elektronun kütlesi
m_r	İndirgenmiş kütle
n	Elektron sayısı
$N_{(t)}$	t anında oluşan çekirdek sayısı
N_0	Deneysel olarak belirlenen aktif bölge sayısı

P_0	Gelen ışının gücü
P	Çıkan ışının gücü
Q	Yük
R	Partikül yarıçapı
r	Yarıçap
T	Geçirgenlik
t	Zaman
t	Film kalınlığı
t_m	Maksimum zaman
V	Potansiyel fark
v	Tarama hızı
Γ_x	x türünün yüzey konsantrasyonu
Ψ_{Me-S}	Depozit-substrat arası çekim kuvveti
Ψ_{Me-Me}	Depozit-depozit arası çekim kuvveti
η	Potansiyel üstü
ΔE	Potansiyel altı
ρ	Yoğunluk
ε	Dielektrik sabiti
ε	Molar absorbtivite katsayısı
γ	Elektrosorbsiyon değeri
θ_x	x türünün yüzey kaplama oranı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. a) Yarıiletkenler b) yalıtkanlar için iletkenlik ve değerlik bantları.....	1
Şekil 1.2. (a) Volmer-Weber (3-boyutlu ada gelişimi), (b) Frank-van der Merwe (tabaka tabaka gelişim), (c) Stranski-Krastanov (2-boyutlu tabakalar üzerinde 3-boyutlu ada büyümesi)	5
Şekil 1.3. BFT modeline göre; 2 boyutlu çekirdekleşme ve kristal gelişiminin gösterimi ve elde edilen akım-zaman grafiği.....	7
Şekil 1.4. Langmuir tip depozisyonun gösterimi ve elde edilen akım-zaman grafiği.....	8
Şekil 1.5. Kossel Stranski teorisine göre, bir kristal yüzey üzerinde çekirdekleşme safhasının başlayabileceği beş farklı bölge.....	9
Şekil 1.6. Substrat yüzeyinde adsorblanan atomların gelişim merkezi çevresinde birleştiği en yavaş basamak.....	11
Şekil 1.7. BFT modeline göre iki boyutlu çekirdekleşme ve kristal gelişiminin gösterimi.....	14
Şekil 1.8. Potansiyel altı depozisyon (upd) ve yığın depozisyonun şematik görünüşü.....	15
Şekil 1.9. ECALE ile MS şeklinde bir bileşik yarıiletken sentezinin şematik görünüşü.....	17
Şekil 1.10. Kadmiyum selenür (CdSe) nanoparçacıklarının, mor ötesi ışıkla aydınlatıldığında, partikül boyutuna bağlı olarak farklı renklerde yaptıkları ışımlar.....	19
Şekil 1.11. Yarıiletkenlerin boyutlarına göre sınıflandırılması. a) hacimli (3D), b) kuantum kuyu (2D), c) kuantum tel (1D), d) kuantum nokta (0D)....	21
Şekil 1.12. a) Her biri yaklaşık 20 nm genişliğinde ve 8 nm büyüklüğünde olan indiyum, galyum ve arsenikten oluşan yarıiletken kuantum noktalar (nanopartiküller), b) her biri yaklaşık 10 nm çapında olan ZnO nanoteller ve c) nanoçipler.....	22
Şekil 1.13. a) Basit küp, b) hacim merkezli küp, c) yüzey merkezli küp.....	24
Şekil 1.14. Basit küp yapısı için Miller indeksleri.....	25
Şekil 2.1. 0,2 M NaOH + 0,75 mM Na ₂ S ihtiva eden çözeltiden a) Ag(111),	

b) Ag(110) ve c) Ag(100) tek kristal substratlar üzerinde alınmış voltamogramlar. (a ve b için $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$, c için $v=200 \text{ mV.s}^{-1}$) (Hatchett <i>et. al.</i> 1996).....	29
Şekil 2.2. EQCM çalışmaları sonucu, Ag substratlar üzerinde S depozisyonu için ileri sürülen düzenlenmeler (Hatchett <i>et. al.</i> 1996).....	30
Şekil 2.3. (0,1 M NaOH + $3 \cdot 10^{-3}$ M Na ₂ S) çözeltisinden a) Cam üzerine buhar depozisyonu ile elde edilmiş Au ve b) Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde alınmış voltamogramlar. Orta kısımda I) E=-1,0 V, II) -0,85 V ve III) -0,6 V’da yapılan potansiyel kontrollü elektrolizler sonucu elde edilen S yapılarının STM görüntüleri (Martin <i>et. al.</i> 2001).....	31
Şekil 2.4. Altın elektrotun, a) (1,0 mM Na ₂ S + 0,10 M K ₂ SO ₄ + 0,10 M KOH) içeren çözeltideki ve b) (6,0 mM Na ₂ S ₂ O ₃ + 0,10 M K ₂ SO ₄ + 0,10 M KOH) içeren çözeltideki 5 mV.s^{-1} tarama hızlarında alınmış voltamogramlar (Lay <i>et. al.</i> 2003).....	33
Şekil 2.5. Sülfür elektrodpozisyonu için ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) boyutlarında alınmış in-situ STM atomik görüntüleri; a) -0,60 V’da S ₈ yapısı, b) -0,65 V’da hem S ₈ yapısı hem de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ yapısı, c) -0,70 V’da S ₃ yapısı, d) -0,75 V’da hem S ₃ yapısı hem de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ yapısı, e) -0,80 V’da $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ yapısı, f) -1,0 V’da Au(111) yüzeyindeki basamak kenarlarında (1x1) sülfür yapısı (Vericat <i>et. al.</i> 2004).....	35
Şekil 2.6. Au(111) tek kristal elektrotun (1,0 mM SeO ₂ + 20 mM H ₂ SO ₄) çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 5 mV.s^{-1} (Lister ve Stickney 1996).....	35
Şekil 2.7. %1’lik (HCl+HNO ₃) karışımında $100 \text{ µg/ml Se}^{+4}$ ihtiva eden çözeltide gümüş disk elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 100 mV.s^{-1} (Ishiyama ve Tanaka 1996).....	37
Şekil 2.8. Ag(111) substrat üzerinde oluşturulan yığın Se’un 10 mM NaOH	

çözeltisi içinde sıyrılmasına ait voltamogram (Cavallini <i>et. al.</i> 1999).....	39
Şekil 2.9. Ag(111) substrat üzerinde oluşturulan yığın selenyumun a) -1,04 V ve b) -1,19 V'da sıyrılmaları ile elde edilen STM görüntüleri (Cavallini <i>et. al.</i> 1999).....	39
Şekil 2.10. 0,4 mM Te^{+4} ve 10 mM H_2SO_4 içeren çözeltiden Au elektrotlar üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (Hayden <i>et al.</i> 1997).....	40
Şekil 2.11. a) Au(111)-(3x3)CdTe, b) Au(110)-(2x3)CdTe, c) Au(100)-c(2x2)CdTe yapıları (Hayden <i>et al.</i> 1998).....	42
Şekil 2.12. Au(111) elektrotun, 0,25 mM HTeO_2^+ ve 20 mM H_2SO_4 (pH:2,1) ihtiva eden çözeltideki voltamogramı. Tarama hızı: 5 mV.s^{-1} (Sorensen <i>et. al.</i> 2001).....	43
Şekil 2.13. Polimer film üzerine değişik partikül boyutlarında adsorblanan PbS filmleri için alınmış absorbans spektrumları (Wang <i>et. al.</i> 1987).....	45
Şekil 2.14. SiO_2 matriks üzerinde katkılanmış PbS nanopartiküllerinin boyutlarının değişimine karşı enerji aralığı değerlerinin değişimi (Parvathy <i>et. al.</i> 1997).....	47
Şekil 2.15. EDTA, Pb^{+2} ve S^{-2} ihtiva eden (pH=5) çözeltiden SnO_2 kaplı cam elektrot üzerinde, -0,45 V ile -0,95 V arasında potansiyel dönüşümü ile elde edilen PbS filmine SEM görüntüsü (Saloniemi <i>et. al.</i> 1999)....	48
Şekil 2.16. Au(111) tek kristal forma sahip substrat üzerinde sentezlenen PbS filmine ait X-ışınları kırınımı verisi (Öznülüer <i>et. al.</i> 2005).....	50
Şekil 2.17. Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA ihtiva eden çözeltiden, dönen disk elektrotta alınan polarizasyon eğrileri (Molin ve Dikusar 1995).....	52
Şekil 2.18. SnO_2 elektrot üzerinde Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA ihtiva eden çözeltiden doymuş kalomel elektrotta karşı -0,7 V'da gerçekleştirilen elektrodepozisyon sonucu elde edilen PbSe ince filminin SEM	

görüntüsü (Saloniemi <i>et. al.</i> 1998).....	53
Şekil 2.19. Polikristalin altın elektrot üzerinde 2,5 mM Pb(CH ₃ COO) ₂ , 1,25 mM H ₂ SeO ₃ ve 3,0 mM EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden alınmış voltamogram. İçteki şekil: I. pik potansiyelindeki PbSe oluşumu sonucu alınan XRD verisi (Au substrat için elde edilen pikler * ile işaretlenmiştir) (Hens <i>et. al.</i> 2005).....	53
Şekil 2.20. PbSe'ün ECALE ile sentezi için uygulanan elektrodepozisyon potansiyellerinin çevrim sayısı ile değişimi (Vaidyanathan <i>et. al.</i> 2004).....	56
Şekil 2.21. ECALE ile 50 çevrim sonucu elde edilen PbSe ince filmine ait X-ışınları kırınımı (Vaidyanathan <i>et. al.</i> 2004).....	56
Şekil 2.22. Si substrat üzerinde -300 mV'da karanlık (a) ve fotoelektrokimyasal şartlarda (b) elektrodepozitlenen PbS partiküllerine ait SEM görüntüleri.Karanlık şartlarda depozisyondan önce Si substrat üzerinde Pb nanopartikülleri katodik redüksiyon ile oluşturulmuştur (Ivanou <i>et. al.</i> 2005).....	57
Şekil 2.23. SnO ₂ elektrot üzerinde, EDTA ihtiva eden 0,1 M (x) ve 0,05 M (o) Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,001 M TeO ₂ çözeltilerinden çözeltilerinden (pH=9) farklı depozisyon potansiyellerinde sentezlenen PbTe filmlerinin EDX ile belirlenen kompozisyonları. (Saloniemi <i>et. al.</i> 1998).....	58
Şekil 2.24. SnO ₂ elektrot üzerinde Pb ⁺² , Te ⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden çözeltiden (pH=9) -0,80 V'da gerçekleştirilen elektrodepozisyon ile sentezlenen PbTe ince filminin SEM görüntüsü (Saloniemi <i>et. al.</i> 1998).....	59
Şekil 2.25. SnO ₂ elektrot üzerinde Pb ⁺² , Te ⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden çözeltiden (pH=9) -0,80 V'da gerçekleştirilen elektrodepozisyon ile sentezlenen PbTe ince filminin X-ışınları kırınımı verisi (Saloniemi <i>et. al.</i> 1998)....	59
Şekil 2.26. Cd ⁺² iyonu içermeyen (a) ve 0,5 M Cd ⁺² içeren (b) 0,05 M Pb(NO ₃) ₂ + 0,001 M TeO ₂ asidik sulu çözeltisinden gerçekleştirilen elektrodepozisyonlar sonucu elde edilen yapıların SEM görüntüleri (Beaunier <i>et. al.</i> 2002).....	60
Şekil 3.1. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-	

potansiyel diyagramları.....	64
Şekil 3.2. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	65
Şekil 3.3. Platin karşıt elektrotlar.....	66
Şekil 3.4. Voltametri tekniğinde kullanılan bir mikroelettrot.....	66
Şekil 3.5. Au(111) yüzeyine ait 2 µm x 2 µm boyutlarında alınmış STM görüntüsü.....	67
Şekil 3.6. Şekil 3.6. Elektroanalitik cihazlar için genel şema.....	70
Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram)(b).....	71
Şekil 3.8. 66,0 mM K ₃ Fe(CN) ₆ ve 1,0 M KNO ₃ içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 50 mV.s ⁻¹	74
Şekil 3.9. Kronoamperometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım-zaman grafiği.....	75
Şekil 3.10. Kronokulometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen yük-zaman grafiği.....	77
Şekil 3.11. Radyasyonun absorpsiyonu, yansıması ve saçılması.....	78
Şekil 3.12. Molekülün radyasyonu absorblayarak üst enerji seviyelerine uyarılması.....	79
Şekil 3.13. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema.....	80
Şekil 3.14. Bir X-ışını tüpünün şeması.....	82
Şekil 3.15. Tungsten bir hedefle X-ışınları tüpünden oluşturulan sürekli ışının dağılımı (a), molibden bir hedefle oluşturulan X-ışını çizgi spektrumu(b).....	83
Şekil 3.16. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı.....	84
Şekil 3.17. Grafit yüzeyi için 4 nm x 4 nm boyutlarında alınmış STM görüntüsü (Küresel yapılar her bir karbon atomunun elektron yoğunluğuna karşılık gelmektedir).....	86
Şekil 3.18. Tungsten tipin elektrokimyasal olarak aşındırılması ile elde edilen çok ince uç kısmına ait SEM görüntüsü.....	86
Şekil 3.19. Taramalı tünelleme mikroskobunun şematik görünüşü.....	87
Şekil 3.20. STM tekniğinde kullanılan a) Sabit yükseklik ve b) Sabit akım	

modlarının şematik görünüşleri.....	88
Şekil 3.21. AFM tekniğinde yüzeyi taramak için kullanılan denge çubuğu ve denge çubuğuna bağlı SiO ₂ ince uç.....	89
Şekil 3.22. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik görünüşü.....	90
Şekil 4.1. Polikristalin Au elektrot üzerinde, 2,0 mM Na ₂ S içeren çözeltiden (pH:12) 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram...	91
Şekil 4.2. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde, anodik ve katodik pik potansiyellerinin a) log [HS ⁻]'e ve b) pH'a karşı grafiği.....	93
Şekil 4.3. Polikristal Au elektrot üzerinde, sülfür potansiyel altı depozisyon ve desorbsiyon pik akımlarının a) v ve b) v ^{2/3} 'e bağımlılıkları.....	94
Şekil 4.4. Au(111) tek kristal forma sahip elektrot üzerinde, 2 mM Na ₂ S içeren çözeltiden (pH:12) alınmış dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	95
Şekil 4.5. Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde, A2 ve C2 pik potansiyellerinin a) log [HS ⁻]'e ve b) pH'a bağımlı grafiği.....	95
Şekil 4.6. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde C2 ve A2 pik akımlarının tarama hızına bağımlılıkları.....	96
Şekil 4.7. a) Au(111) tek kristal, b) polikristalin Au elektrotlar üzerinde sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesinde alınmış akım-zaman diyagramları.....	97
Şekil 4.8. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde sülfür desorbsiyonu için alınan akım-zaman eğrisi ve BFT modeline fit edilmesiyle elde edilen teorik veriler.....	99
Şekil 4.9. Polikristalin Au elektrot üzerinde sülfür desorbsiyonu için alınan akım-zaman eğrisi ve bu eğrinin analizi.....	99
Şekil 4.10. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde C2 pikinin pH'ya bağımlı akım-zaman diyagramları.....	100
Şekil 4.11. Au(111) elektrotunun 1,0 mM SeO ₂ ve 0,1 M HClO ₄ ihtiva eden çözeltideki elektrokimyasal davranışı. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	101
Şekil 4.12. C1, C3 ve C4 pik akımlarının konsantrasyona bağımlılığı.....	103
Şekil 4.13. Selenyum depozisyonunda farklı elektroliz zamanları için anodik sıyırma voltametri ile elde edilen yükler.....	103

Şekil 4.14. C1-C3 piklerinin başlangıç potansiyellerine bağımlılığı. İç kısımdaki şekil: $I_{p,C1}$ 'in başlangıç potansiyeli ile değişimi.....	104
Şekil 4.15. C1 pik potansiyelinin $\log[\text{SeO}_2]$ 'e bağımlılığı.....	105
Şekil 4.16. Potansiyel taramasına 300 mV'dan başlanıp, anodik olarak tarama Yapılıp elde edilen dönüşümlü voltamogram ve A1/C1 pik Akımlarının $v^{2/3}$ 'e bağımlılığı (iç kısımdaki şekil).....	106
Şekil 4.17. C3 pikinin analizi için alınan dönüşümlü voltamogram.....	107
Şekil 4.18. C3 pik potansiyelinin $\log[\text{H}^+]$ 'a bağımlılığı.....	108
Şekil 4.19. Değişik elektrodpozisyon potansiyellerinde yapılan elektroliz işlemleri için gerekli yüklerin (q_{Se}), her bir kaplamanın sıyırılması için gereken yüklere karşı grafiği.....	110
Şekil 4.20. 0,25 mM TeO_2 ve 0,10 M HClO_4 içeren çözeltiden, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyon bölgesine ait 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram.....	111
Şekil 4.21. C1 piki için akım-zaman diyagramları.....	112
Şekil 4.22. C1 piki için 420 mV'dan 255 mV'a yapılan potansiyel adım ile elde edilen akım-zaman eğrisinin BFT modellemesi	113
Şekil 4.23. C2 piki için, pikin başlangıcı olan 150 mV'dan, pikin tamamlandığı 5,0 mV'a yapılan potansiyel adımı ile elde edilen akım-zaman diyagramı.....	113
Şekil 4.24. A2 piki için alınan akım-zaman diyagramları.....	114
Şekil 4.25. 0,0 mV'dan 560 mV'a yapılan potansiyel adım ile elde edilen akım-zaman eğrisinin BFT modellemesi.....	115
Şekil 4.26. A1 ve A2 pikleri için akım-zaman diyagramları.....	116
Şekil 4.27. A1 ve A2 piklerinin her ikisini içeren 450 mV'dan 585 mV'a alınan potansiyel adımı sonucu elde edilen akım-zaman diyagramından, A2 pikinin çıkarılması ile geriye kalan A1 piki için akım-zaman diyagramının BFT modellemesi.....	116
Şekil 4.28. PbS, PbSe ve PbTe elektrodpozisyonu için kullanılan elektrokimyasal hücre sistemi.....	118

Şekil 4.29. Au(111) çalışma elektrotunun 90°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM Na ₂ S ve 0,1 M asetat tamponu içeren ortamda (pH:4,5) alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	120
Şekil 4.30. Au(111) çalışma elektrotunun, 90°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:4,5) içeren ortamda alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	121
Şekil 4.31. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 90°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=4,5) çözeltisinde sülfür ve kurşunun potansiyel altı depozisyon bölgelerine ait voltamogramların aynı eksen de gösterimi.....	122
Şekil 4.32. Au(111) elektrotlar üzerinde, a) 30°C, b)50°C, c) 70°C ve d) 90°C hücre sıcaklıklarında, 5 saniye süre ile yapılan elektrodpozisyon sonucu elde edilen 1 µm x 1 µm boyutlarında alınmış STM görüntüleri.....	123
Şekil 4.33. Au(111) elektrotlar üzerinde, 30°C hücre sıcaklığında, a) 3 dakika ve b) 6 dakika süreler ile yapılan elektrodpozisyon sonucu elde edilen 1 µm x 1 µm boyutlarında alınmış STM görüntüleri.....	124
Şekil 4.34. Au(111) elektrot üzerinde, 90°C hücre sıcaklığında, 30 dakika elektrodpozisyon sonucu sentezlenen PbS filminin, a) 2 µm x 2 µm ve b) 500 nm x 500 nm boyutlarında alınmış AFM görüntüleri.....	125
Şekil 4.35. Au(111) elektrot üzerinde, 90°C hücre sıcaklığında, 3, 4 ve 5 saat elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbS filmlerine ait X-ışınları kırınimleri. Radyasyon kaynağı: Cu-Kα.....	126
Şekil 4.36. ITO kaplı cam elektrot üzerinde PbS film kalınlığına bağlı olarak alınmış absorbsiyon spektrumları.....	128
Şekil 4.37. PbS film kalınlığına bağlı olarak optik spektrumun değişimi.....	129
Şekil 4.38. PbS film kalınlığına bağlı olarak enerji aralığı değerlerinin değişimi..	129
Şekil 4.39. Wang ve grubu ve Nosaka tarafından daha önce yapılmış olan PbS elektrodpozisyonu çalışmalarında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbS kristal boyutu ile değişimini gösteren grafik.....	130

Şekil 4.40. Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM SeO ₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV.s ⁻¹	131
Şekil 4.41. Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	132
Şekil 4.42. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 50°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=5,7) çözeltisinde, kurşunun potansiyel altı depozisyon ve selenyumun sınırlı yüzey reaksiyonu bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi.....	133
Şekil 4.43. Au(111) elektrotlar üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, a) 5 dakika b) 30 dakika ve c) 3 saat süre ile yapılan PbSe elektrodepzasyonu sonucu elde edilen 2 µm x 2 µm boyutlarında alınmış STM görüntüleri.....	135
Şekil 4.44. Au(111) elektrot üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, 3, 5 ve 7 saat elektrodepzasyonlar sonucu elde edilen PbSe filmlerine ait X-ışınları kırınimleri. Radyasyon kaynağı: Cu-Kα.....	136
Şekil 4.45. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde PbSe film kalınlığına bağlı olarak alınmış FT-IR spektrumları.....	137
Şekil 4.46. PbSe film kalınlığına bağlı olarak optik spektrumun değişimi.....	138
Şekil 4.47. PbSe film kalınlığına bağlı olarak enerji aralığı değerlerinin değişimi.....	138
Şekil 4.48. Wise tarafından daha önce yapılmış olan çalışmasında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbSe partikül boyutu ile değişimini gösteren grafik.....	139
Şekil 4.49. Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM TeO ₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	140
Şekil 4.50. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 50°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=5,7) çözeltisinde, kurşunun ve tellürün potansiyel altı depozisyon bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi.....	141

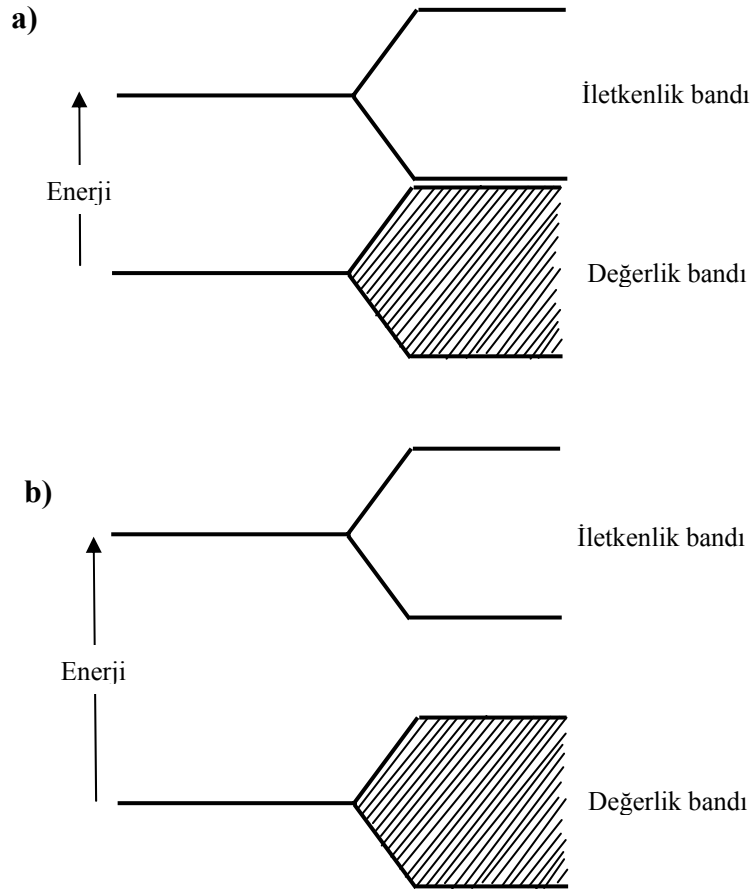
Şekil 4.51. Au(111) elektrotlar üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, a) 5 dakika, b) 20 dakika süre ile yapılan PbTe elektrodepozisyonu sonucu elde edilen (2 µm x 2 µm) ve c) 1 saat, d) 2 saat süre ile yapılan PbTe elektrodepozisyonu sonucu elde edilen (4 µm x 4 µm) boyutlarında alınmış STM görüntüleri.....	142
Şekil 4.52. Au(111) elektrot üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, 2, 4 ve 6 saat elektrodepozisyonlar sonucu elde edilen PbTe filmlerine ait X-ışınları kırınimleri. Radyasyon kaynağı: Cu-Kα.....	143
Şekil 4.53. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde PbTe film kalınlığına bağlı olarak alınmış FT-IR spektrumları.	144
Şekil 4.54. PbTe film kalınlığına bağlı olarak optik spektrumun değişimi.....	145
Şekil 4.55. PbTe film kalınlığına bağlı olarak enerji aralığı değerlerinin değişimi.....	146
Şekil 4.56. Nozik ve grubu tarafından daha önce yapılmış olan çalışmasında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbTe partikül boyutu ile değişimini gösteren grafik.....	146

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Temel birim hücreleri.....	24
Çizelge 2.1. Au substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak adsorblanan tellürün düzenlenmeleri (Hayden <i>et al.</i> 1997).....	41
Çizelge 2.2. Farklı şartlarda elektrodepozitlenen PbSe filmlerinin kompozisyonları (Streltsov <i>et. al.</i> 1998).....	55
Çizelge 3.1. PbSe ve PbTe çökeleği eldesi için hazırlanan çözeltiler.....	68
Çizelge 3.2. İnfrared spektral bölgeleri.....	81

1. GİRİŞ

Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde, ilk bakışta metallerin iletken ve ametallerin yalıtkan oldukları görülür. Fakat metaller ile ametaller arasında, kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliği de göstermeye yatkın olan elementler vardır. Bunlara yarıiletken maddeler denir. Elementel yarıiletkenlere; silisyum (Si), germanyum (Ge), arsenik (As), antimon (Sb), tellür (Te), polonyum (Po) ve astatin (At); ikili bileşik yarıiletkenlere; kurşun sülfür (PbS), kurşun tellür (PbTe), kadmiyum sülfür (CdS), kadmiyum selenür (CdSe) ve çinko oksit (ZnO); üçlü bileşik yarıiletkenlere; kadmiyum sülfür tellür ($\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$), çinko kadmiyum sülfür ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$) örnek olarak verilebilir. Yarıiletken maddeleri, metallerden ayıran en belirgin özellik, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimidir. Metallerin iletkenlikleri sıcaklıkla azalırken, yarıiletkenlerinki artar.



Şekil 1.1. a) Yarıiletkenler b) yalıtkanlar için iletkenlik ve değerlik bantları

Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için dolu olan valans bant (değerlik bandı) ile boş olan iletkenlik bandı birbirine bitişik olmalıdır. Bu bantlar arasındaki enerji aralığının çok fazla olması halinde madde yalıtkan olur. Yarıiletken materyallerde ise, boş ve dolu bantlar arasındaki enerji aralığı nispeten azdır ve termal enerjiyle uyarılan elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi ile iletkenlik sağlanır. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı da bandgap enerjisi, E_g , enerji aralığı olarak adlandırılır (Şekil 1.1).

Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) gibi metallerin sülfür (S), selenyum (Se) ve tellür (Te) gibi elementlerle oluşturdukları bileşik yarıiletken materyaller günümüzde IR dedektörlerinde, optoelektronik sistemlerde, solar hücrelerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaiik hücrelerde, lazer sistemlerinde ve daha birçok çeşitli teknolojilerde uygulamalara sahiptirler. Yüksek kalitede bileşik yarıiletken filmlerin sentezlenebilmesi için epitaksiyal oluşumun sağlanması şarttır. Epitaksi, bir materyalin tek kristal forma sahip filmlerinin, tek kristal forma sahip substratlar üzerinde oluşumudur. Diğer bir deyişle, birbiri üzerinde yaklaşık aynı örgü sabitlerine sahip farklı materyallerin oluşumudur (Stringfellow 1982). Bu yüzden, tek kristal forma sahip substrat üzerinde, bileşik yarıiletken materyalin iyi düzenlenmiş, yüksek kalitede tek kristal formda oluşumu büyük bir öneme sahiptir. Bileşik yarıiletken materyallerin sentezi için, Sıvı Faz Epitaksi (LPE), Ara yüzey Alışım Tekniği (IAT), Kimyasal Buhar Depozisyon Yöntemi (CVD), Kimyasal Banyo Depozisyon Yöntemi (CBD), Moleküler Demet Epitaksi Yöntemi (MBE), Atomik Tabaka Epitaksi Yöntemi (ALE), Yüzey İyonik Tabaka Adsorbsiyon-Reaksiyon Yöntemi (SILAR) ve elektrokimyasal yöntemler gibi çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

III-V grubu bileşik yarıiletken materyallerin epitaksiyal büyütülmesinde oldukça faydalı olan LPE tekniğinde, yarıiletkeni ihtiva eden çözelti ve substrat belli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Çözelti sıcaklığı, substratın erime sıcaklığından düşük olduğu için substrat erimez. Çözelti kademeli bir şekilde soğutulduğu zaman, substrat yüzeyi üzerinde tek kristal formda bileşik yarıiletken film tabakası oluşur. CVD yönteminde, yarıiletkeni ihtiva eden bir kimyasal buhar ortamından, bir substrat yüzeyi üzerine atomların kontrollü depozisyonuyla bileşik yarıiletken materyal epitaksiyal tabakaları

halinde substrat üzerinde büyütülür. Aynı mantık esasına dayanan, metal organik kimyasal buhar depozisyonu (MOCVD) ve yakın mesafeli kimyasal buhar depozisyonu (CSCVD) gibi teknikler de günümüzde uygulanmaktadır. Tam anlamıyla epitaksiyal oluşumun sağlanamadığı teknik olan CBD tekniğinde, çözeltideki iyonların aktiviteleri, çözeltideki türler vasıtasıyla kimyasal olarak kontrol edilir. Bu tekniğin diğer bir adı da elektrolizsiz depozisyon yöntemidir. Genellikle reaktantlardan birisi yavaş bir şekilde ayrışır ve bu sayede, bileşik yarıiletken filmin yavaş büyümesi sağlanmış olur. Kimyasal banyo depozisyon yöntemi, kimyasal bir çöktürme metodudur. MBE prosesinde, substrat 400 ile 800 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında tutulur. Bu sıcaklık değeri diğer epitaksi yöntemlerinde uygulanan sıcaklıklara kıyasla daha düşüktür. Yarıiletken materyalin atomlarının substrat yüzeyine buharlaştırılması ile depozisyon sağlanır. SILAR tekniği ise, bileşik yarıiletkeni oluşturan her bir komponentin ayrı ayrı hazırlanmış çözeltilerine substratın sırayla ardışık olarak daldırılması ve her daldırmadan sonra substratın bir çalkalama çözeltisiyle (organik ya da inorganik karakterde) çalkalanması ile uygulanır.

SILAR dışındaki atomik tabaka adsorbsiyonuna dayalı kimyasal esaslı teknikler oldukça pahalı ve bakımı zor olan, oldukça yüksek vakum (UHV) sistemlerini gerektirmeleri, çok yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerektiği için ara yüzeydeki atomların ara yüzey difüzyonu, uygulamalarının zorluğu ve kompleks ve pahalı parçalardan oluşan cihazlar gerektirmeleri gibi bazı dezavantajlara sahiptirler. Elektrokimyasal tabanlı teknikler bu tür sıkıntıların üstesinden gelinebileceği izlenimi vermektedir.

Elektrokimyasal depozisyon sistemlerinde, bir substrat üzerinde elektrokimyasal olarak adsorblanan atomların çekirdekleşmesi ve kristal büyümesi elektrokristalizasyon ile izah edilebilir. Difüzyonla elektrot yüzeyine gelen çözeltideki elektroaktif türlerin, elektron transferi sonucunda yüzeyde katı faz oluşturmaya “elektrokristalizasyon” denir. Bir substrat üzerinde elektrokristalizasyonun ilk basamağı, gerçek depozisyondan önce substrat üzerinde elektroaktif tür atomlarının adsorblanması, ikinci basamak, elektron transferi sonucu adsorblanan atomların bir araya gelerek kararlı kristal faz oluşturmaya (çekirdekleşme) ve sonrada oluşan bu çekirdeklerin büyümesidir. Adsorblanan atom ile

substrat atomu (A-S) ve adsorblanan atomlar (A-A) arasındaki etkileşim kuvvetleri, elektrokristalizasyonun sonraki basamak mekanizmalarının açıklanmasında önemli parametrelerdir. Bu parametrelerle ilgili iki sınırlı durumdan bahsedilebilir. Birincisi;

$$\psi_{A-S} \ll \psi_{A-A} \quad (1.1)$$

Burada Ψ_{A-S} ve Ψ_{A-A} sırasıyla adsorblanan atom ile substrat atomu (A-S) arasındaki ve adsorblanan atomlar (A-A) arasındaki etkileşim kuvvetlerini gösterir. A-A arası çekim kuvvetlerinin, A-S arası çekim kuvvetlerinden çok büyük olması durumunda OPD (Overpotential deposition-potansiyel üstü depozisyon) potansiyelinde üç boyutlu (3D) çekirdekleşme ve kristal gelişimi söz konusudur (Şekil 1.2.a).

$$\eta = (E - E_{A-A}^{n+}) < 0 \quad (1.2)$$

Bu eşitlikteki η ; overpotential (potansiyel üstü), E; gerçek potansiyeli ve E_{A-A}^{n+} ; A-Aⁿ⁺ elektrotu için Nernst denge potansiyelini göstermektedir. “Volmer-Weber” veya “ada gelişimi” mekanizması diye bilinen bu mekanizmaya göre adsorblanan atomun nispeten düşük konsantrasyonları, A-S uyumsuzluğundan bağımsızdır. İkinci durum;

$$\psi_{A-S} \geq \psi_{A-A} \quad (1.3)$$

A-S arası çekim kuvvetlerinin, A-A arası çekim kuvvetlerinden büyük olması veya yaklaşık olarak eşit olmaları durumudur. Bu durumda bir veya daha fazla metal tek atomik tabakasının UPD (underpotential deposition-potansiyel altı depozisyon) potansiyelinde iki boyutlu (2D) çekirdekleşme ve kristal gelişimi söz konusudur (Şekil 1.2.b).

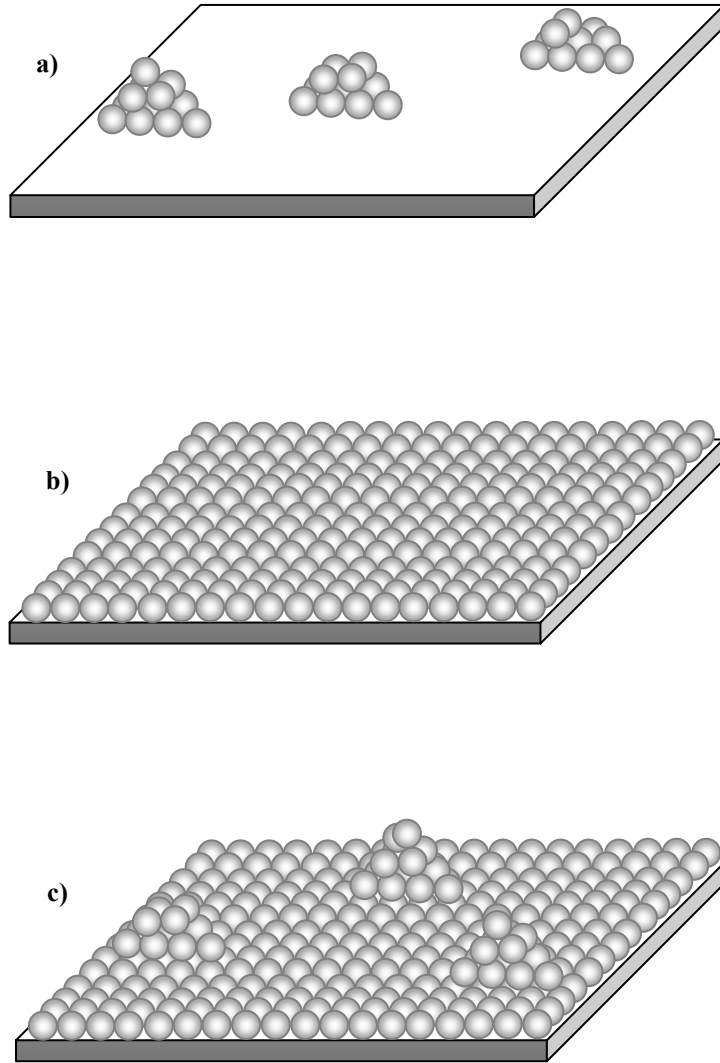
$$\Delta E = (E - E_{A-A}^{n+}) > 0 \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte ΔE ; underpotential (potansiyel altı)’dır.

Üçüncü durum ise,

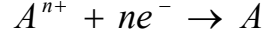
$$\psi_{A-S} \gg \psi_{A-A} \quad (1.5)$$

A-A arası çekim kuvvetlerinin, A-S arası çekim kuvvetlerinden çok küçük olmasıdır (Şekil 1.2.c) ve bu durumda substrat yüzeyinde adsorblanan atomların 2-boyutlu tabakaları üzerinde 3-boyutlu ada büyümesi gerçekleşir.



Şekil 1.2. (a) Volmer-Weber (3-boyutlu ada gelişimi), (b) Frank-van der Merwe (tabaka tabaka gelişim), (c) Stranski-Krastanov (2-boyutlu tabakalar üzerinde 3-boyutlu ada büyümesi)

Elektrot prosesi için genel olarak;



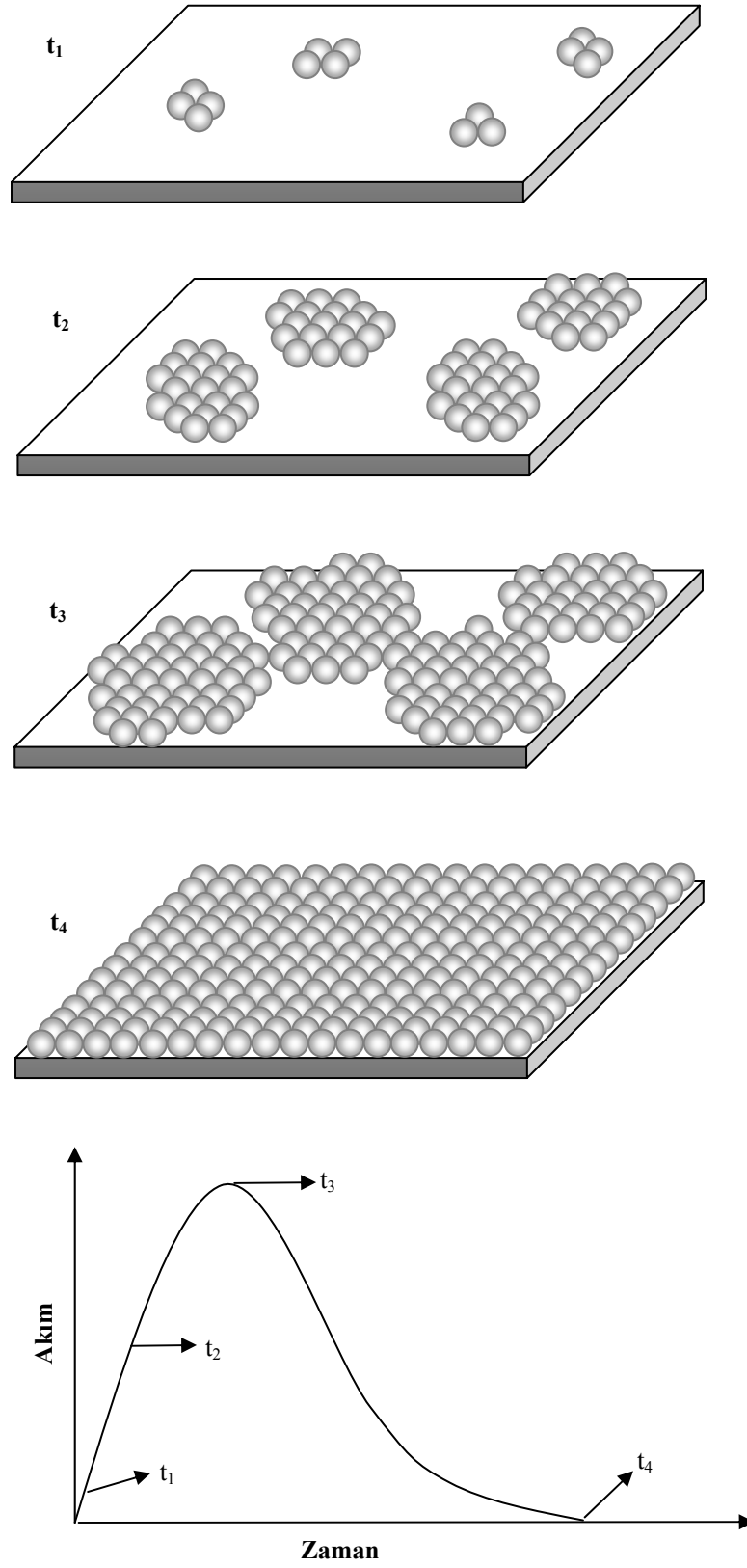
eşitliği şeklinde verilirse, dengedeki elektrot potansiyeli için Nernst denklemi;

$$E_r = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (1.6)$$

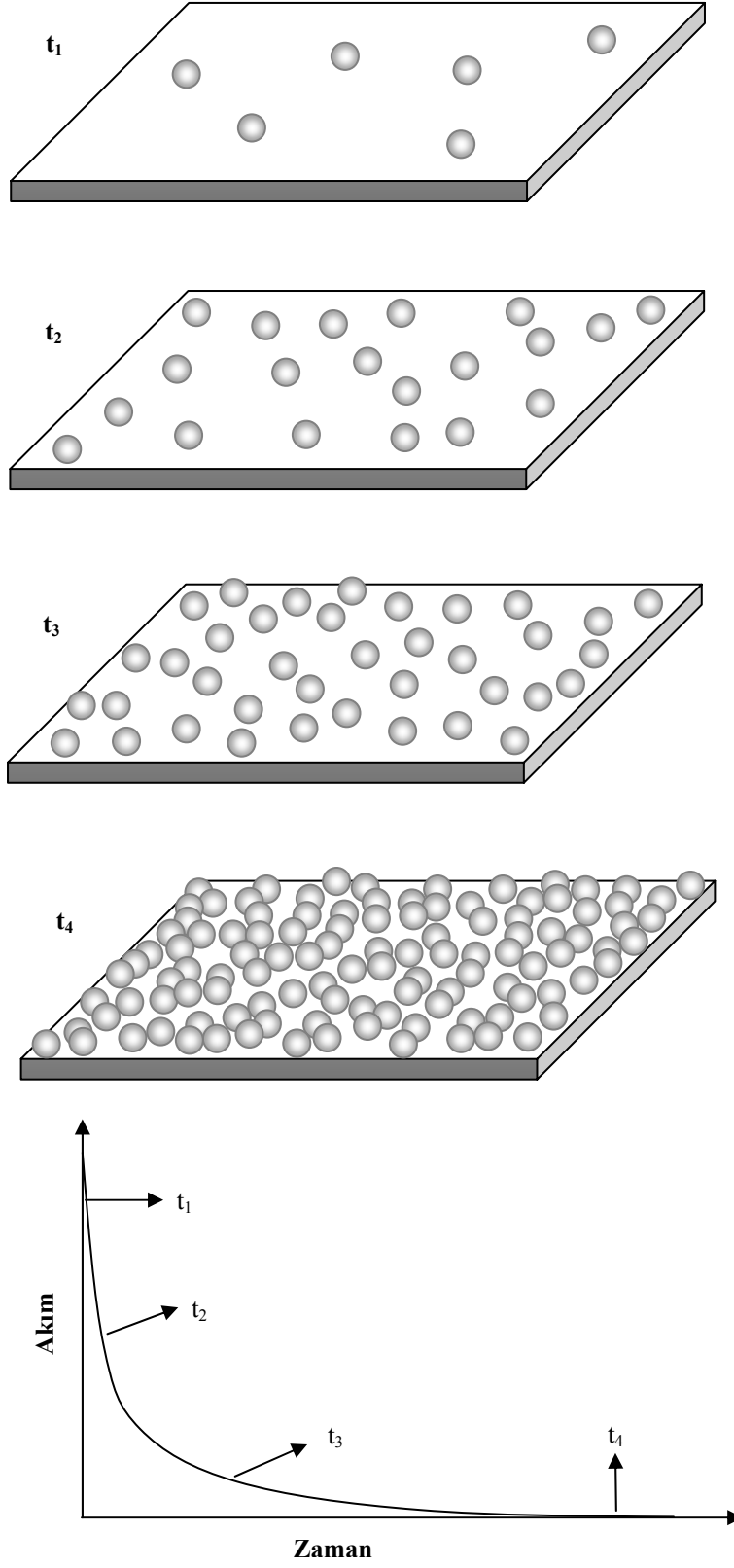
Metal fazının üç boyutlu çekirdekleşmesi, ya iki boyutlu depozit fazın içinde, ya da iki boyutlu depozit fazın üzerinde olur. İki farklı gelişim mekanizması, adsorblanan atom-substrat uyumsuzluğuna bağlıdır. “Frank-van der Merwe” veya “tabaka tabaka gelişim” mekanizması nispeten düşük yüzey bozukluklarında ve adsorblanan tabakanın düşük deformasyonu sonucu meydana gelir (Şekil 1.2.b). Oysa “Stranski-Krastanov” veya “2 boyutlu tabakalar üzerinde, 3 boyutlu ada büyümesi” mekanizması nispeten daha yüksek bozukluklar ve deformasyonda meydana gelir (Obretenov *et. al.* 1993) (Şekil 1.2.c).

Çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi yani elektrokristalizasyon mekanizması hakkında bilgiler alabilmek için akım-zaman diyagramlarından (kronoamperometrik veriler) faydalanılabilir. Yüksek kalitede, iyi düzenlenmiş kristal yapıya sahip bileşik yarıiletken sentezi için bileşik yarıiletkeni oluşturan her bir komponentin atomik tabakalarının iki boyutlu gelişmesi gerekir.

Bewick, Fleischmann ve Thirsk (BFT) modeli iki boyutlu çekirdek oluşumu ve büyümesini izah eder (Bewick *et. al.* 1962). Bu modele göre, eğer adsorbsiyon veya desorbsiyon iki boyutlu oluyor ise; Başlangıçta yüzey tamamen boş olacağı için akım sıfırdır.



Şekil 1.3. BFT modeline göre; 2 boyutlu çekirdekleşme ve kristal gelişiminin gösterimi ve elde edilen akım-zaman grafiği



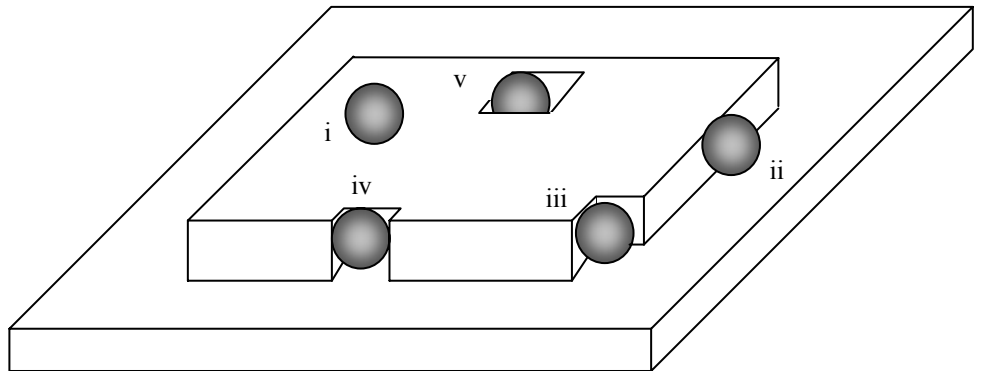
Şekil 1.4. Langmuir tip depozisyonun gösterimi ve elde edilen akım-zaman grafiği

Çekirdekleşme ve kristal gelişimiyle birlikte, gelişen merkezlerin kenar yüzey alanlarındaki artışa bağlı olarak akım artış gösterir ve gelişen kristal tabakalarının birbirlerine temas ettiği anda akım bir maksimuma ulaşır. Sonra yüzeye gelen atomlar kristal tabakaları arasındaki boşluklara adsorbe olurlar ve disklerin kenar yüzey alanlarının azalmasına bağlı olarak akım zamanla azalır ve yüzey tamamen tek tabaka ile kaplandığında akım sıfıra ulaşır (Şekil 1.3). Ancak özellikle adsorblanan atom ile substrat arasındaki çekim kuvvetleri çok fazla ise bu durumda da tek tabaka oluşur fakat depozisyon Langmuir tip olur.

Langmuir tip proseste; A-S etkileşim kuvvetleri çok büyük olduğu için, atomların hepsi bir anda yüzeye rasgele bir şekilde adsorbe olurlar ve akım maksimum bir değerden başlayıp sıfıra doğru eksponansiyel bir şekilde azalır (Şekil 1.4). Langmuir tip depozisyonda akım;

$$I = I_0 \exp(-kt) \quad (1.7)$$

Bu denklemde I_0 ; başlangıç akımı, k ; reaksiyon hız sabiti ve t ; zamanı ifade eder. Bu durumda depozisyon rasgele bir şekilde olduğu için tek formda kristal oluşumu yoktur ve gerçek hayatta depozisyon bu iki model arasındadır.



Şekil 1.5. Kossel Stranski teorisine göre, bir kristal yüzey üzerinde çekirdekleşme safhasının başlayabileceği beş farklı bölge

Gerçek bir substrat kristal yüzeyi, atomların birleşebileceği merkezleri zengin biçimde, farklı tertiplerde dizilmeye zorlar. Kusursuz bir tek kristal yüzeyde, büyümenin birkaç farklı bölgede olacağı ilk kez Kossel Stranski tarafından önerilmiştir (Lorenz ve Staikov 1995). Kossel Stranski teorisine göre, substrat üzerinde büyüme safhasının başlayabileceği beş farklı bölge vardır (Şekil 1.5).

- i. Yüzey (Temas yüzey sayısı; 1)
- ii. Yüzey kenarı (Temas yüzey sayısı; 2)
- iii. Yüzey köşesi (Temas yüzey sayısı; 3)
- iv. Yüzey kenar boşluğu (Temas yüzey sayısı; 4)
- v. Yüzey boşluğu (Temas yüzey sayısı; 5)

Elektrokimyasal tekniklerde elektrokristalizasyonun başlangıcı olan çekirdekleşme, temas yüzey sayısının yüksek değerlere sahip olduğu bölgelerden başlar. Çünkü, adsorblanan atomlar temas yüzey sayısının yüksek olduğu bölgelerde daha iyi tutunabileceklerinden daha kararlı olurlar.

BFT modelinde çekirdekleşmeyle yüzeyde sabit gelişim merkezlerinin oluştuğu kabul edilir. Sabit gelişim merkezlerinin oluşum oranının, düzenli bir kinetiği (2-boyutlu gelişme) takip etmesi beklenir.

$$N_{(t)} = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (1.8)$$

Bu denklemde; $N_{(t)}$; t anında oluşan çekirdek sayısı, N_0 ; deneysel olarak belirlenen ve çekirdek oluşumu için uygun olan aktif bölge sayısı, A; çekirdekleşme oranı sabiti ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) ve t; zaman (s)'dir. $At \gg 1$ olduğu durumda (1.8) eşitliği,

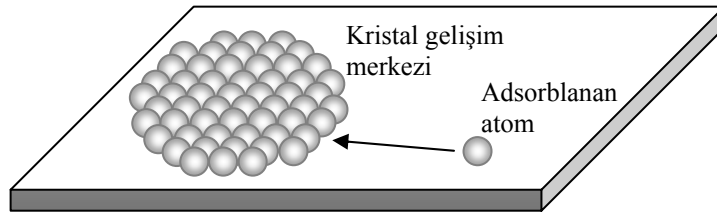
$$N_{(t)} = N_0 \quad (1.9)$$

halini alır ve At 'nin çok küçük değerlerinde,

$$N_{(t)} = N_0 At \quad (1.10)$$

olur. Eşitlik (1.9) ve Eşitlik (1.10) ile gösterilen bu iki sınırlı durum sırasıyla ani (instantaneous) ve gelişen (progressive) çekirdekleşmeyle uygunluk gösterir (Greff *et. al.* 1985). Ani çekirdekleşmede, substrat yüzeyinde aynı anda çok sayıda küçük boyutlu çekirdekler oluşurken, gelişen çekirdekleşmede az sayıda oluşan çekirdekler düzenli bir şekilde gelişerek daha büyük kristallerin oluşumu sağlanmaktadır. Elektrokristalizasyon prosesinde hızı belirleyen basamak, en yavaş ilerleyen basamak olan çekirdek merkezlerinin gelişim çevrelerinde atom veya moleküllerin birleşmesi olarak kabul edilirse (Şekil 1.6), tek bir çekirdek gelişim merkezinde meydana gelen akım;

$$i = nFk2\pi rh \quad (1.11)$$



Şekil 1.6. Substrat yüzeyinde adsorblanan atomların gelişim merkezi çevresinde birleştiği en yavaş basamak

Bu eşitlikte n ; elektron sayısı, F ; Faraday sabiti ($C.mol^{-1}$), k ; birleşme hız sabiti ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$), h ; gelişen kristaller silindirik formda kabul edilirse, silindir tabaka yüksekliği (cm)'dir. Adsorblanan silindirik formlu materyal için gereken yük miktarı;

$$Q_{(r)} = \frac{\pi r^2 hnF\rho}{M} \quad (1.12)$$

Bu eşitlikteki ρ ; tabaka yoğunluğu ($g.cm^{-3}$), M ; atom veya molekül ağırlığıdır. Eşitlik (1.12)'nin türevi, ani akımı verir;

$$i_{(r,t)} = \frac{2\pi hnF}{M} \rho r(t) \frac{dr(t)}{dt} \quad (1.13)$$

ve ayrıca

$$r(t) = \frac{Mk}{\rho} t \quad (1.14)$$

Eşitlik (1.14), eşitlik (1.11)'da yerine konulursa;

$$i = \frac{2\pi nFk^2 hM}{\rho} t \quad (1.15)$$

elde edilir. Bu denklemde merkezlerin birbirinden bağımsız olarak geliştiği kabul edilmiştir. Net akım yoğunluğu, büyüme kinetiği ani ise;

$$I = \frac{2N_0\pi nFk^2 hM}{\rho} t \quad (1.16)$$

gelişen ise;

$$I = \frac{2AN_0\pi nFk^2 hM}{\rho} t^2 \quad (1.17)$$

denklemleriyle ifade edilir. Eşitlik (1.16) ve eşitlik (1.17) merkezlerin birbirinden bağımsız olarak geliştiği kabul edilerek elde edilmiştir. Merkezler geniş aralıklarda dizildiğinde, gelişmenin ilk basamaklarında bu doğru olabilir, fakat gelişme radyal (yarıçapa bağlı) olarak devam ederse merkezler birbirine yaklaşacak ve temas edeceklerdir. Sonunda disklerin kenar alanları azalacaktır. Bu durum homojen faz oluşumlarında meydana gelir ve üst üste binme (overlap) problemi olarak bilinir.

Net akım yoğunlukları kullanılarak ani ve gelişen çekirdekleşme için akımlar türetilir.

$$I_{ani} = \frac{2\pi nFMhN_0k^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (1.18)$$

$$I_{gelen} = \frac{\pi nFMhN_0k^2t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi AN_0M^2k^2t^3}{3\rho^2}\right) \quad (1.19)$$

Bu iki eşitlikteki eksponansiyel kısımlar, akımın geçici süreyle maksimumda bulunduğunu gösterir ve daha uzun zamanlarda akım sıfıra gider. Yine bu iki eşitlik kendi maksimum koordinatları (I_m , maksimum akım, t_m , maksimum zaman) kullanılarak daha basit eşitliklerine indirgenebilir. Ani çekirdekleşme için;

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left[-\frac{(t^2 - t_m^2)}{2t_m^2}\right] \quad (1.20)$$

gelişen çekirdekleşme için;

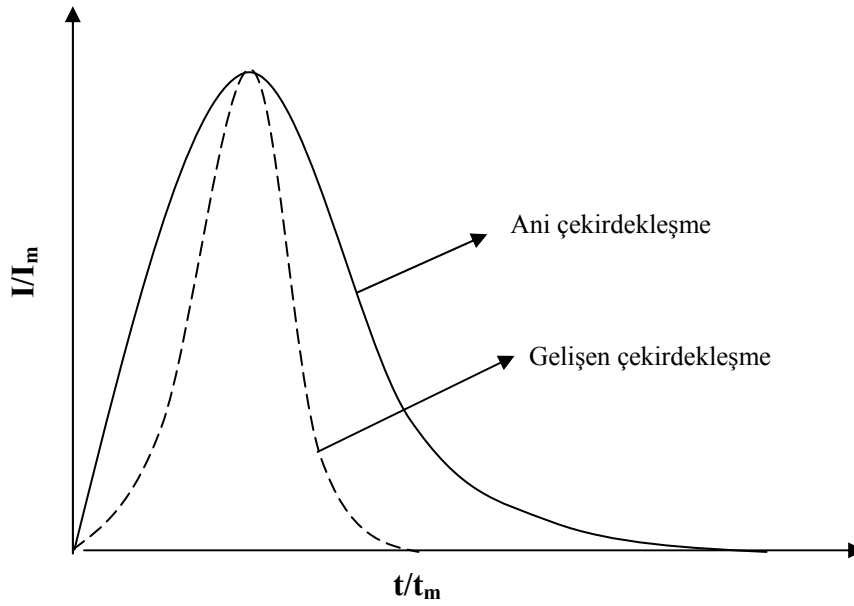
$$\frac{I}{I_m} = \frac{t^2}{t_m^2} \exp\left[-\frac{2(t^3 - t_m^3)}{3t_m^3}\right] \quad (1.21)$$

elde edilir. Yukarıdaki iki eşitliğin akım yoğunluğu şeklinde düzenlenmesi ile;

$$J_{ani} = at \exp(-bt^2) \quad (1.22)$$

$$j_{gelen} = ct^2 \exp(-dt^3) \quad (1.23)$$

Bu eşitliklerdeki a , b , c ve d birer sabittir (Alanyalıoğlu *et. al.* 2001). Eşitlik (1.20) ve eşitlik (1.21)'de I/I_m , t/t_m 'a karşı grafik edilirse (Şekil 1.7), ani ve gelişen mekanizmalar için çekirdekleşme ve kristal gelişimi elde edilir. Kronoamperometri denemeleri sonucu elde edilen deneysel verilerin BFT modeli ile elde edilen bu teorik değerlerle karşılaştırılması sonucu, bir bileşiğin bir substrat üzerindeki çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi hakkında bilgiler alınabilir.

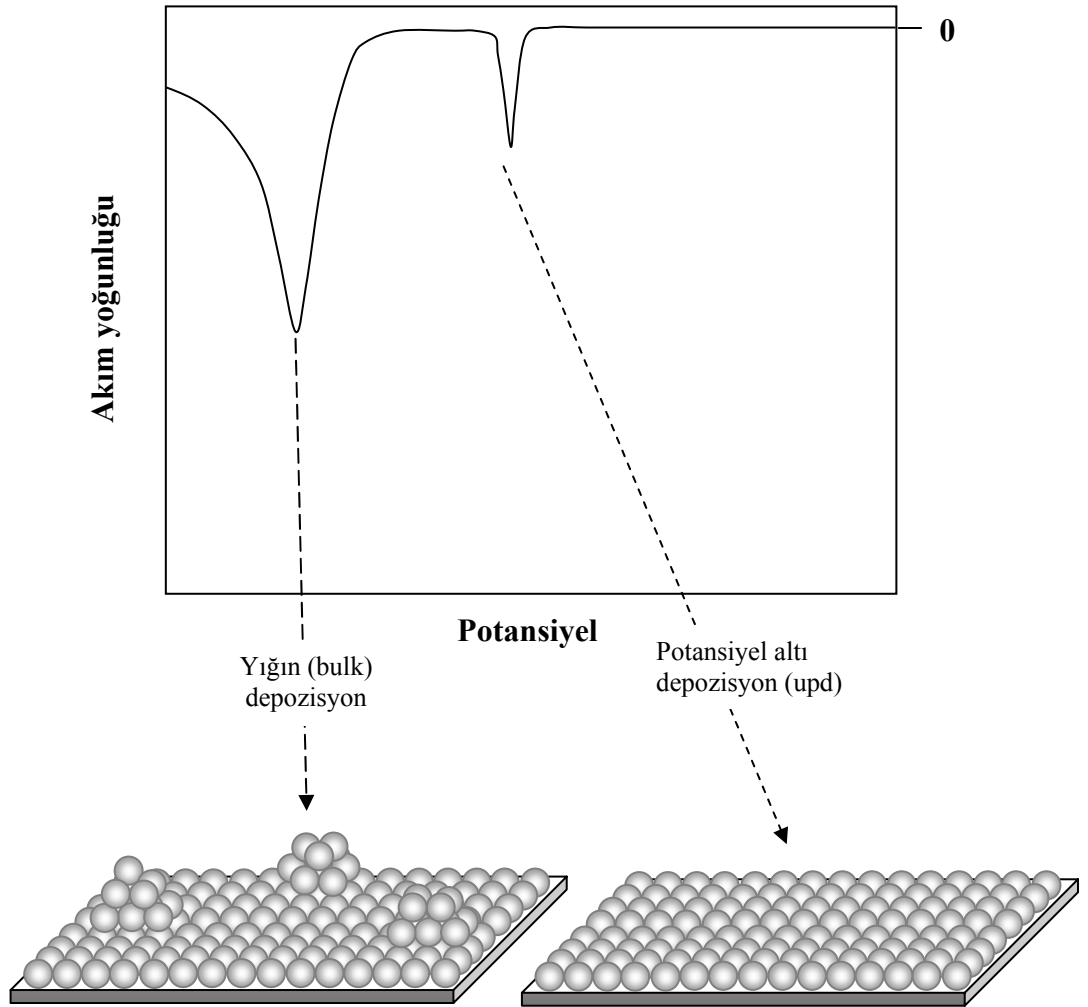


Şekil 1.7. BFT modeline göre iki boyutlu çekirdekleşme ve kristal gelişiminin gösterimi

Gelişen çekirdekleşmede çekirdek büyüme hızı, çekirdekleşme hızından daha büyüktür. Ani çekirdekleşmede ise, çekirdekleşme hızı, çekirdek büyüme hızından daha büyüktür. Bu yüzden gelişen çekirdekleşme durumunda daha büyük kristaller elde edilir.

Elektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesinde üstesinden gelinmesi gereken iki önemli problem vardır. Birincisi; Elektrokimyasal depozisyonda çekirdek oluşumu ve büyümesi, adsorbsiyon–desorbsiyon ve difüzyon gibi etkenler bileşik yarıiletken materyalin polikristalin yapıda oluşmasına neden olabilir. İkincisi; Elektrokimyasal olarak depozit edilen materyalin yapısının destekleyici elektrolit ilavesine ve substrat yüzey kristal yapısına bağlı olarak karışık bir hal almasıdır. Potansiyel altı depozisyon,

upd (Kolb 1978) esasına dayandırılan elektrosentetik çalışmalar bu zorlukların üstesinden gelineceği izlenimini vermektedir. Upd sınırlı bir yüzey prosesidir ve bu yüzden film tabakası, üç boyutlu büyüme kinetiğine karşılık, iki boyutlu olarak oluşur. Ayrıca upd'yi "Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı substrat yüzeyine metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonudur" diye tanımlayabiliriz. Bu tanım ametaller için daha negatif potansiyeller şeklindedir. Bulk (yığın) depozisyonunun olabilmesi için ise, upd prosesine göre daha fazla enerjiye (potansiyel) ihtiyaç vardır ve sonucu üç boyutlu film tabakası oluşumudur. Voltametrik incelemelerde upd piki, yığın depozisyon pikine göre daha küçük akım yoğunluğuna sahiptir (Şekil 1.8).

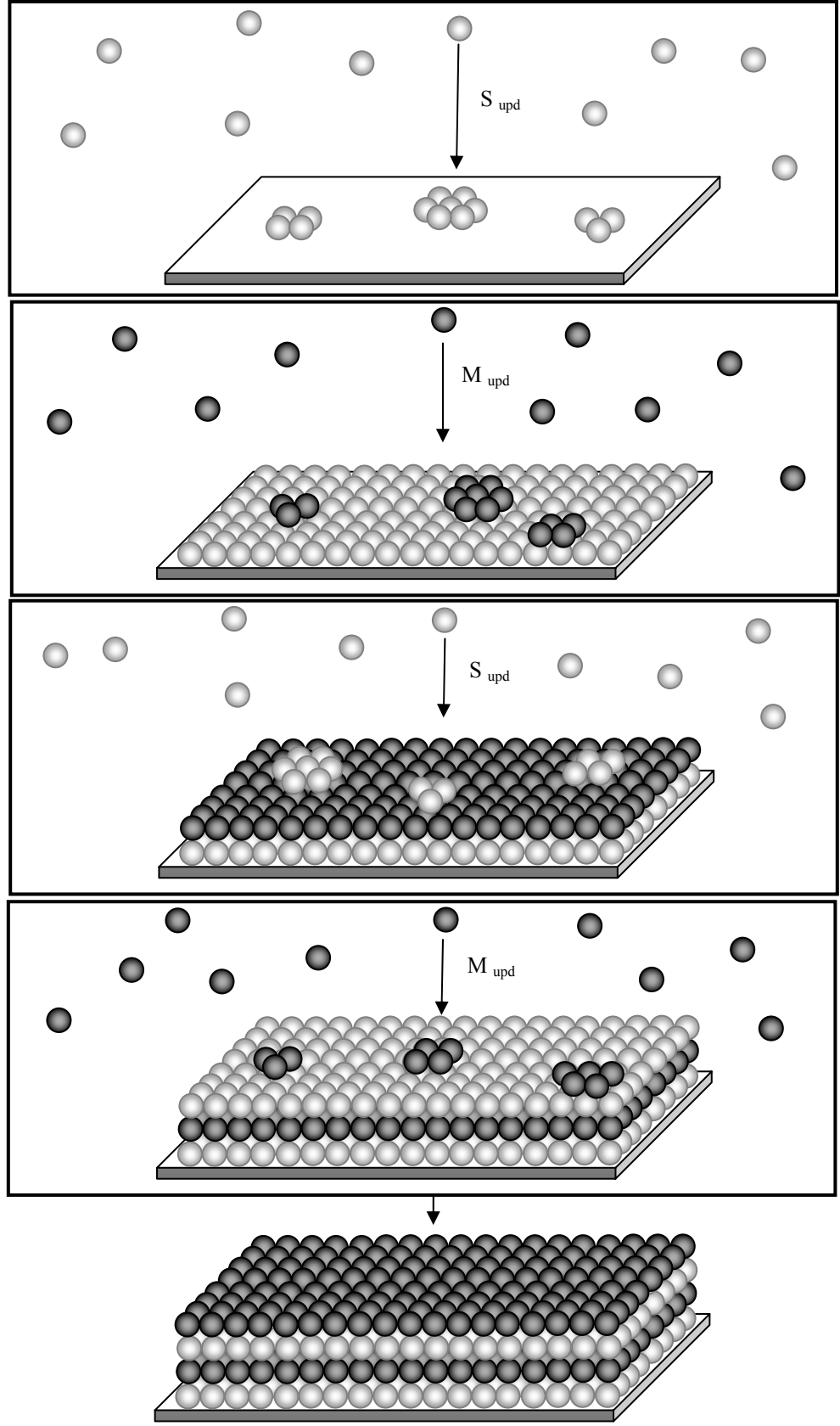


Şekil 1.8. Potansiyel altı depozisyon (upd) ve yığın depozisyonun şematik görünüşü

Stickney ve çalışma grubu upd prosesini ilk defa kullanarak elektrokimyasal olarak tabaka tabaka ince film materyal sentezleme üzerinde çalışmalar yapmışlardır (Gregory ve Stickney 1991). Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi (ECALE) tekniği adını alan bu yöntemde, ince film halindeki bileşik yarıiletken materyal, materyali oluşturan her bir komponentin ardışık potansiyel altı depozisyonu ile elde edilir. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi tekniği bire bir sitokiyometriye sahip olan CdTe, CdSe, CdS gibi polar materyallerin sentezinde başarıyla uygulanabilmektedir (Demir ve Shannon 1994, Gichuhi *et. al.* 1998, Forni *et. al.* 2000)

Şekil 1.9’da MS şeklindeki bir metal sülfür bileşik yarıiletken materyalinin ilk iki tabakasının ECALE yöntemiyle sentezi şematize edilmektedir. Sentez prosesi, tek kristal forma sahip bir substrat yüzeyi üzerine, sülfür ihtiva eden uygun bir çözeltiden, sülfür atomlarının potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozisyonunu takiben, tek atomik sülfür tabakası ile modifiye edilen substrat üzerine, metal ihtiva eden uygun bir çözeltiden, metal atomlarının potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozisyonundan ibarettir. Bu çevrim istenildiği kadar tekrar edilerek atomik seviyede kontrollü olarak istenilen kalınlıkta MS bileşik filmi sentezlenebilir.

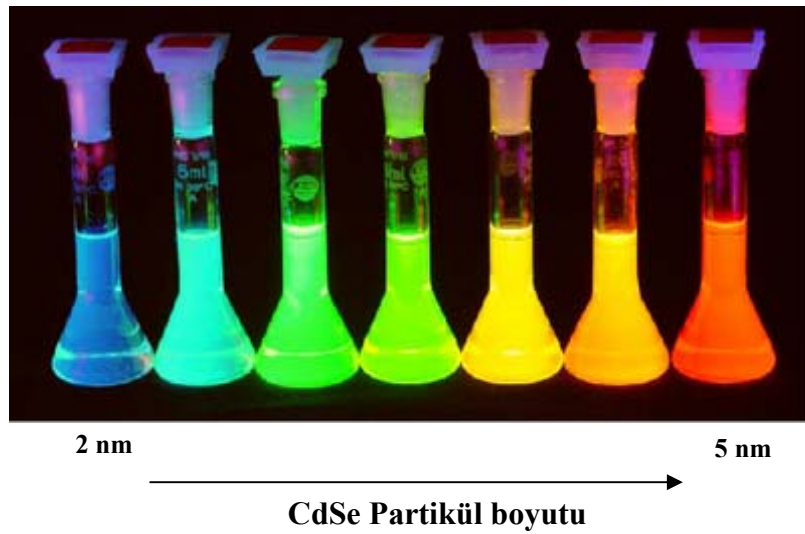
ECALE yöntemiyle elde edilen bileşik yarıiletken materyalin kristal yapısı ilk tabakanın morfolojisine bağlıdır. Bu nedenle ilk tabaka, kristal yapıda materyal sentezinde anahtar rol oynadığı için, dikkatlerin çoğu atomik seviyedeki ilk tabakanın anlaşılmasına odaklanmıştır. Bileşik yarıiletkenlerin sentezi için kullanılan ECALE yönteminde, bileşik yarıiletkeni oluşturan her bir komponentin atomik tabakalarını ardışık olarak kendi potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozit etmek için her bir komponentin kendi çözeltisi kullanılır. Her bir potansiyel altı depozisyonundan sonra substrat yüzeyinde adsorblanmış iyonların uzaklaştırılmaları için saf suyla çalkalanması gerekir. Bu durum potansiyelin kontrol edilememesine, yüzeyde adsorblanmış filmin hava bileşenleri ile reaksiyon vermesine ve muhtemelen oksitlenmelerine, kimyasal madde ve zaman kaybına neden olur (Öznülür *et al.* 2005).



Şekil 1.9. ECALE ile MS şeklinde bir bileşik yarıiletken sentezinin şematik görünüşü

Bu problemin üstesinden gelmek için potansiyel altı depozisyonu otomatik olarak yapabilen ve çözeltileri inert bir gaz vasıtasıyla elektrokimyasal hücreye pompalayarak elektrot üzerine adsorblanmış filmin oksidasyonunu engelleyen otomatik elektrokimyasal depozisyon sistemleri geliştirilmiştir (Flowers *et al.* 2002). Son yıllarda geliştirilen ve co-depozisyon esasına dayanan elektrodepozisyon teknikleri de oldukça yüksek kalitede bileşik yarıiletken sentezi için umut vericidir. 1980’li yıllarda Heinrich Rohrer ve Gerd Binnig’in Tarayıcı Tünelleme Mikroskobu (STM–Scanning Tunneling Microscope) diye adlandırılan ve atomları tek tek görüntüleme becerisine sahip yeni bir mikroskobu geliştirmeleri ile malzeme bilimindeki gelişmelere paralel olarak, bileşik yarıiletken ince filmlerle ilgili çalışmalarda bir ivme kazanmıştır. Taramalı tünelleme mikroskobunun yaptığı, tip adı verilen son derece ince bir tarama ucundan, bir yüzey üzerindeki atomlara iletilen son derece küçük bir elektrik akımını (nA) izleyerek, atomların yüzeyde oluşturduğu engebeleri ve aralarındaki boşlukları belirlemektir (Service 2000). STM tekniği ile sadece iletken ve yarıiletken maddeler incelenebilmektedir. STM uygulamalarından yaklaşık üç yıl sonra Heinrich Binnig, Calvin Quate ile birlikte elektriği iletmeyen (yalıtkan) yüzeylerinde görüntülenmesine imkan sağlayan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM-Atomic Force Microscope) geliştirdiler. Teknolojinin değişik malzemeler sentezleme konusunda ispatlanan gücü, araştırmacılara nano ölçekli pek çok malzemenin biçimini ve boyutlarını kontrol etme imkanı sağladı. Araştırmacılar, nanoölçekli malzemelerin yüzeylerinin, hacimlerine göre büyük olmasının, bunlara büyük ölçekli malzemelerde bulunmayan özellikler kazandırdığının farkına vardılar. Nanoparçacıkların geniş yüzeyleri, bunları kimyasal tepkimeler için ideal katalizörler durumuna getirmektedir. Nedeni, geniş yüzeylerdeki atomların, tepkimeleri etkin biçimde denetlemeleridir. Malzemelerin nano ölçeklerde kazandıkları değişik özellikler, bunlara giderek artan bir endüstriyel değer kazandırmaktadır. 1-2 nm çapında boru biçimli moleküller olan nanotüpler biçimlerine bağlı olarak, elektriği metal ya da yarıiletken özellikte taşıyabilmekte ve daha şimdiden transistör ve diyot gibi elektronik malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Nanopartiküller, nanometre ölçeğindeki boyutlara sahip materyaller olarak bilinirler. Nanomateryallerin denge ve dinamik özellikleri, büyük hacimli hallerinden farklılık gösterebilmektedir (Alivisatos 1996, Zhang 1997). Nanomateryallerin bu özellikleri, tamamiyle partikül boyutu, şekli ve yüzey parametrelerine bağlıdır ve bu parametrelerin

değiştirilmesiyle, nanopartiküllerin özelliklerinin kontrolü, mikroelektronikten, nonlineer optiğe, optoelektronığa, kataliz ve fotoelektrokimyaya kadar birçok teknolojik uygulama alanlarında önem kazanır. Yarıiletken nanopartiküllerin parça boyutu değiştirildikçe, redoks potansiyelleri ve renkleri de farklılaşmaktadır (Zhang 2000). Çok çeşitli malzemelerden nanokristaller elde etmek mümkündür. Kimyasal yollarla elde edilen ve çapları 1 ile 70 nm arasında değişen altın nanokristallerinin renklerinin parçacık boyutlarına bağlı olarak mor renkten kırmızı renge kadar değişimi nanopartiküllerin özelliklerine bir örnek olarak verilebilir. Altının kırmızı rengini, kristalin büyüklüğüne yorumlayan ilk bilim adamı Faraday olmakla beraber, bu özellikler kullanılarak farklı renklerde cam yapımının çok eski çağlara uzandığı bilinmektedir. Diğer bir örnekte, Şekil 1.10'da verilmektedir. Kadmiyum selenür (CdSe) nanoparçacıkları mor ötesi ışıkla aydınlatıldığında, farklı tanecik boyutlarındaki CdSe nanopartikülleri farklı dalga boylarında ışıma yaparlar. Parçacıkların boyutunu daha iyi anlayabilmek için, bu parçacıkların 100000 tanesinin yan yana gelmesi halinde bir insan saçı kalınlığında olacağını belirtmekte fayda vardır. Kuantum sınırlandırma etkisi olarak tanımlanan bu etki, Bohr exciton yarıçapından küçük partikül boyutunda ortaya çıkan, kuantum hapsolmeden dolayı azalan parça boyutuna paralel olarak, elektronik absorpsiyon ve emisyonunda maviye kayma (blue shift) şeklinde gözlenir (Alivisatos 1996).

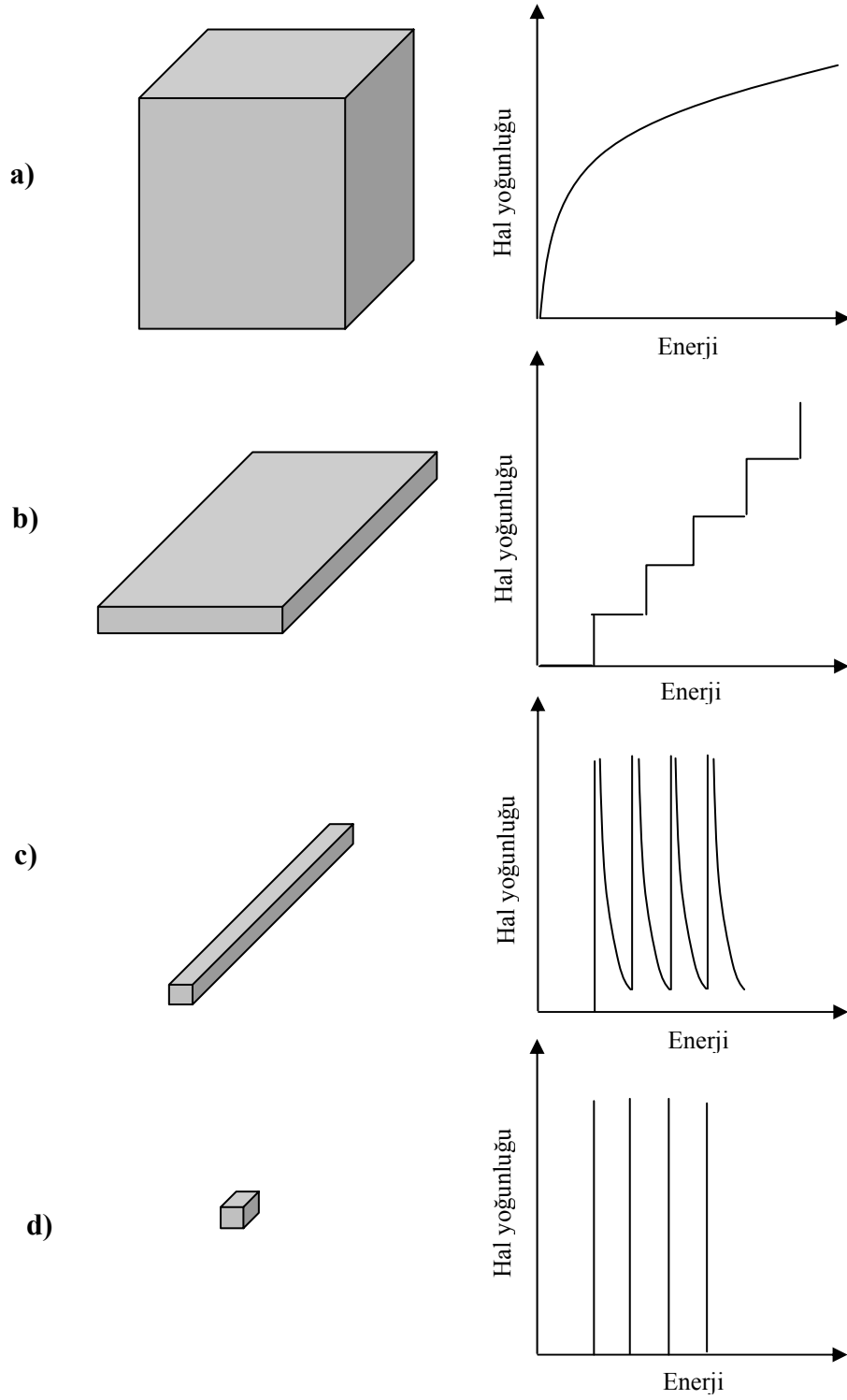


Şekil 1.10. Kadmiyum selenür (CdSe) nanoparçacıklarının, mor ötesi ışıkla aydınlatıldığında, partikül boyutuna bağlı olarak farklı renklerde yaptıkları ışımlar

Nanoteknolojide, yarıiletken materyaller boyutlarına göre değişik şekillerde isimlendirilirler. Genel olarak, her üç boyutu da 1 ile 10 nm boyutlarına sınırlandırılmış olan parçacıklara kuantum noktalar veya nanopartiküller denir ve bunlar literatürlerde sıfır boyutlu (0D) olarak belirtilir. Eğer boyut sınırlandırması iki boyutu kapsarsa bir boyutlu (1D) kuantum teller, tek boyutta olursa iki boyutlu (2D) kuantum kuyular elde edilir. Boyutları 100 nm ve üzerinde olan ve kuantum hapsolmanın söz konusu olmadığı materyaller ise hacimli materyaller olarak isimlendirilir ve kuantum sınırlandırma etkisi göstermezler (Şekil 1.11). Boyutları sınırlandırıldığında yarıiletken partiküllerin neden bu kadar ilgi çekici olduğunu anlamak için, bir elektronun değerlik bandından, iletkenlik bandına uyarıldığında meydana gelen olayın kuantum mekaniksel olarak açıklanması gerekir. Bir partikülün (bu durumda elektron) boyutları boşlukta belli bir hacim ile sınırlandırılırsa, nanopartikül sınırlandırma enerjisi diye de adlandırılan kinetik enerji kazanır ve nanopartikülün enerji spektrumu Şekil 1.11.d’de görüldüğü gibi kesikli olur. Hacimli bir yarıiletkende, iletkenlik elektronları katının her tarafında serbest bir şekilde hareket edebilir ve genellikle enerji spektrumu sürekli dir. Kabul edilen elektron hallerinin yoğunluğu Şekil 1.11.a’daki gibi enerjinin karekökü ile artış gösterir. Bir elektronun uyarılmasından sonra değerlik bandında +1 yüklü partikül olarak düşünülen boşluk (hole) kalır. Elektron ve boşluğun birbirlerine kulombik etkilerle bağlı olduğu düşünülür ve bu yarı-partikül exciton olarak bilinir ve uyarma bir hidrojen benzeri sistem gibi düşünülür. Uyarmanın elektron-boşluk çiftinin üç boyutlu ayırımını hesaplamak için atomların Bohr yaklaşması kullanılabilir.

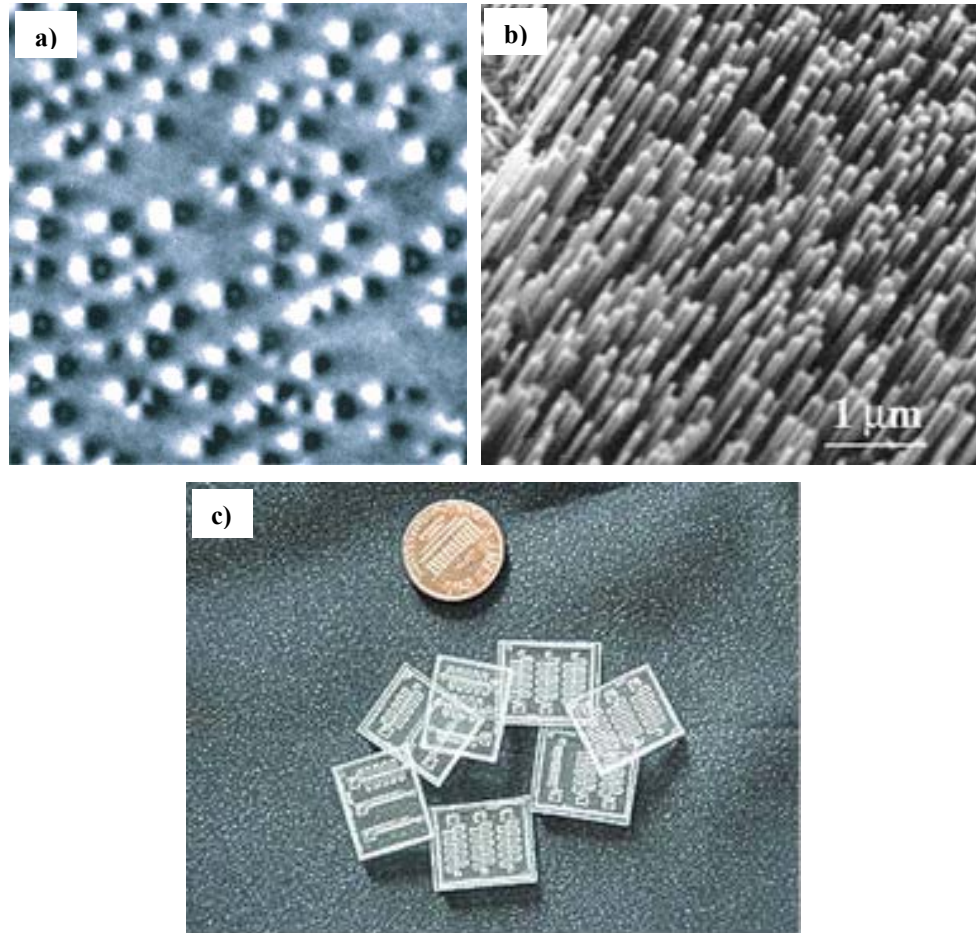
$$r = \epsilon \hbar^2 / \pi m_r e^2 \quad (1.24)$$

Bu eşitlikte, r ; kürenin yarıçapı (elektron-boşluk çiftinin 3 boyutlu ayırımı ile tanımlanmıştır), ϵ ; yarıiletkenin dielektrik sabiti, m_r ; elektron-boşluk çiftinin indirgenmiş kütlesi, $\hbar$; Planck sabiti ve e ; elektronun yüküdür. Çoğu yarıiletken için elektron ve boşlukların kütleleri iyon-siklotron rezonans ile belirlenir ve genel olarak 0,1-3 m_e aralığındadır (m_e ; elektronun kütlesi). Yarıiletkenlerin dielektrik sabitleri için yapılan hesaplamalar çoğu yarıiletkende elektron-boşluk çiftinin 3 boyutlu ayırımı için 1 ile 10 nm aralığında olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.11. Yarıiletkenlerin boyutlarına göre sınıflandırılması. a) hacimli (3D), b) kuantum kuyu (2D), c) kuantum tel (1D), d) kuantum nokta (0D)

Bu kuantum noktaların elektronik yapısı lokalize olan bağlar ve delokalize olan bantların arasındadır. Fiziksel boyutları uyarma çapından daha küçük olduğu için, fizikokimyada kullanılan kutudaki tanecik (particle-in-a-box) modeli hesaplamaları için kuantum nokta çok iyi bir örnektir. Bu hesaplamalarda, kutudaki taneciklerin enerjileri kutunun boyutuna bağlıdır. Kuantum nokta için enerji aralığı kuantum noktanın boyutuna bağlıdır (Gaponenko 1998). Bu nedenle, Bohr exciton yarıçapından küçük partikül boyutuna sahip yapılarda, kuantum hapsolmeden (quantum confinement) dolayı azalan parçacık boyutuna paralel olarak, elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında maviye kayma (blue shift) meydana gelir (Alivisatos 1996).



Şekil 1.12. a) Her biri yaklaşık 20 nm genişliğinde ve 8 nm büyüklüğünde olan indiyum, galyum ve arsenikten oluşan yarıiletken kuantum noktalar (nanopartiküller), b) her biri yaklaşık 10 nm çapında olan ZnO nanoteller ve c) nanoçipler

Şekil 1.12.a'da her biri yaklaşık 20 nm genişliğinde ve 8 nm büyüklüğünde olan indiyum, galyum ve arsenikten oluşan yarıiletken kuantum noktalar (nanopartiküller), şekil 1.12.b'de her biri yaklaşık 10 nm çapında olan ZnO nanoteller ve şekil 1.12.c'de ise nanoteknolojinin bir ürünü olan nanoçipler görülmektedir.

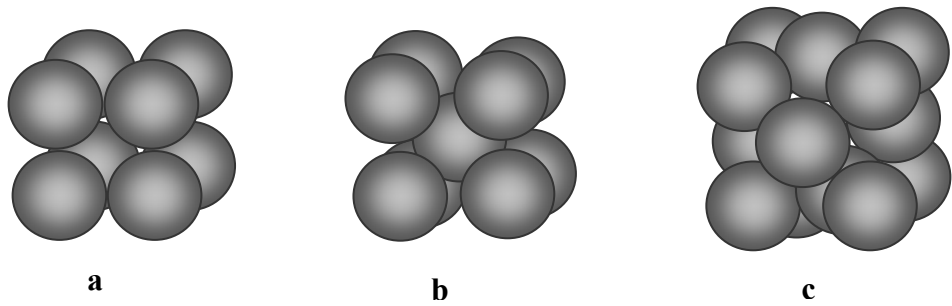
Nanoteknolojideki bu ilerlemelere paralel olarak, elektronik cihazlar hızlı bir gelişim sürecine girmiştir. Nanoyapılar elektronik cihazlarda daha hızlı data transferi ve daha küçük bir alanda, daha fazla kayıt yoğunluğu sağlamaktadır. 1950'li yıllardan beri nanoyapıların ve ince filmlerin gelişimiyle, manyetik disk sistemleri de hızlı bir şekilde gelişmiş ve daha geniş kapasiteli bilgi depolama cihazlarının merkezi olmuştur. Bu gelişimin sebebi açıktır; Daha yüksek data giriş hızına sahip, daha küçük bir diskte, daha fazla data yoğunluğu elde etmektir (Grochowski ve Thompson 1994). Kobalt ve demir gibi bazı maddelerin birkaç nanometre boyutlarındaki nanoparçacıkları, bulk hallerine göre, çok daha güçlü manyetik özellikler gösterebilirler. Bu da sabit disk teknolojisi, yüksek frekanslarda yansıtmayan radar emici kaplamalar gibi alanlarda uygulama bulabilmektedir. DNA'dan nanotüplere kadar birçok malzemeye eklenen nanokristaller, mor ötesi ışık altında ışıma yaparak bağlandıkları malzemelerin görüntülenmesinde önemli roller üstlenebilmektedirler. Nano boyutlardaki manyetik parçacıklara tümör hücrelerinin ilgi duyduğu moleküller bağlanarak, bunların tümör hücrelerinin izlenmesinde ve düşük frekanslı manyetik alanlar yardımıyla içeriden bağlanmasında kullanılması da mümkündür; ki bu özellik kanser tedavisinde önemli sonuçlar doğurabilir. Ancak, henüz yan etkileri tam olarak bilinmediği için, bu nano parçacıkların, aşırı dozda kullanımıyla vücutta birikme yapmaları ve özellikle beyinde ve vücudun diğer bölümlerinde işlevsel bozukluklara yol açma olasılığı üzerinde durulmaktadır.

Nanoteknolojide çok büyük öneme sahip olan bileşik yarıiletken materyallerin sentezi için uygulanan elektrokimyasal tekniklerde kullanılan substratların kristal yapısı çok büyük bir öneme sahiptir ve epitaksiyal büyümenin sağlanabilmesi için tek kristal forma sahip elektrotlar tercih edilir. Polikristalin yüzeylerde birden çok atomik yada moleküller boyutlardaki düzenlenmeler söz konusudur. Tek kristal yüzeyler ise, materyalin tamamında yüksek derecede bir düzenlenmeye ya da düzenli geometrik

tekrarlanabilirliğe sahiptirler. Polikristalin yüzeylerde bulunan birden fazla farklı oryantasyondaki kristal düzlemleri arasındaki sınırlar, üzerine adsorblanan materyalin elektriksel verimini azaltma eğilimi gösterdikleri için tek kristal forma sahip substratlar, polikristalin formdaki substratlara göre daha üstündür. İyonik maddelerin kararlı hale gelmesinde kristal örgü enerjisinin katkısı büyüktür. Örgü enerjisinin sağladığı kararlılıkla, iyonik maddelerin büyük bir çoğunluğu katı kristaller oluşturur. İyon, atom veya molekül olarak katıları oluşturan birimler çok çeşitli şekillerde düzenlenirler.

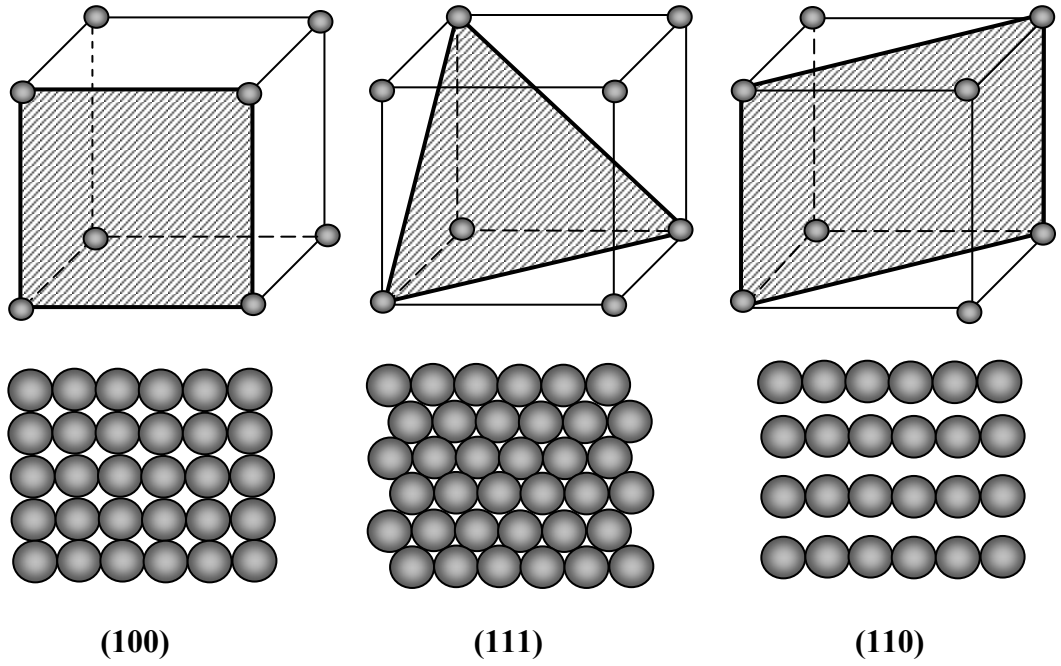
Sistem	Hücre kenar uzunlukları	Hücre açıları
Kübik	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Rombohedral	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Çizelge 1.1. Temel birim hücreleri



Şekil 1.13. a) Basit küp, b) hacim merkezli küp, c) yüzey merkezli küp

Katıların farklı yapılarını tanımlamak amacıyla birim hücre kavramı önerilmiştir. Üç eksen (x, y ve z) boyunca tekrarlandığında bütün kristali oluşturabilen en küçük kristal bölgesine birim hücre denir. Bir birim hücrenin büyüklüğünü ve şeklini birbirini kesen üç eksen boyunca a, b ve c uzunlukları ve bu eksenler arasındaki açılar belirler. Yedi tane temel birim hücre vardır (Çizelge 1.1).



Şekil 1.14. Basit küp yapısı için Miller indeksleri

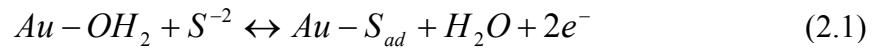
İyonik kristallerin yapılarının açıklanmasında sıkı istiflenme düzeninden yararlanılır. Adından da anlaşılacağı gibi sıkı istiflenme düzeninde tanecikler, aralarında en az boşluk bırakacak şekilde düzenlenirler. İki tür sıkı istiflenme vardır. Tanecikler arası boşlukların büyüklüğü bakımından birbirinin aynı olan bu türlerden birine kübik sıkı istiflenme, diğerine ise hekzagonal sıkı istiflenme denir. Kübik sıkı istiflenme yapısı aynı zamanda yüzey merkezli kübik yapıdır. Basit küp yapısı (sc) her köşede bir atoma sahip; hacim merkezli küp yapısı (bcc) küpün merkezinde fazladan bir atoma sahip; yüzey merkezli küp yapısı (fcc) ise, her bir yüzey düzleminde fazladan atomlara sahiptir. Şekil 1.13’de görülen basit küp, hacim merkezli küp ve yüzey merkezli küp yapıları arasında tanecikler arası boşluğu en az olanı yüzey merkezli küptür. Kübik

yapıya sahip bir kristal içerisinde genel olarak ele alınan üç düzlem şekil 1.14’de verilmiştir. Yapılardaki a, b ve c uzunlukları ters çevrilerek kullanımı daha kolay olan Miller indeksleri (hkl) elde edilir. Örneğin Şekil 1.14.a’daki düzlemin koordinatları $(1, \infty, \infty)$ ’dur ve düzlemin Miller gösteriminde değerler ters çevrilerek (1,0,0) halini alır, yani bu düzlem (100) düzlemidir denilir. Aynı yaklaşımla şekil 1.14.b’deki düzlemin (111) ve şekil 1.14.c’deki düzlemin de (110) düzlemi olduğu anlaşılır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda, elementlerin çok değişik substratlar üzerinde elektrokimyasal davranışları geniş çapta çalışıldı. Upd prosesi esasen depozitlenen metal ve substrat (Kolb 1978) arasındaki etkileşimler tarafından kontrol edilmesine karşın, metal-anyon ve metal-substrat etkileşimleri (Gomez *et. al.* 1995, Moller *et. al.* 1995), elektrotun yüzey yapısı (Markovic ve Ross 1993) gibi etkenler de önemli rol oynayabilirler. STM (Demir ve Shannon 1994), AFM (Chen *et. al.* 1992) ve X-ray tabanlı teknikler (Yee ve Abruna 1993, Wang *et. al.* 1994, Toney *et. al.* 1995) kullanılarak yapılan analizler ile beraber, tek kristal elektrotların kullanımı, upd prosesindeki mevcut farklı etkileşmelerin büyük ölçüde anlaşılmasına imkan sağlamıştır.

Schultze ve çalışma arkadaşları, altın elektrotlar üzerinde adsorblanan sülfürün elektrokimyasal özelliklerini pH'sı 13,8 olan (1,0 M NaOH + 1.10^{-5} M Na₂S) çözeltisinden incelediler. Au-S yapısının standart hidrojen elektrota karşı -0,6 V ile +0,4 V potansiyel aralığında dayanıklı olduğunu saptadılar. +0,4 V'dan daha pozitif potansiyellerde sülfür tabakası yüzeyden H₂S_(g) şeklinde sıyrılır. Bu özellikten faydalanarak, değişik potansiyellerdeki depozisyonlar için gereken yükleri ve her bir yapının H₂S şeklinde desorbsiyonu için yükleri kullanarak, elektrosorbsiyon değerliğini $\gamma=-2$ olarak hesaplayıp, reaksiyon mekanizmasını belirlediler (Wierse *et. al.* 1978)



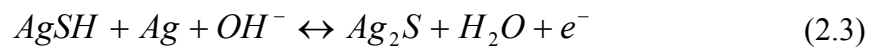
Shannon ve grubu, S tek tabakalarının ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° yapısında olduğunu gösterdi. Yaptıkları kulometri çalışması sonuçlarına göre, sülfür upd'si % 33'lük bir yüzey kaplamasına karşılık gelen $148 \pm 18 \mu C.cm^{-2}$ 'lik bir yük yoğunluğuna sahiptir (Demir ve Shannon 1994). Demir ve Shannon tek kristal formlu Au(111) ve Au(100) substratlarda CdS'ün elektrokimyasal davranışı üzerinde geniş çapta araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarının birinde, Au(100) substratta CdS tek tabakasının elektrokimyasal davranışını incelemek için çıplak Au(100) substratı üzerine S atomlarını, S'ün potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozit ettikten sonra S-Au(100) yüzeyine Cd atomlarını, Cd'un potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozit ederek CdS tek

tabakasını elde ettiler. Çıplak Au(100) substrat üzerinde Cd upd tabakası elektron transferine dayanıklı değildir. Eğer Cd-Au(100) elektrotu, upd pikinin negatif potansiyelinde çözeltiden çıkarılıp, aynı potansiyelde saf elektrolit çözeltisine daldırılır ve potansiyel pozitif yönde taranır, Cd'un sıyrılma piki gözlenmez. Cd upd pikinin dayanıksızlığı muhtemelen, Cd'un Au(100) elektrot içine difüze olarak alaşım oluşturması ve elektron transferinde potansiyel kontrolünün kaybolmasından kaynaklanır (Demir ve Shannon 1996). Bir diğer çalışmada Au(111) substrat üzerinde CdS'ü ECALE yöntemiyle tabakalaştıran Demir ve Shannon, Cd ilk üç tabakasının atomik seviyedeki yapısını STM tekniği ile açıkladılar. Başlangıç Cd upd tabakası, en yakın ikisi arasındaki boşluğun 0,33 ve 0,29 nm olduğu kararlı Au(111) kafes formundadır. H₂S bu yüzeyde potansiyel altı depozisyon potansiyelinde elektroliz edildiğinde S-S atomları arasındaki uzaklığın 0,34 nm olduğu, Au(111) kristal yapısına uygun kafes yapısı elde edilir. S tabakalaşmasıyla başlayan filmler, Cd tabakalaşmasıyla başlayan filmlerden daha fazla polikristalin özellik gösterirler (Gichuhi *et. al.* 1998).

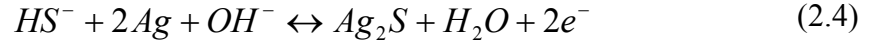
White ve grubu gümüşün düşük miller indeksine sahip substratları üzerinde sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesinde elektrokimyasal davranışını incelediler. İş fonksiyonları Ag(111) elektrot için 4,74 eV, Ag(110) için 4,52 eV ve Ag(100) için ise 4,64 eV değerlerine sahiptir. Tüm substratlar üzerinde yapılan çalışmalarda Şekil 2.1'de gözlenen A_a/A_c ve B_a/B_c dönüşümlü piklerine ait potansiyellerde, AgSH tabakasının oluşumuyla sonuçlanan HS⁻'nin oksidatif adsorbsiyonuna karşılık gelen reaksiyonu belirlediler.



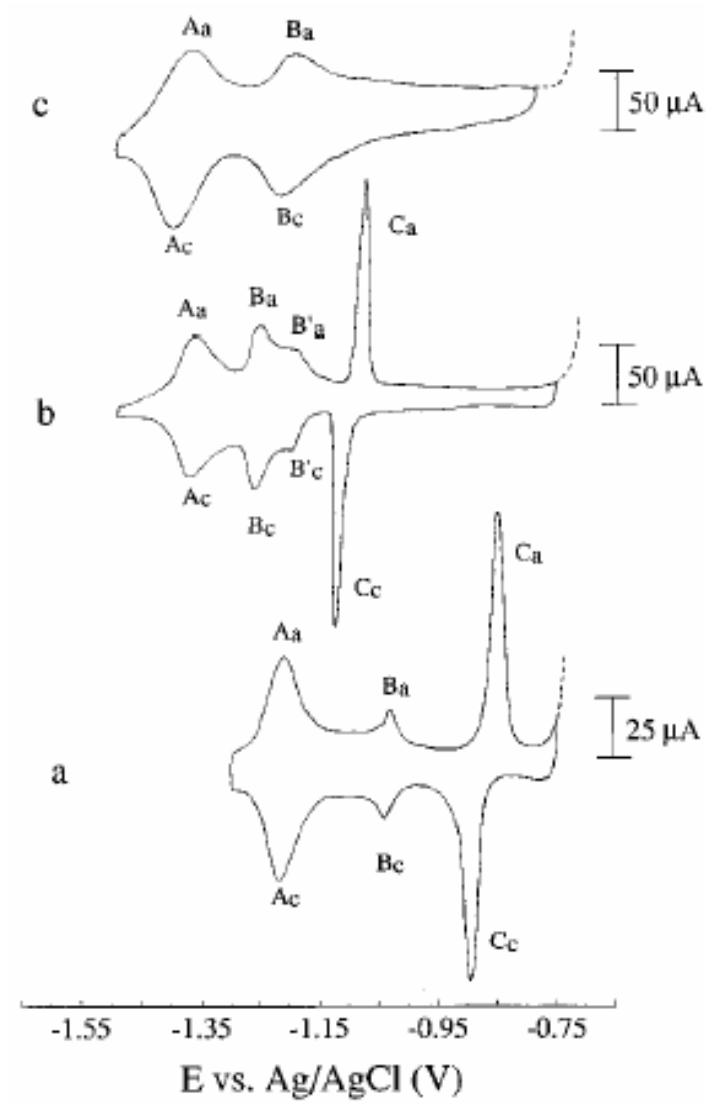
Ag(100) substrat üzerinde gözlenmeyip, Ag(111) ve Ag(110) substratlarda gözlenen C_a/C_c dönüşümlü piklerinin ise oluşan AgSH tabakasının Ag₂S oluşturmak üzere oksidasyonuna karşılık geldiğini tespit ettiler.



Toplam reaksiyon ise;

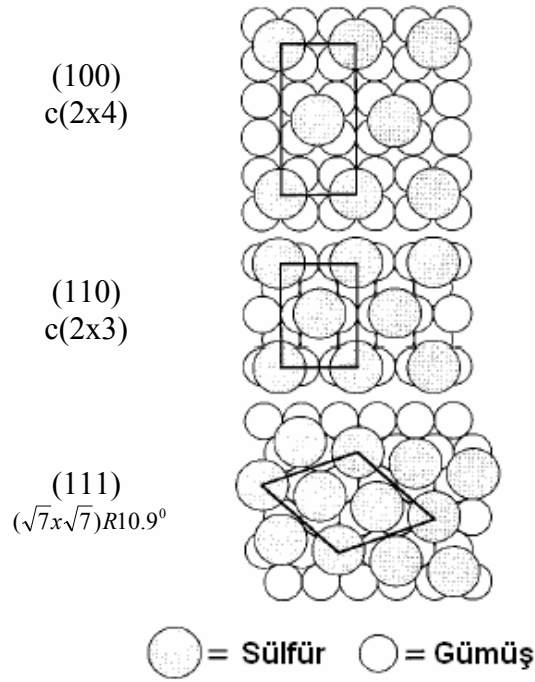


şeklindedir.



Şekil 2.1. 0,2 M NaOH + 0,75 mM Na₂S ihtiva eden çözeltiden a) Ag(111), b) Ag(110) ve c) Ag(100) tek kristal substratlar üzerinde alınmış voltamogramlar. (a ve b için $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$, c için $v=200 \text{ mV.s}^{-1}$) (Hatchett *et. al.* 1996)

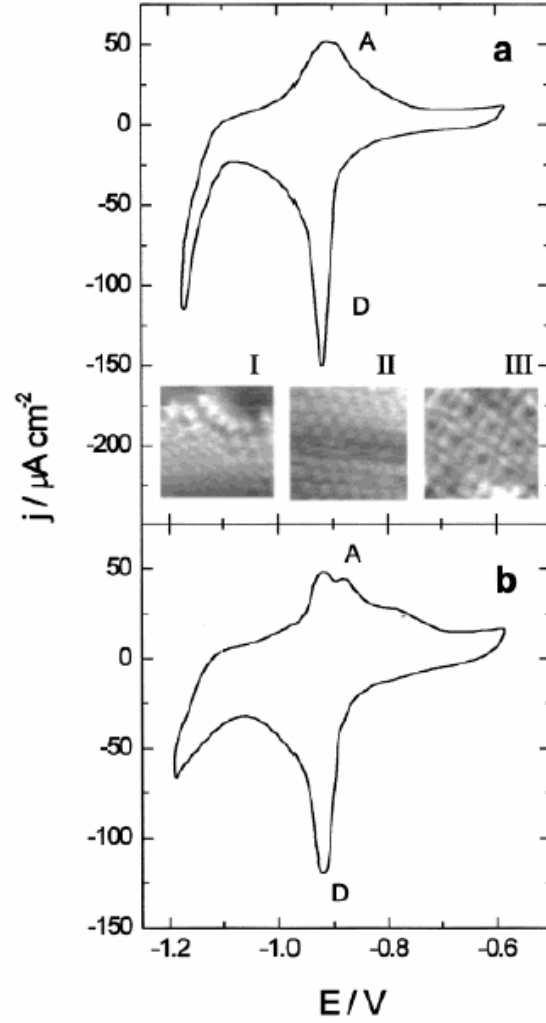
Yine aynı çalışmada yapılan EQCM (Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals) çalışmalarından sülfürün Ag(111) üzerinde % 44 yüzey kaplaması ile $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R10.9^\circ$, Ag(110) üzerinde % 50 yüzey kaplaması ile $c(2 \times 3)$, Ag(100) üzerinde ise % 25 yüzey kaplaması ile $c(2 \times 4)$ şeklinde düzenlendiklerini belirlediler (Şekil 2.2) (Hatchett *et. al.* 1996).



Şekil 2.2. EQCM çalışmaları sonucu, Ag substratlar üzerinde S depozisyonu için ileri sürülen düzenlenmeler (Hatchett *et. al.* 1996)

Salvarezza ve çalışma grubu $(0,1 \text{ M NaOH} + 3.10^{-3} \text{ M Na}_2\text{S})$ ihtiva eden çözeltiden, Au(111) elektrot üzerinde adsorblanan sülfürün potansiyele bağlı olarak değişimlerini in-situ STM tekniği ile inceledi. Bu çalışmada, potansiyel -600 mV 'dan -800 mV 'a değiştirildiğinde dikdörtgen biçimli S_8 yapısından, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{S}$ kafes yapısının oluşumuna doğru bir değişim olduğu gözlemlendi. Bu proses sülfür atomlarının desorbsiyonunun, dikdörtgen biçimli tetramer yüzey yapılarının oluşumuna ve sülfür atomlarının en yakın boşluklara kaymasına neden olmaktadır. Yine aynı çalışmada, potansiyel -800 mV 'dan -1000 mV 'a doğru değiştirildiğinde ise, Au(111) yüzeyinden

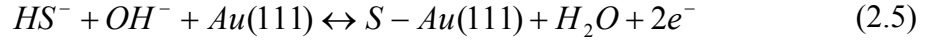
$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ kafes yapısının hızlı desorbsiyonu gözlemlendi. -800 mV'a geri tarama yapıldığında sülfür atomlarının $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ formunda adsorbe olduğu belirlendi (Vericat *et. al.* 2000).



Şekil 2.3. (0,1 M NaOH + 3.10^{-3} M Na₂S) çözeltisinden a) Cam üzerine buhar depozisyonu ile elde edilmiş Au ve b) Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde alınmış voltamogramlar. Orta kısımda I) E=-1,0 V, II) -0,85 V ve III) -0,6 V'da yapılan potansiyel kontrollü elektrolizler sonucu elde edilen S yapılarının STM görüntüleri (Martin *et. al.* 2001)

Salvarezza ve arkadaşları sülfürün elektrokimyası ile ilgili yaptıkları diğer bir çalışmada (0,1 M NaOH + 3.10^{-3} M Na₂S) çözeltisinden, cam üzerine buhar depozisyonu ile elde edilen Au ve Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde aldıkları

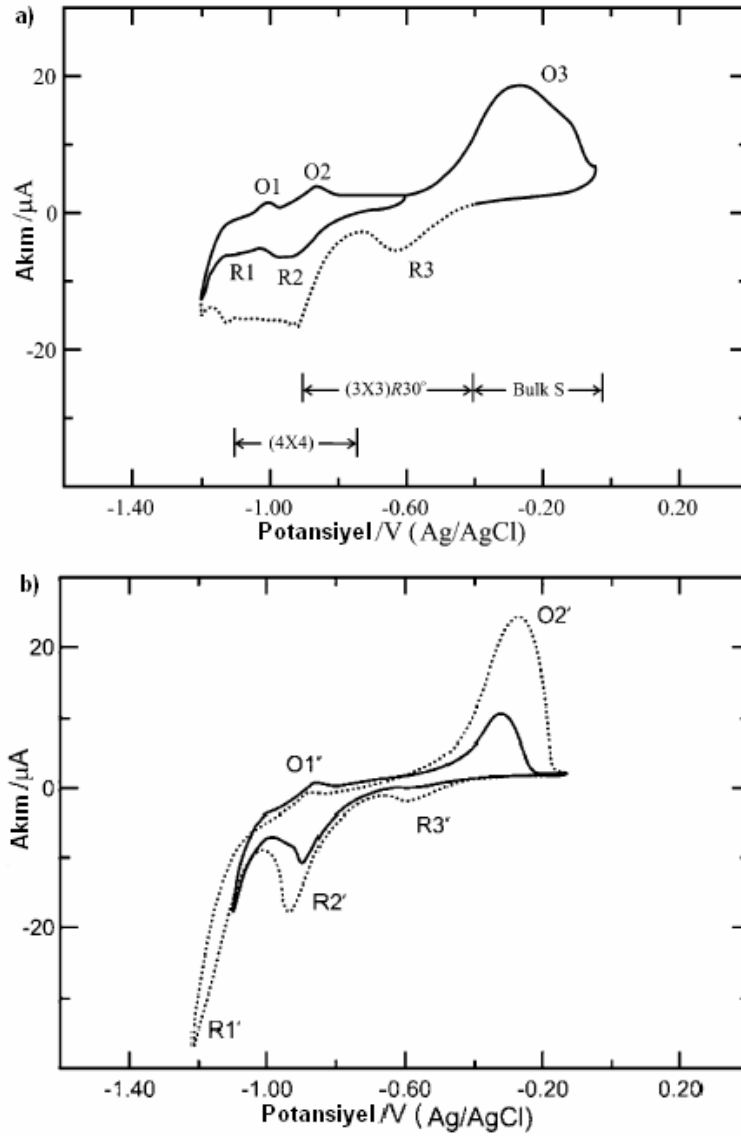
voltamogramlardan (Şekil 2.3) adsorbsiyon (A) ve desorbsiyon (D) piklerinin altındaki yükü $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ yapısına karşılık gelen $150\pm10 \mu\text{C.cm}^{-2}$ olarak hesapladılar ve aşağıdaki mekanizmayı ileri sürdüler.



Yaptıkları STM çalışmalarında ise, -1.0 V'da sülfürün tek kristal Au substratın basamak kenarlarında adsorblandığını, -0,85 V'da sülfürün tek tabaka adsorbsiyonunu, -0,6 V'da ise sülfürün altın elektrotlar üzerinde S_8 yapısında adsorbsiyonunu gözlemlediler. Yapılan krontamperometri çalışmalarının BFT modeline fit edilmesi ile sülfür desorbsiyonunun 2-boyutlu çekirdekleşmeyi takip eden ani mekanizmayla uyumlu olduğunu ileri sürdüler (Martin *et. al.* 2001)

Gonzalez ve grubu S/Au(111) bağı için yaptıkları yüksek rezölüsyonlu fotoemisyon çalışmalarında, S/Au(111) ara yüzey yapısının sıcaklığın ve yüzey kaplamasının bir fonksiyonu olarak kompleks davranış gösterdiğini belirttiler. Sülfürün düşük yüzey kaplamalarında altın substratın yüzey merkezli kübik çukur kısımları, S adsorbsiyonu için enerji yönünden en uygun kısımlardır. Sülfürün yüzey kaplamasındaki artış ile beraber Au-S bağı zayıflar ve buna paralel olarak S-S bağı kuvvetlenir. Au(111) tek kristal substrat üzerinde sülfürün % 40 kaplamalarında S_n ($n>2$) moleküler yapısı meydana gelir (Rodriguez *et. al.* 2003).

Stickney ve arkadaşları sülfür ve tiyosülfat çözeltilerinden altın elektrotlar üzerinde sülfür atomik tabakalarının oluşumunu EC-STM (Elektrokimyasal taramalı tünelleme mikroskobu), UHV-EC (Aşırı yüksek vakum elektrokimya) ve TLEC (İnce tabaka elektrokimya) tekniklerini kullanarak incelediler. Şekil 2.4.a'da polikristalin altın elektrotun (1,0 mM Na_2S + 0,10 M K_2SO_4 + 0,10 M KOH) içeren çözeltideki elektrokimyasal davranışı verilmektedir. Açık devre potansiyelinden (-0,6 V) negatif potansiyellere doğru tarama yapıldığında, -0,94 V'da R_2 ve -1,1 V'da R_1 pikleri gözlenmektedir. Bu piklerin altındaki yük yoğunluğu % 30 sülfür kaplamasına ve $2 e^-$ transferine karşılık geldiği tahmin edilen, $100 \mu\text{C.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



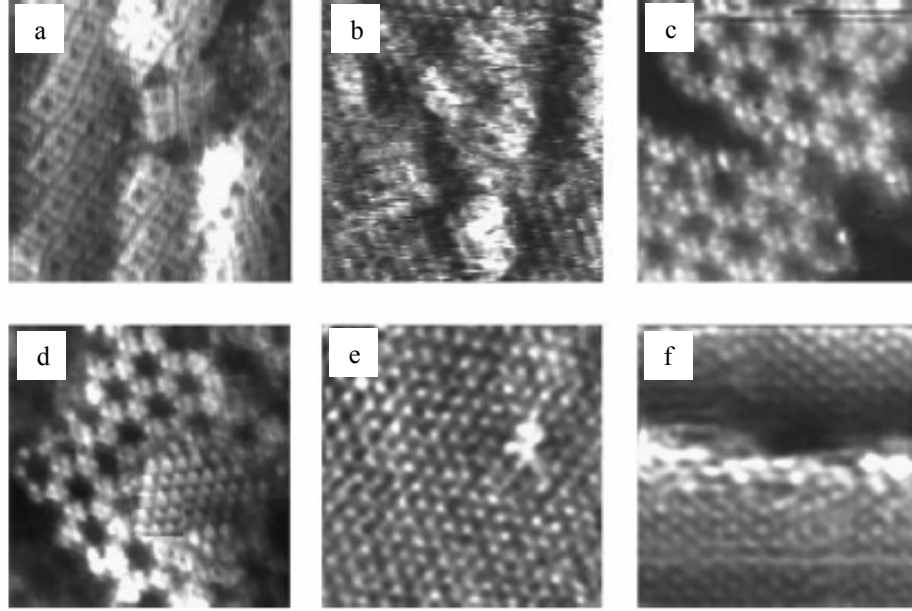
Şekil 2.4. Altın elektrotun, a) (1,0 mM Na_2S + 0,10 M K_2SO_4 + 0,10 M KOH) içeren çözeltideki ve b) (6,0 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0,10 M K_2SO_4 + 0,10 M KOH) içeren çözeltideki 5 mV.s^{-1} tarama hızlarında alınmış voltamogramlar (Lay *et. al.* 2003)

Tarama yönü anodik yönde değiştirildiğinde ise, $-1,0 \text{ V}$ 'da O_1 ve $-0,86 \text{ V}$ 'da O_2 pikleri gözlenir. O_1/R_1 ve O_2/R_2 pikleri sülfürün potansiyel altı depozisyon pikleridir. Pozitif potansiyellere doğru taramaya devam edildiğinde ise, akım değeri çok yüksek olan ve yığın sülfür ve polisülfürlerin oluşumuna karşılık gelen O_3 piki gözlenir. Polisülfür ve yığın sülfür oluşumu $-0,6 \text{ V}$ 'da başlar ve $0,0 \text{ V}$ 'a kadar devam eder. $0,0 \text{ V}$ 'dan tekrar negatif yöne doğru tarama yapıldığında ise, ilk taramada gözlenmeyen R_3 piki ortaya

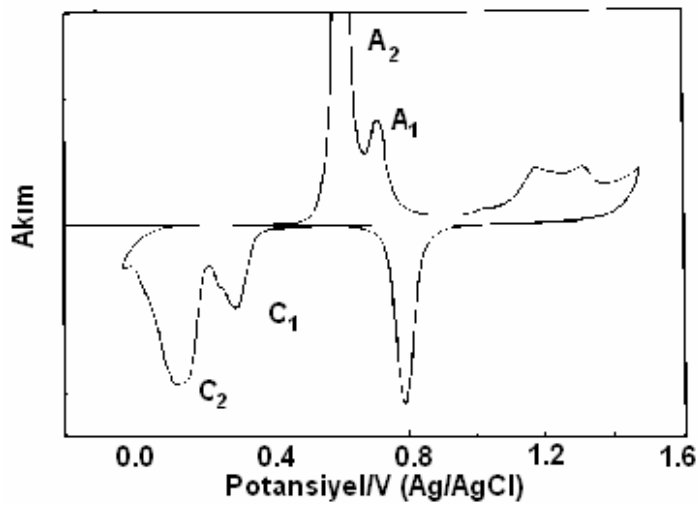
çıkar. R_3 pikine ait potansiyelde yüzeyde oluşan yığın sülfür veya polisülfürler sıyrılır. Fakat akım olarak R_3 piki O_3 pikine göre çok daha küçüktür. Bu durum yığın sülfür tabakasının tamamının R_3 pik potansiyelinde sıyrılmayıp, bir kısmının da R_1 ve R_2 pik potansiyellerinde sıyrıldığını göstermektedir. Şekil 2.4.b’de polikristalin altın elektrotun ($6,0 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0,10 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0,10 \text{ M KOH}$) içeren çözeltideki elektrokimyasal davranışı verilmektedir. Açık devre potansiyelinden ($-0,23 \text{ V}$) negatif potansiyellere doğru tarama yapıldığında (kesiksiz çizgiler), $-0,90 \text{ V}$ ’da R_2' piki gözlenmektedir. Bu pikin altındaki yük yoğunluğu sülfür ihtiva eden çözeltiden alınan voltamogramdaki R_1 ve R_2 piklerinde olduğu gibi, % 33 sülfür kaplamasına karşılık geldiği tahmin edilen $110 \mu\text{C.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Eğer daha fazla negatif potansiyellere doğru tarama yapılırsa, muhtemelen çözücünün bozunmasından kaynaklanan R_1' piki gözlenecektir. Tarama yönü değiştirildiğinde, $-0,88 \text{ V}$ ’da oluşan upd tabakalarının sıyrılmasına karşılık gelen ve sülfür çözeltisindekinin aksine iki değilde bir pik ile karakterize edilen O_1' piki gözlenir. Pozitif yöndeki taramanın devamında yine akım değeri çok yüksek olan ve yığın sülfür ve polisülfürlerin oluşumuna karşılık gelen O_2' piki gözlenir. Polisülfür ve yığın sülfür oluşumu $-0,6 \text{ V}$ ile $-0,2 \text{ V}$ arasında olur. Kesikli çizgiler ikinci taramayı vermektedir ve dikkat edilecek olursa, ikinci taramada O_2' pikinde oldukça fazla bir artış vardır. Bu da O_2' pikinin $-1,0 \text{ V}$ ’un altındaki potansiyellerde tiyosülfatın indirgenmesiyle oluşan sülfür tabakalarının oksidasyonuna karşılık geldiğini göstermektedir. Tekrar negatif yöne doğru tarama yapıldığında ise, ilk taramada gözlenmeyen R_3' piki sülfür çözeltisinden alınan voltamogramdaki R_3 piki ile aynı özelliğe sahiptir (Lay *et. al.* 2003)

Salvarezza ve arkadaşları daha sonraları sülfürün elektroadsorbsiyonu için yaptıkları daha detaylı in-situ STM çalışmalarında (Şekil 2.5), Au(111) substratlar üzerinde, sülfür ihtiva eden çözeltiden, değişik potansiyellerde yaptıkları elektrodpozisyonlarda farklı yapıların meydana geldiğini gözlediler. $-0,60 \text{ V}$ ’daki elektrodpozisyonunda S_8 yapısının, $-0,65 \text{ V}$ ’da hem S_8 yapısı hem de $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ yapısını ihtiva eden kompozisyon yapısının, $-0,70 \text{ V}$ ’da S_3 yapısının, $-0,75 \text{ V}$ ’da hem S_3 yapısı hem de $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ yapısını ihtiva eden kompozisyon yapısının, $-0,80 \text{ V}$ ’da $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ yapısının ve $-1,0 \text{ V}$ ’da ise Au(111) tek kristal forma sahip substrat yüzeyindeki tek atomik basamakların

kenarlarında (1x1) formunda meydana gelen sülfür yapısının oluştuğunu gözlemlediler (Vericat *et. al.* 2004).

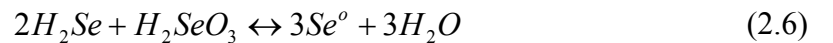


Şekil 2.5. Sülfür elektrodpozisyonu için (6 x 6 nm²) boyutlarında alınmış in-situ STM atomik görüntüleri; a) -0,60 V'da S₈ yapısı, b) -0,65 V'da hem S₈ yapısı hem de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ yapısı, c) -0,70 V'da S₃ yapısı, d) -0,75 V'da hem S₃ yapısı hem de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ yapısı, e) -0,80 V'da $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ yapısı, f) -1,0 V'da Au(111) yüzeyindeki basamak kenarlarında (1x1) sülfür yapısı (Vericat *et. al.* 2004)

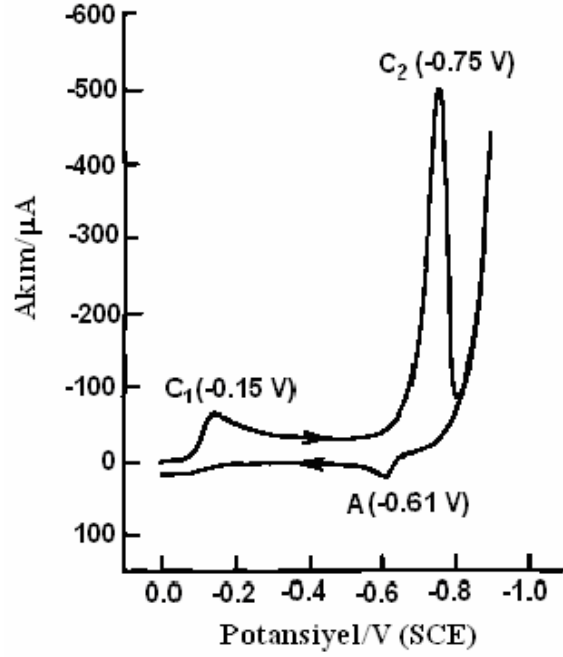


Şekil 2.6. Au(111) tek kristal elektrotun (1,0 mM SeO₂ + 20 mM H₂SO₄) çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 5 mV.s⁻¹ (Lister ve Stickney 1996)

Lister ve Stickney, Au(111) ve Au(110) tek kristal forma sahip substratlar üzerinde selenyumun elektrokimyasal davranışını voltametri tekniğini, oluşan filmlerin yapılarını da STM tekniğini kullanarak incelediler. Au(111) tek kristal elektrotun (1,0 mM SeO₂ + 20 mM H₂SO₄) çözeltisi içinde 5 mV/s tarama hızında alınmış voltamogramı Şekil 2.6'da verilmiştir. Çalışma elektrotunun potansiyeli 0,6 V'dan negatif potansiyellere doğru tarandığında yaklaşık 0,4 V'da oluşmaya başlayan C₁ piki potansiyel altı depozisyon pikine benzemektedir. Daha negatif potansiyelerde meydana gelen ve sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık gelen ve en az iki selenyum atomik tabakasının oluşumu ile sonuçlanan C₂ piki ise, C₁ pikine göre daha az potansiyel altı depozisyon pikine benzemektedir. 0,0 V'dan daha negatif potansiyelerde, Se'un yığın depozisyonu meydana gelmektedir. Tarama yönü pozitif potansiyellere doğru çevrildiğinde, yaklaşık 0,55 V'da (Pik A₂) yığın selenyumun sıyrılmasına ve 0,70 V'da (pik A₁) upd tabakasının sıyrılmalarına ait pikler gözlenir. Sistemin açık devre potansiyeli 0,41 V olarak tespit edilmiş olup, yığın depozisyon piki yaklaşık -0,2 V'da meydana gelir. C₁ ve C₂ pikleri, Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyelerde meydana geldikleri için C₁ ve C₂ piklerinin potansiyel altı depozisyon pikleri olduğunu söylemek mümkün değildir. Dolayısıyla bu iki pik overpotential (potansiyel üstü) potansiyellerinde meydana gelmektedir. Bu sebeple bu iki pikin sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık geldiği belirtilmektedir. Se'un tek atomik tabaka halinde elektroddepozisyonu için üç yol önerilmektedir. Birincisi; C₁ pik potansiyelinde potansiyel kontrollü elektroliz yapmak. İkincisi; C₂ pikinden sonraki potansiyelerde yığın selenyum tabakalarını oluşturduktan sonra, oluşturulan tabakaların yığın sıyrılma pikine ait potansiyelde (+0,7 V) oksidasyonu ile yüzeyde atomik Se tabakasını bırakılması. Üçüncüsü ise; yine C₂ pikinden sonraki potansiyelerde yığın selenyum tabakalarını oluşturduktan sonra, elektrotun selenyum ihtiva eden çözeltiden çıkarılıp, 5,0 mM sodyum borat (selenyum türlerini ihtiva etmeyen) çözeltisinde -0,7 V'da yığın selenyum tabakalarının Se⁻² şeklinde yüzeyden sıyrılıp, yüzeyde atomik Se tabakasının bırakılmasıdır. Elektrotun selenyum ihtiva etmeyen çözeltiye değiştirilmesinin sebebi,

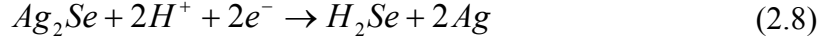
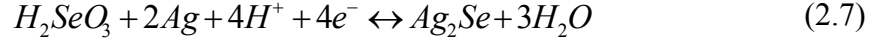


reaksiyonunun meydana gelmesidir, ki bu durumda çözeltide oluşan kolloidal selenyum filmin içine difüze olarak atomik tabaka selenyum oluşumunu engeller (Lister ve Stickney 1996).

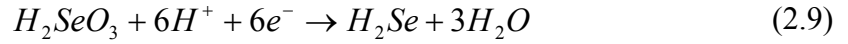


Şekil 2.7. %1'lik (HCl+HNO₃) karışımında 100 μg/ml Se⁺⁴ ihtiva eden çözeltide gümüş disk elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı:100 mV.s⁻¹ (Ishiyama ve Tanaka 1996)

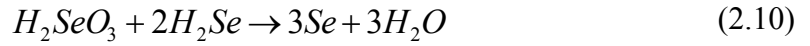
Ishiyama ve Tanaka HCl ve HNO₃ asit karışımındaki çözeltilerden, gümüş disk elektrotlar üzerinde selenyumun elektrokimyasal davranışını incelediler. HCl+HNO₃ asit karışımı selenyumun elektrokimyasal davranışını incelemek için çok uygun bir elektrolit sistemidir. Çünkü böyle bir çözücü sisteminde, selenyum herhangi bir kimyasal reaksiyon ile bozunmazken, ortamda bulunması muhtemel birçok metal iyonu bozunur. Selenyumun redüksiyonu iki pik ile (C₁ ve C₂), oksidasyonu ise bir pik ile (A) karakterize edilmiştir (Şekil 2.7). C1 pikine ait potansiyelde depozisyon, C2 pikine ait potansiyelde ise desorbsiyon söz konusudur. Sırasıyla C1 ve C2 piklerinde meydana gelen reaksiyonlar;



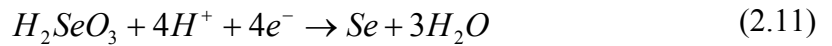
Çözeltideki 100 µg/ml'den daha fazla selenyum konsantrasyonlarında, elektrot yüzeyinde tamamen sıyrılmayan Ag₂Se filmi oluşur ve Ag₂Se filmi ile kaplanan elektrot inert özellik göstermeye başlar. Bunun sonucunda, H₂SeO₃ sıyrılma pikinden (C₂) daha negatif potansiyellerde direk olarak H₂Se'ye indirgenir.



Açığa çıkan H₂Se sayesinde, elektrot yüzeyinden belli uzaklıkta selenyumun kırmızı renkli çökeleği meydana gelir.



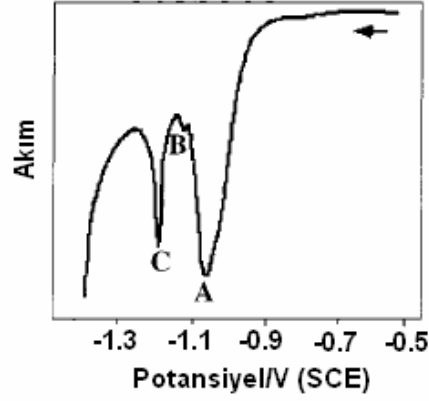
Bu reaksiyonun hızı çözeltideki Se⁺⁴ konsantrasyonuna bağlıdır ve 400 µg/ml'den daha fazla olan selenyum konsantrasyonlarında çok hızlıdır. Böyle bir durumda, elektrot yüzeyinde,



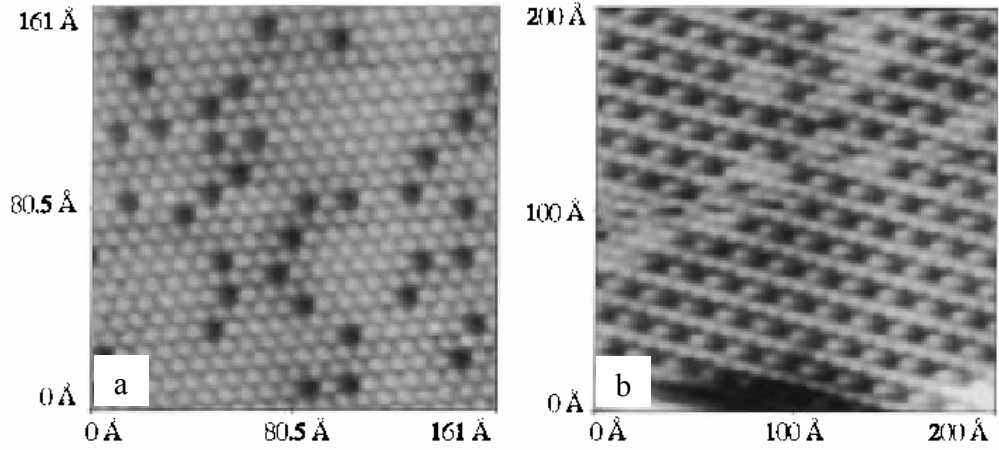
reaksiyonu meydana gelir (Ishiyama ve Tanaka 1996).

Stickney ve grubu Se'un elektrokimyasal özelliklerini inceledi. Sonuçlar tek kristal Au(100) substrat üzerinde düşük kaplamaya sahip dört tane kararlı Se yapısının olduğunu gösterdi. SPM (Taramalı prob mikroskobu) incelemeleri sonucu; p(2x2)

($\theta_{\text{Se}} = 25\%$), $2 \times \sqrt{10}$ ($\theta_{\text{Se}} = 33\%$), $c(2 \times 2)$ ($\theta_{\text{Se}} = 50\%$) ve $3 \times \sqrt{10}$ ($\theta_{\text{Se}} = 89\%$) yapıları tespit edildi ve $3 \times \sqrt{10}$ ($\theta_{\text{Se}} = 89\%$) yapısının çok sayıda Se_8 halkasından oluştuğu gözlemlendi (Huang *et. al.* 1997).



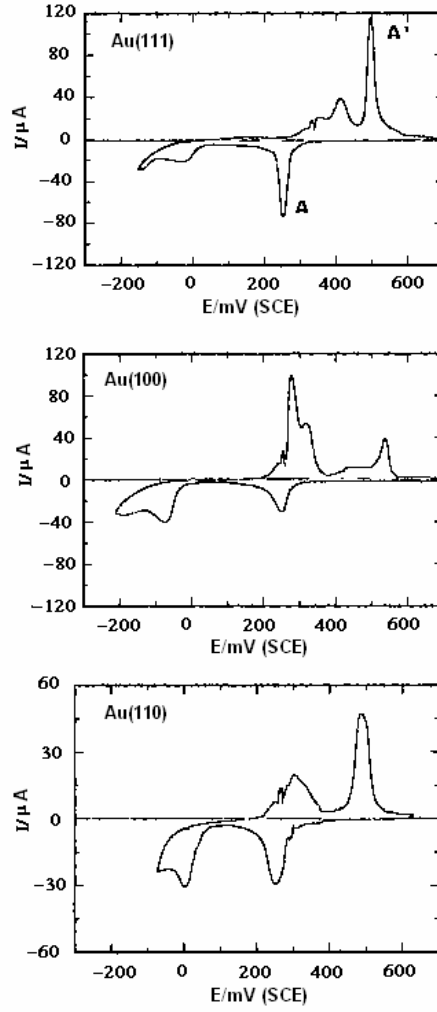
Şekil 2.8. Ag(111) substrat üzerinde oluşturulan yığın Se'un 10 mM NaOH çözeltisi içinde sıyrılmasına ait voltamogram (Cavallini *et. al.* 1999)



Şekil 2.9. Ag(111) substrat üzerinde oluşturulan yığın selenyumun a) -1,04 V ve b) -1,19 V'da sıyrılmaları ile elde edilen STM görüntüleri (Cavallini *et. al.* 1999)

Guidelli ve arkadaşları, Ag(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde Se atomik tabakalarını oluşturarak, STM tekniği ile morfolojik incelemeler yaptılar. Bunun için, pH'sı 6 olan fosforik asit ortamında, 1,0 mM SeO_3^{2-} ihtiva eden çözeltiden selenyumu yığın halde depozit ettikten sonra, modifiye elektrotu 10 mM NaOH (SeO_3^{2-} ihtiva

etmeyen) çözeltisine daldırarak, elektrotun potansiyelini -0,6 V'dan başlayarak daha negatif potansiyellere doğru taramak suretiyle yüzeyde selenyum atomik tabakalarını oluşturdular. Sıyrılmaya ait voltamogram şekil 2.8'de verilmiştir. -1,5 V'da oluşan A piki yığın selenyumun çözünen Se^{-2} formuna dönüşümüne karşılık gelmektedir. Sırasıyla -1,15 V ve -1,20 V'da meydana gelen B ve C pikleri ise, değişik formlarda iki selenyum üst tabakasının sıyrılmalarına karşılık gelir. -1,04 V ve -1,19 V potansiyellerdeki Se sıyrılmaları sonucu elde edilen STM görüntüleri şekil 2.9'da verilmiştir. -1,04 V'da, boşlukların olduğu $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ yapısı meydana gelirken, -1,19 V'da, $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7} R19.1^\circ$ yapısına karşılık gelen Se_8 halkaları oluşmaktadır (Cavallini *et. al.* 1999).



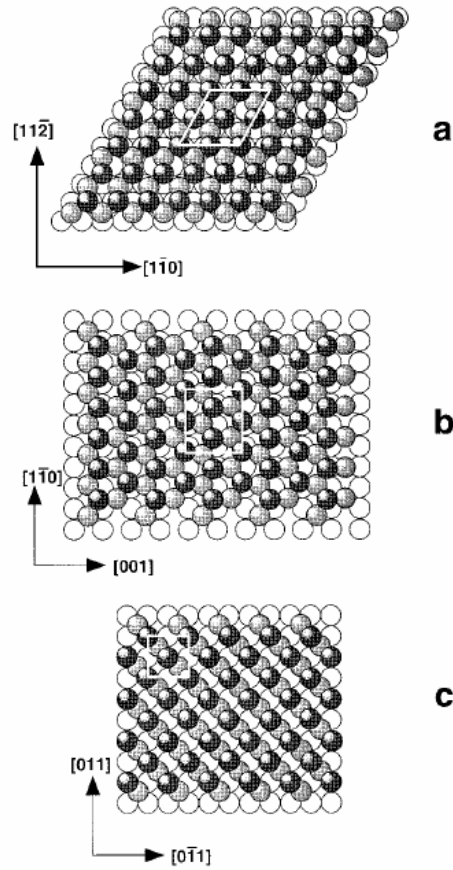
Şekil 2.10. 0,4 mM Te^{+4} ve 10 mM H_2SO_4 içeren çözeltiden Au elektrotlar üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (Hayden *et al.* 1997)

Nandhakumar ve grubu düşük miller indisine sahip olan Au(111), Au(100) ve Au(110) altın elektrotlar üzerinde tellürün upd tabakalarını dönüşümlü voltametri ve in-situ STM tekniği ile incelediler. Tüm altın elektrotlar üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyonunu yaklaşık 250 mV (1. upd piki) ve -0,034 mV (2. upd piki) değerlerinde iki pik ile karakterize ettiler ve yığın depozisyon pikini -0,140 mV'da gözlemlediler. Oluşan tellür upd tabakalarının desorbsiyon prosesi de iki ayrı potansiyelde meydana gelmektedir (Şekil 2.10). Potansiyel altı depozisyon pik akımlarının ve pik potansiyellerinin tarama hızının kareköküne karşı grafikleri 2 boyutlu ani çekirdekleşme ve çekirdek gelişimini göstermektedir. Her bir elektrot üzerindeki hem birinci, hem de ikinci potansiyel altı depozisyon pik potansiyellerinde yapılan elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen filmlerin in-situ STM incelemelerinden ve piklerin altında kalan alanların integrasyonundan hesaplanan yüzey kaplamaları ve düzenlenmeler Çizelge 2.1'de verilmiştir (Hayden *et al.* 1997).

Substrat yapısı	upd piki	Yüzey kaplaması (STM'den)	Yüzey kaplaması (yükten)	Düzenlenme
(100)	Birinci	0,26±0,01	0,24±0,01	(2x2)
(100)	İkinci	0,30±0,01	0,71±0,02	$2x\sqrt{10}$
(110)	Birinci	0,61±0,01	0,61±0,02	c(2x8)
(110)	İkinci	0,81±0,01	0,82±0,02	c(2x6)
(111)	Birinci	0,42±0,01	0,42±0,02	(12x12)
(111)	İkinci	0,90±0,01	0,93±0,02	(1x1)

Çizelge 2.1. Au substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak adsorblanan tellürün düzenlenmeleri (Hayden *et al.* 1997)

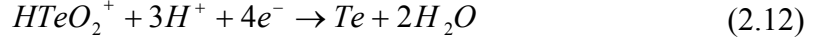
Nandhakumar ve grubu daha sonraki çalışmalarında Cd ve Te'ün potansiyel altı depozisyon potansiyelerinden faydalananarak, CdTe bileşik yarıiletkenini ECALE tekniği ile sentezlediler. Te'ün elektrodpozisyonu için birinci potansiyel altı depozisyon pik potansiyelini kullandılar. Yaptıkları STM çalışmalarından, CdTe'ün Au(111) substrat üzerinde (3x3), Au(110) üzerinde (2x3) ve Au(100) üzerinde c(2x2) yapısında geliştiğini gördüler (Şekil 2.11) (Hayden *et. al.* 1998)



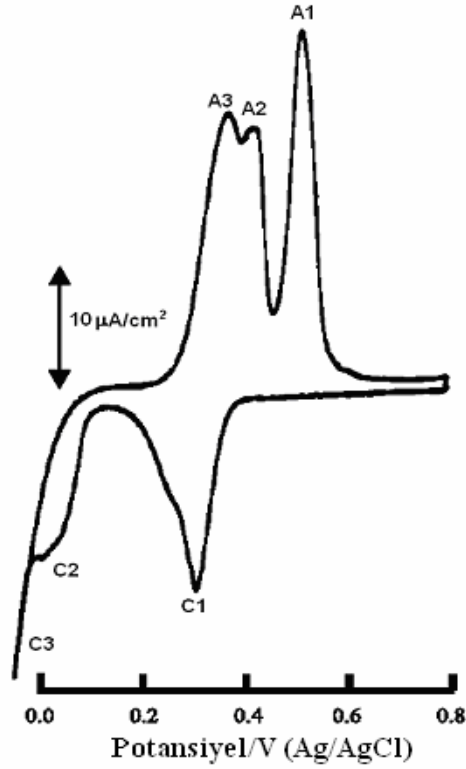
Şekil 2.11. a) Au(111)-(3x3)CdTe, b) Au(110)-(2x3)CdTe, c) Au(100)-c(2x2)CdTe yapıları (Hayden *et al.* 1998)

Stickney ve grubu Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde Te'ün elektrodpozisyonunu STM tekniği ile incelediler. Au(111) substrat üzerinde Te'ün potansiyel altı depozisyonunu Hayden ve grubu gibi iki ayrı potansiyelde, iki ayrı pik şeklinde karakterize ettiler (Şekil 2.12). C1 piki % 33 yüzey kaplamasına karşılık gelir

ve bu pik potansiyelinde meydana gelen reaksiyon dört elektron transferine karşılık gelir,



Yaklaşık 0,07 V değerinde gözlenen C2 piki, tellürün yığın depozisyon pikinden hemen önce meydana gelmektedir ve yığın depozisyon piki yanında omuz formunda olduğu için ayırımı güçtür. Fakat C2'nin sıyrılmasına karşılık gelen pikten % 50 veya % 60 yüzey kaplamasına karşılık geldiği tahmin edilmektedir.



Şekil 2.12. Au(111) elektrotun, 0,25 mM $H\text{TeO}_2^+$ ve 20 mM H_2SO_4 (pH:2,1) ihtiva eden çözeltideki voltamogramı. Tarama hızı: 5 mV.s^{-1} (Sorensen *et. al.* 2001)

Tellürün Au(111) substrat üzerinde yığın depozisyonu 0,05 V'da başlamaktadır (pik C3). C1 piki denge potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde meydana geldiği için

potansiyel altı depozisyon piki olarak düşünölmektedir. C2 piki ise, denge potansiyelinden negatif potansiyellerde meydana geldiği için potansiyel altı depozisyon piki değildir ve yüzey kaplamasına bakıldığında yığın depozisyonu özelliği de göstermemektedir. Bu yüzden C2 pikinin yığın depozisyon piki ile aynı anda meydana gelen sınırlı yüzey kaplamasına karşılık geldiği ileri sürölmektedir. Yapılan STM çalışmalarına göre; Birinci upd pikinde % 33 yüzey kaplamasına karşılık gelen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ yapısı meydana gelir. İkinci upd pikinde ise, daha yüksek yüzey kaplaması meydana gelir ve yüzey pürüzlölüğünün artışına neden olan yapılar oluşur. Başlangıçta gözlenen ve % 36 kaplamanın olduğu ($\sqrt{7} \times \sqrt{13}$) yapısı, hemen % 44 kaplamanın olduğu (3x3) yapısına dönüşür (Sorensen *et. al.* 2001).

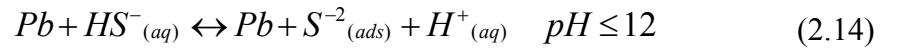
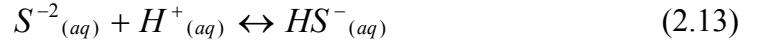
IR dedektörleri, fotodiyotlar, fotorezistörler ve Pb^{+2} iyon seçici sensörler gibi teknolojik uygulamalarda büyük bir öneme sahip olan PbS, PbSe ve PbTe bileşik yarıiletken materyalleri 300 K'de sırasıyla 0,41, 0,27 ve 0,31 eV gibi dar bandgap değerlerine sahiptirler (Kothiyal ve Ghosh 1990, Alivisatos 1996, Gautier *et. al.* 1998). Kurşun kalkojenler, moleküler demet epitaksi (MBE) (Springholz *et. al.* 2001), atomik tabaka epitaksi (ALE) (Zhang 2000), kimyasal banyo depozisyon (CBD) (Henglein 1989, Grazdanov *et. al.* 1999), kimyasal buhar depozisyon (CVD) (Grundemann *et. al.* 1995), yüzey iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu (SILAR) (Fendler ve Meldrum 1995, Kannianen *et. al.* 1996) ve elektrokimyasal teknikler (Saloniemi *et. al.* 2000, Öznölüer *et. al.* 2005, Ivanou *et. al.* 2005) gibi değişik teknikler kullanılarak sentezlendi.

Scharifker ve Ferreira'nın yaptığı çalışmada, sülfür kaynağı olarak Na_2S 'ün ve substrat olarak metalik kurşun elektrotun kullanıldığđı PbS'ün anodik elektrodepozisyonu şu basamaklardan oluşur.

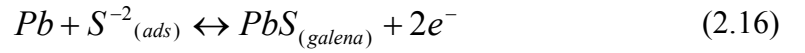
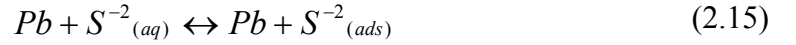
- i. Çıplak kurşun substrat yüzeyine sülfür iyonlarının adsorbsiyonu
- ii. PbS birim hücresi kalınlığında PbS tabakasının çekirdekleşme ve büyümesi
- iii. Birinci tabakanın üzerinde, PbS ikinci tabakasının, birinci tabaka ile aynı kristalografik özellikte depozisyonu.

- iv. Anodik filmin yüzey alanını artıracak şekilde, filmin alan etkili olarak gelişimi.

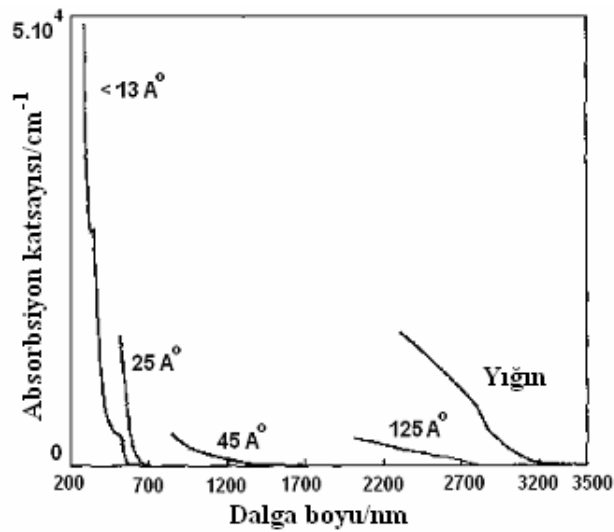
Sonuç olarak meydana gelen reaksiyonlar,



veya



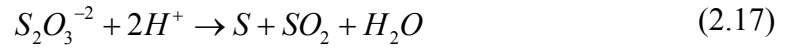
şeklindedir (Scharifker ve Ferreira 1985). Çalışma elektrotu olarak kurşun elektrotun ve sülfür kaynağı olarak Na_2S 'ün kullanıldığı bazik çözeltilerden gerçekleştirilen böyle bir elektrodpozisyonun kurşun elektrotlara ihtiyaç duyulması, film kalitesinin iyi olmayışı ve çok ince oluşu gibi dezavantajları vardır.



Şekil 2.13. Polimer film üzerine değişik partikül boyutlarında adsorblanan PbS filmleri için alınmış absorbans spektrumları (Wang *et. al.* 1987)

Kasowski ve grubu %15 metakrilik asit ihtiva eden etilen kopolimeri (E-MAA) üzerinde iyon değişimi ile PbS partiküllerini doplayarak, PbS partikül boyutu ile enerji aralıklarının değişimlerini incelediler. Deney sonuçları, polimer üzerinde adsorblanan PbS partikül boyutunun küçülmesi ile absorbans spektrumundaki bantların mavi bölgelere doğru kaydığını, yani enerji aralığının arttığını gösterdi (Şekil 2.13). Bu durum küçülen parçacık boyutu ile PbS'ün gösterdiği kuantum sınırlandırma etkisi ile açıklanmaktadır (Wang *et. al.* 1987).

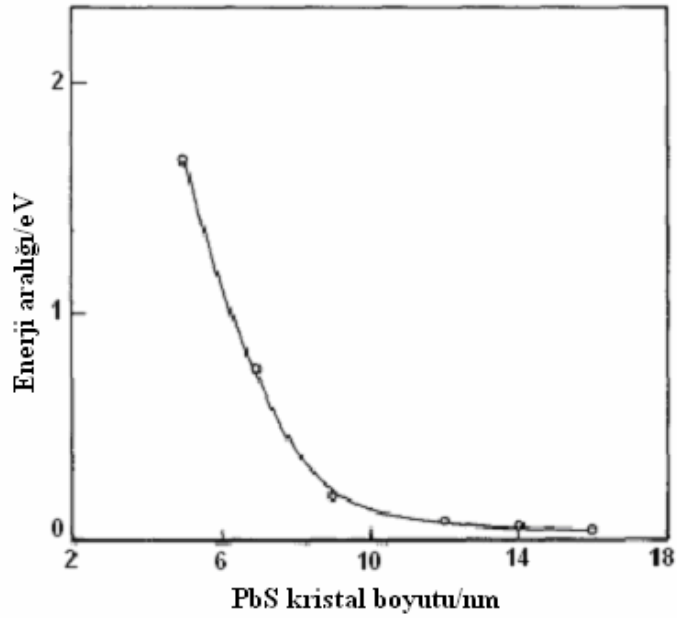
Sulu çözeltilerden PbS ince filmlerinin katodik elektrodepozisyonu sülfür kaynağı olarak sodyum tiyosülfatın kullanıldığı asidik çözeltilerde gerçekleştirildi. Tiyosülfat, asidik ortamda kolloidal sülfür oluşturmak üzere ayrışır. Daha sonra kolloidal sülfürün elektrot yüzeyine adsorbsiyonu ile birlikte kurşunun ardışık indüklenmiş redüksiyonu meydana gelir (Takahashi *et. al.* 1993, Sharon *et. al.* 1997).



Böyle bir elektrodepozisyonda, kolloidal sülfür filmin içine rasgele girerek sitokiyometriyi bozabilir ve bu tip sistemlerde tekrarlanabilirlik problemleri vardır.

Rao ve grubunun yaptığı SiO₂ matriksi üzerine katkılanmış PbS nanokristallerinin kuantum sınırlandırma etkisinin incelenmesi çalışmasında % 0,01 ile % 3,0 arasında değişen doplamalar sonucu sentezlenen PbS nanokristalleri, UV-görünür bölge, XRD ve IR teknikleri ile karakterize edildi. Doplama oranı arttıkça numunenin renginde açık sarı, portakal rengi, kırmızı, kahverengi, siyah şeklinde değişim gözlemlendi. % 0,01 ile % 3,0 arasında değişen oranlarda yapılan PbS katkılarında, PbS nanokristallerinin boyutları 5 ile 16 nm arasında değişmektedir (Şekil 2.14). Yapılan optik absorbsiyon çalışmalarında küçülen kristal boyutuyla dalga boylarında maviye kayma gözlemlendiği tespit edildi ve bu durum da PbS nanokristallerinin kuantum sınırlandırma etkisi ile

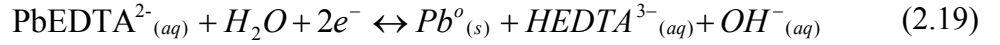
açıklandı. % 0,01 ile % 3,0 arasında farklı oranlarda katkılanan PbS nanopartikülleri için 5 ile 16 nm partikül boyutlarına karşılık gelen 2,07 ve 0,41 eV arasında enerji aralığı değerleri tespit edildi. % 1.0 katkılamaadan sonra kristal boyutu değişmemekte ve sabit 0,41 eV (PbS'ün yığın enerji aralığı) değerine ulaşmaktadır. Hazırlanan PbS numunelerinin kristal yapı tayini için XRD çalışması yapıldı ve elde edilen kırınımlardaki piklerin yarı pik genişliklerinden Scherer eşitliği kullanılarak kristal boyutu tayini yapıldı. Bu yöntemle sentezlenen PbS kristal boyutlarının 4 ile 15 nm arasında değiştiği tespit edildi (Parvathy *et. al.* 1997).



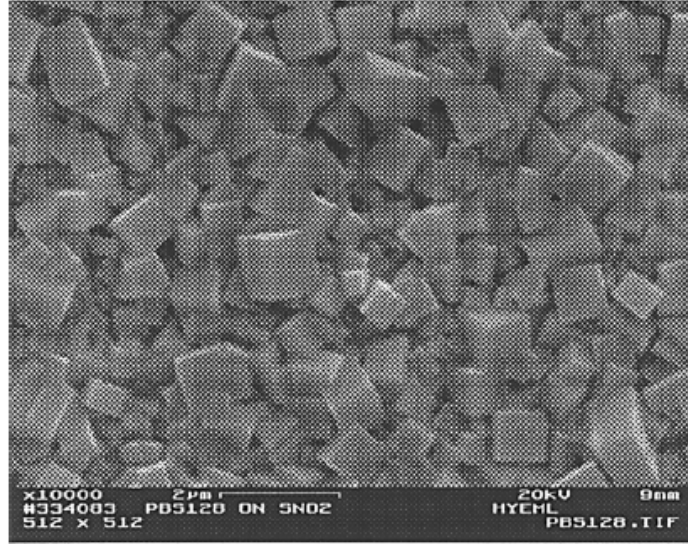
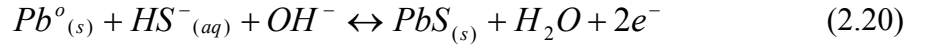
Şekil 2.14. SiO₂ matriks üzerinde katkılanmış PbS nanopartiküllerinin boyutlarının değişimine karşı enerji aralığı değerlerinin değişimi (Parvathy *et. al.* 1997)

Switzer ve grubu tek kristal Au(100) substratlar üzerinde PbS'ün elektrodpozisyonunu 0,25 M Pb(NO₃)₂ ve 1,0 M Na₂S₂O₃ ihtiva eden çözeltiden (pH=4) incelediler. PbS'ün Au(100) substrat üzerinde elektrodpozisyonunu, 5000 saniye süreyle uyguladıkları sabit akım (0,125 mA.cm⁻²) ile sağladılar. Sentezlenen filmler için aldıkları SEM (Taramalı elektron mikroskobu) sonuçlarına göre, PbS, Au(100) substrat üzerinde kübik formda gelişmektedir ve XRD verileri de kübik PbS(200) yöneliminde depozitlendiğini göstermektedir (Vertegel *et. al.* 1999).

Leskela ve çalışma arkadaşları, 0,1 M EDTA (etilendiamintetraasetik asit), Na₂S ve Pb(CH₃COO)₂ içeren ortamdan, SnO₂ kaplı elektrotlar üzerinde, elektrot potansiyelini hem kurşunun hem de sülfürün depozisyonuna uygun iki potansiyel değeri arasında değiştirerek PbS oluşumunu sağladılar. Çözelti içinde EDTA, PbS'ün kimyasal çökmesini engellemek için kullanıldı. Katodik potansiyellerde, PbEDTA²⁻ elektroaktif türü, Pb⁰'a indirgenir.



Anodik potansiyellerde ise, Pb tekrar yükseltgenir ve sülfür ile reaksiyona girer



Şekil 2.15. EDTA, Pb⁺² ve S⁻² ihtiva eden (pH=5) çözeltiden SnO₂ kaplı cam elektrot üzerinde, -0,45 V ile -0,95 V arasında potansiyel dönüşümü ile elde edilen PbS filmine SEM görüntüsü (Saloniemi *et. al.* 1999)

Bu şekilde iki potansiyel arasında hızlı tarama yapılarak PbS filmleri oluşturulur. SEM incelemeleri, -0,45 V ile -0,95 V arasında potansiyel dönüşümü ile elde edilen PbS filmlerinin kübik yapıda geliştiğini gösterdi (Şekil 2.15) (Saloniemi *et. al.* 1999).

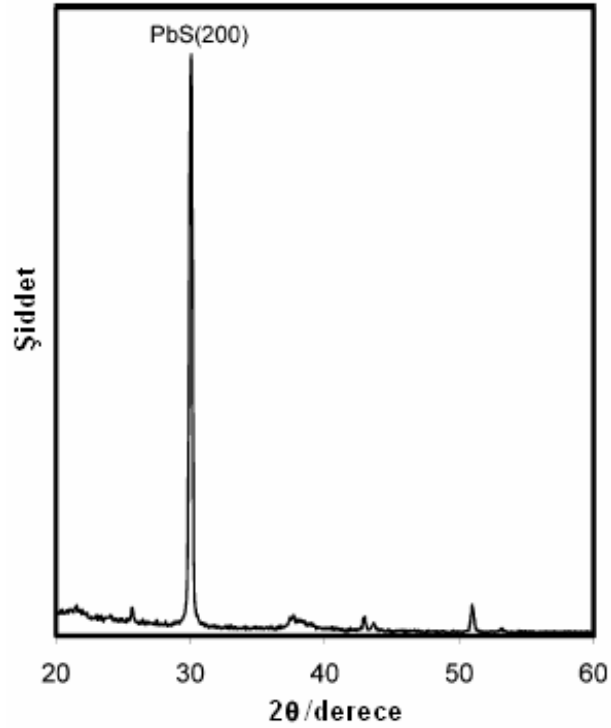
Saloniemi ve arkadaşları daha sonraları aynı teknik ile sentezledikleri PbS filmlerini EQCM tekniği ile de karakterize ettiler (Saloniemi *et. al.* 2001).

Modifiye edilen substratlar üzerinde bileşik yarıiletken materyallerin sentezi de çalışıldı. Cai ve grubu 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) ile modifiye edilen tek kristal forma sahip Au(111) tek kristal elektrotlar üzerinde PbS nanopartiküllerinin sentez ve karakterizasyonu çalışmasını yaptılar. Film yüzeyinde doplanan 100 adet nanopartikül için STM çalışmalarından hesaplanan ortalama partikül boyutu 3,2 nm olarak tespit edildi. Hemen tüm PbS partiküllerinin aynı oryantasyonda yönelmeleri ise büyük oranda yüzeyin MUA ile modifiye edilmesine bağlanmaktadır. TEM çalışmalarından tespit edilen ortalama nanopartikül boyutu ise yaklaşık 4 nm'dir ve düzlemler arası uzaklık da 0,34 nm'dir. PbS(111) yapısı için bilinen teorik düzlemler arası uzaklık değeri ise 0,3429 nm olup deneysel ve teorik değerler birbiri ile oldukça uyumludur (Jiang *et. al.* 2002).

Kuwabata ve grubu ECALE yöntemiyle hazırladıkları PbS ince filmlerinin fotoelektrokimyasal özelliklerini incelediler. PbS film kalınlığındaki artışla enerji aralığı değerinde azalma gözlediler ve X-ışınları kırınımı incelemelerinden Au(111) tek kristal elektrot üzerinde PbS'ün (200) kübik yapısında geliştiğini tespit ettiler (Torimoto *et.al* 2002).

Demir ve grubu, EDTA, Pb^{+2} ve S^{-2} ihtiva eden çözeltiden Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde PbS'ü elektrokimyasal olarak sentezleyip, oluşan filmleri X-ışınları kırınımı ve AFM teknikleri ile karakterize ettiler. EDTA, çözeltide PbS'ün kimyasal olarak çökmesini engellemek amacıyla kullanıldı. Sentez prosesi için, dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenen hem kurşun, hem de sülfürün potansiyel altı depozisyon potansiyellerine uygun tek bir potansiyel kullanılarak, atomik seviyede iyi düzenlenmiş PbS filmleri oluşturuldu. Uygulanan potansiyel hem kurşun hem de sülfürün potansiyel altı depozisyonuna uygun olduğu için, ne kurşun atomları üzerine kurşun atomları, ne de sülfür atomları üzerine sülfür atomları adsorblanmaz ve bu şekilde atomik tabakalar halinde PbS oluşumu sağlanır. Bu şekilde sentezledikleri PbS

filmleri için alınan X-ışınları kırınımı verileri PbS'ün Au(111) tek kristal forma sahip elektrot üzerinde tek kristal forma sahip kübik (200) yöneliminde geliştiğini göstermektedir (Şekil 2.16). AFM görüntüleri de birbirlerini 45°'lik açılarla kesen ve yaklaşık kristal boyutu 1000 nm olan iyi düzenlenmiş PbS kristallerini vermektedir (Öznülüer *et. al.* 2005).



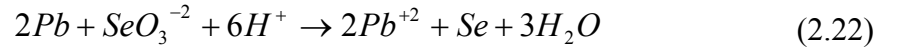
Şekil 2.16. Au(111) tek kristal forma sahip substrat üzerinde sentezlenen PbS filmine ait X-ışınları kırınımı verisi (Öznülüer *et. al.* 2005)

Molin ve Dikuser Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA ihtiva eden sulu çözeltilerden PbSe'ün elektrokimyasal depozisyonu için yaptıkları çalışmada, çalışma elektrotu olarak dönen disk elektrot (RDE) kullandılar. EDTA, Pb^{+2} ile kompleks oluşturarak, $PbSeO_3$ oluşumunu engellemektedir. $PbSeO_3$ oluşumunun istenmemesi bu tuzun çözünürlüğünün çok az oluşundan ileri gelmektedir. Şekil 2.17'de Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA ihtiva eden çözeltiden alınan polarizasyon eğrileri görülmektedir. Dört ayrı potansiyel bölgesinde farklı reaksiyonlar meydana gelmektedir. I. Bölgede meydana gelen akım difüzyon kontrollüdür ve çözeltideki $[Se^{+4}]/[Pb^{+2}]$ oranı için Pb^{+2} konsantrasyonuna

bağlıdır. Yani çözeltideki SeO_3^{-2} türünün yokluğunda elektrot yüzeyinde sadece Pb'un indirgenme reaksiyonu gözlenecektir.



Eğer ortamda SeO_3^{-2} de bulunursa, kimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu da elektrot yüzeyindeki metalik kurşunun SeO_3^{-2} ile kimyasal oksidasyonunu sağlar.



Elektrot yüzeyindeki elementel selenyum elektrokimyasal olarak Se^{-2} 'ye indirgenir.



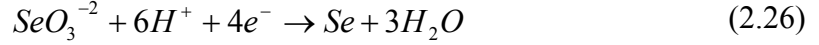
İndirgenme ile oluşan Se^{-2} türleri, Eşitlik 2.22 sonucu yüzeyde meydana gelen Pb^{+2} türleri ile reaksiyona girerek PbSe oluştururlar.



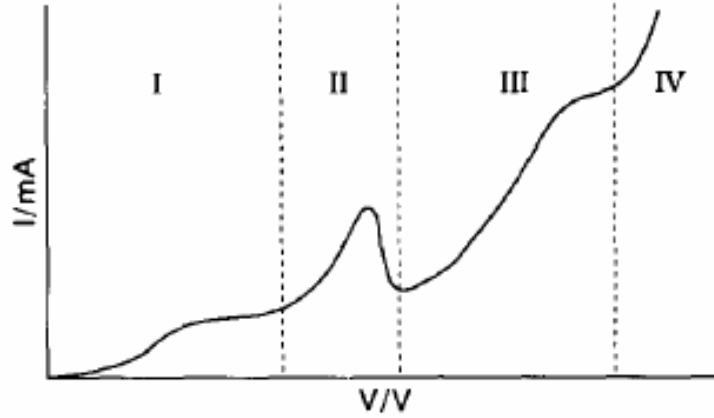
$[\text{Se}^{+4}]/[\text{Pb}^{+2}]$ oranının 0,2-11 aralığı için gerçekleştirilen çalışmalarda, sitokiyometrik olarak en kaliteli filmlerin bu oranın yaklaşık 0,5 olduğu durumlarda elde edildiği tespit edildi. Daha negatif potansiyel bölgesinde (II. Bölge), akımda bir maksimum gözlenmektedir. Bu pik, elektrot yüzeyinde meydana gelen PbSe filminin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.



II. bölgeden III. bölgeye geçildiğinde, Se^{+4} 'ün katalitik olmayan elektrokimyasal indirgenmesine ait pik gözlenir.

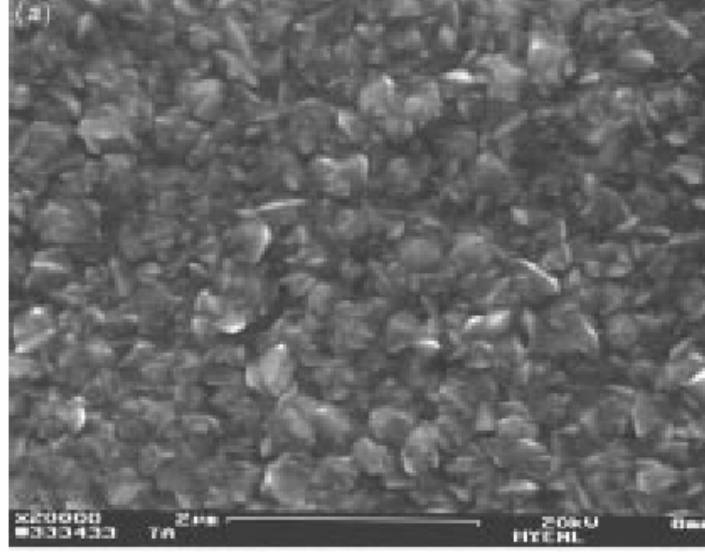


Bu bölgede yüzeyde karmen kırmızısı renginde oluşan elementel selenyum yüzeyden ayrılarak çözeltiye dağılır. IV. bölgede ise, hidrojen çıkışı meydana gelir. Bu durumda PbSe ince film oluşumu sadece I. bölgede meydana gelmektedir ve bu bölgede gerçekleştirilen elektrodpozisyon ile sentezlenen PbSe'ün kübik kristal yapıda geliştiği belirtilmektedir (Molin ve Dikuser 1995).



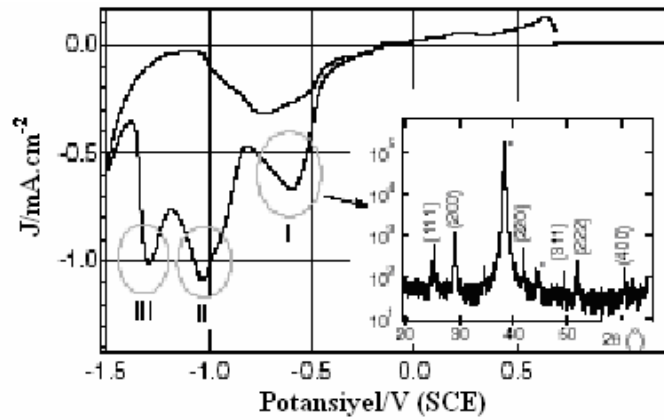
Şekil 2.17. Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA ihtiva eden çözeltiden, dönen disk elektrotta alınan polarizasyon eğrileri (Molin ve Dikuser 1995)

Saloniemi ve grubu da SnO_2 elektrotlar üzerinde, EDTA ihtiva eden çözeltilerden PbSe ince filmlerinin elektrodpozisyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirdi. Bu grup çalışmasında çözeltilerini Pb^{+2} konsantrasyonunu, Se^{+4} konsantrasyonuna göre çok daha fazla olacak şekilde hazırlayarak, elektrodpozisyon potansiyelini kurşun ve selenyum depozisyon potansiyelleri arasında sabit tuttular. SnO_2 elektrot üzerinde EDTA ihtiva eden Pb^{+2} ve Se^{+4} çözeltilerinden (pH=3,8) aldıkları dönüşümlü voltamogramları dikkate alarak, doymuş kalomel referans elektrota göre, -0,6 V ile -0,8 V arasında depozisyon yaptıklarında birebir sitokiyometriye sahip, kübik polikristalin yapıda PbSe filmleri elde ettiler (Saloniemi *et. al.* 1998). Sentezlenen PbSe ince filmi için aldıkları SEM görüntüsü Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18. SnO₂ elektrot üzerinde Pb⁺², Se⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden çözeltiden doymun kalomel elektrotu karşı -0,7 V'da gerçekleştirilen elektrodpozisyon sonucu elde edilen PbSe ince filminin SEM görüntüsü (Saloniemi *et. al.* 1998).

EDTA ihtiva eden çözeltilerden yapılan bir diğer PbSe elektrodpozisyon çalışmasında Vanmaekelbergh ve arkadaşları, Pb⁺², Se⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden polikristalin Au elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogram alarak elektrodpozisyon potansiyelini belirlediler. Şekil 2.19'da 2,5 mM Pb(CH₃COO)₂, 1,25 mM H₂SeO₃ ve 3,0 mM EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden polikristalin altın elektrot üzerinde alınmış voltamogram verilmiştir.



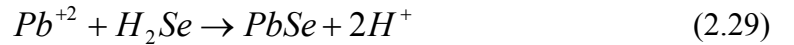
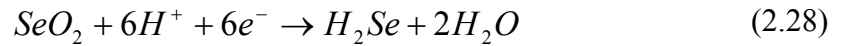
Şekil 2.19. Polikristalin altın elektrot üzerinde 2,5 mM Pb(CH₃COO)₂, 1,25 mM H₂SeO₃ ve 3,0 mM EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden alınmış voltamogram. İçteki şekil: I. pik potansiyelindeki PbSe oluşumu sonucu alınan XRD verisi (Au substrat için elde edilen pikler * ile işaretlenmiştir) (Hens *et. al.* 2005).

Bu voltamogramda Molin ve Dikuser'ın çalışmalarında olduğu gibi üç bölgeye ayrılmış ve bir no'lu pike ait potansiyelde (doygun kalomel elektrota karşı -0,5 V ile -0,7 V arası) PbSe ince filminin meydana geldiği X-ışınları kırınımı (Şekil 2.19'un iç kısmındaki şekil) ve SEM verileri ile doğrulanmıştır. Çalışma elektrotunun potansiyeli açık devre potansiyelinden -650 mV'a aniden değiştirildiğinde elde edilen kronoamperometrik verilere göre, PbSe çekirdeklenmesi 2-boyutlu olarak başlamaktadır (Hens *et. al.* 2005).

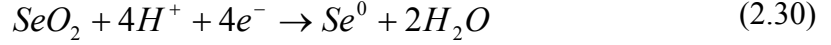
Streltsov ve grubu tarafından Pb^{+2} ve Se^{+4} ihtiva eden asidik çözeltiden, Si(100) yüzeyine vakum buharlaştırması ile Pt depozitlenmiş çalışma elektrotu üzerinde, E_{Pb^{+2}/Pb^0} eşitliğinin Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde yapılan elektrodpozisyonda PbSe oluşumunun meydana geldiği gözlemlendi. PbSe ince filmi çalışma elektrotu üzerinde potansiyel üstü depozitlenen selenyum ve potansiyel altı depozitlenen kurşun atomları arasında meydana gelen kimyasal etkileşme ile oluşmaktadır. PbSe elektrodpozisyonu için ileri sürülen mekanizma aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.



PbSe sentezi iki farklı proses ile meydana gelebilir. Birinci proses, meydana gelen H_2Se 'nin Pb^{+2} ile etkileşim sonucu PbSe oluşumudur.



Eşitlik 2.28 sadece elektrot potansiyelinin H_2Se oluşum potansiyeline eriştiği durumlarda mümkündür. İkinci proses ise, Eşitlik 2.30'da verildiği gibi Se^{+4} ve Eşitlik 2.21'de verildiği gibi Pb^{+2} 'nin indirgenmesi sonucu oluşan, Pb ve Se'un kimyasal etkileşmeleri ile ilgilidir.



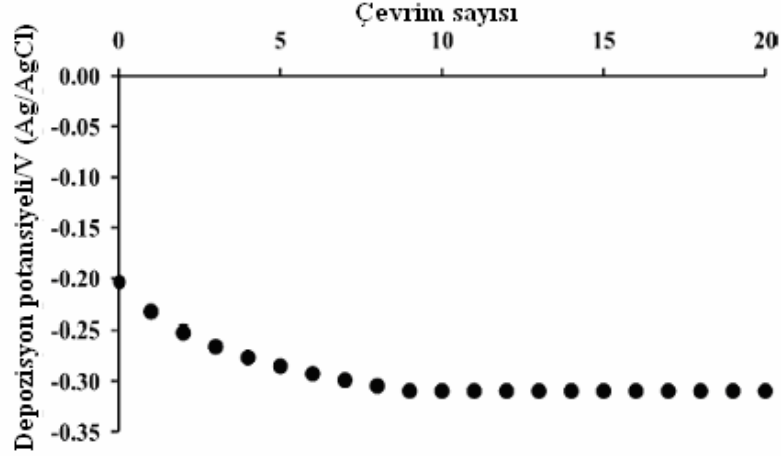
Pb'un potansiyel altı depozisyonunun -0,1 V ile -0,4 V arasındaki potansiyellerde meydana geldiği belirlenmiş olup, farklı konsantrasyonlarda Pb^{+2} ve Se^{+4} içeren çözeltilerden -0,1 V ve -0,4 V arasında farklı potansiyellerde uygulanan elektrodpozisyonlarda değişik kompozisyonlara sahip film oluşumları tespit edilmiştir (Çizelge 2.2). 0,05 M $Pb(NO_3)_2$ + 0,001 M SeO_2 + 0,1 M HNO_3 ihtiva eden çözeltiden -0,10 V ve -0,40 V arasında değişik potansiyellerde gerçekleştirilen elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbSe filmleri için alınan X-ışınları kırınımı verilerine göre PbSe baskın olarak (200) formunda oluşmaktadır (Streltsov *et. al.* 1998).

Çözelti bileşimi (M)		Elektrodpozisyon potansiyeli (V)	Filmin bileşimi		Faz
			Pb	Se	
$Pb(NO_3)_2$	$5 \cdot 10^{-2}$	-0,10	43	57	PbSe (kristal)
SeO_2	$1 \cdot 10^{-3}$	-0,26	45	55	
HNO_3	$1 \cdot 10^{-1}$	-0,40	44	56	
$Pb(NO_3)_2$	$2 \cdot 10^{-3}$	-0,10	4	96	Se (amorf)
SeO_2	$2 \cdot 10^{-2}$	-0,26	13	87	
HNO_3	$1 \cdot 10^{-1}$	-0,40	18	82	

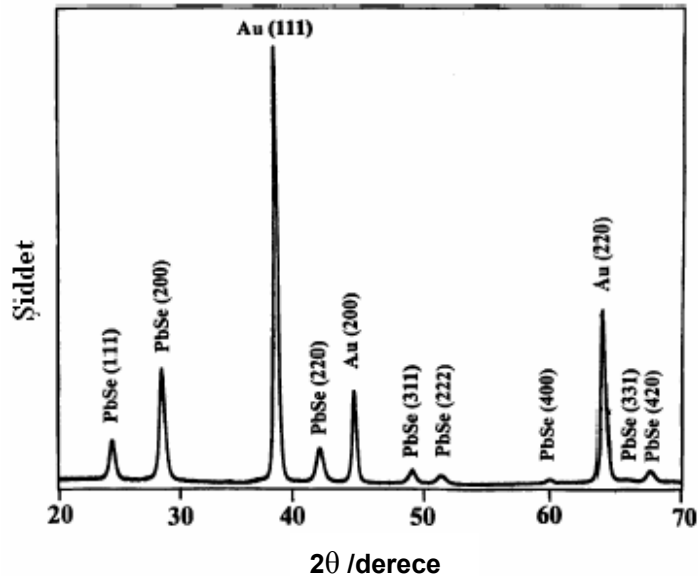
Çizelge 2.2. Farklı şartlarda elektrodpozitlenen PbSe filmlerinin kompozisyonları (Streltsov *et. al.* 1998)

Cd^{+2} iyonlarının PbSe'ün elektrodpozisyonu üzerine etkileri incelendi. Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Se^{+4} ihtiva eden asidik sulu çözeltilerden gerçekleştirilen elektrodpozisyonunda yüzeye adsorblanan Se'un üzerinde hem kurşun hem de kadmiyumun potansiyel altı depozisyonu ile biriktiği gözlemlendi. Ayrıca çözeltideki Cd^{+2} konsantrasyonunun oluşan PbSe'ün kristal boyutu ve kristal yapısı üzerinde etkili olduğu belirlendi. Düşük Cd^{+2} konsantrasyonlarından PbSe elektrodpozisyonu fazla etkilenmezken, yüksek Cd^{+2}

konsantrasyonlarında CdSe veya amorf yapıların oluşumu gözlemlendi (Streltsov *et. al.* 1999, Beaunier *et. al.* 2000).



Şekil 2.20. PbSe'nin ECALE ile sentezi için uygulanan elektrodpozisyon potansiyellerinin çevrim sayısı ile değişimi (Vaidyanathan *et. al.* 2004).

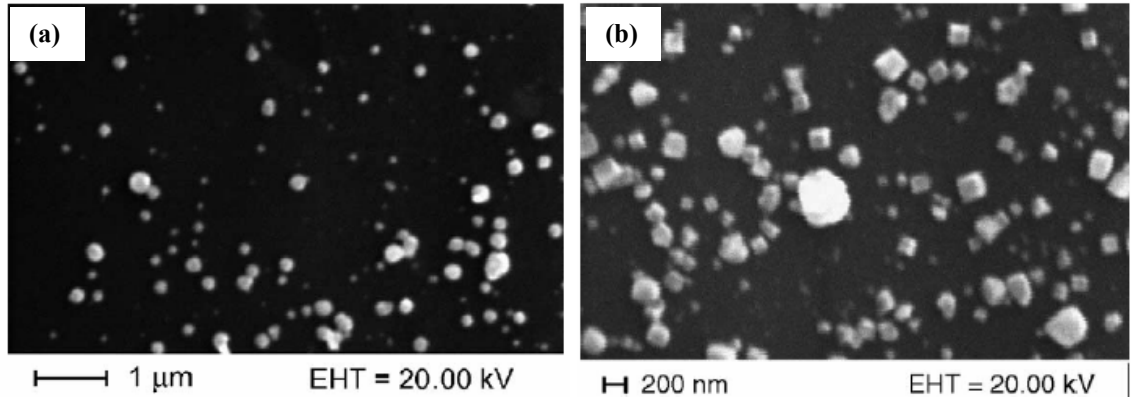


Şekil 2.21. ECALE ile 50 çevrim sonucu elde edilen PbSe ince filmine ait X-ışınları kırınımı (Vaidyanathan *et. al.* 2004).

Stickney ve grubu PbSe ince filmlerini ECALE tekniğini kullanarak sentezlediler. Hem Pb^{+2} hem de Se^{+4} ihtiva eden çözeltilerin pH'sını ayrı ayrı 5,5'e ayarlayarak, her ikisinin

de tek atomik tabaka oluşumu için dönüşümlü voltametri ile belirledikleri sabit depozisyon potansiyeli uyguladılar. Şekil 2.20’de her bir depozisyon çevrimi için uygulanan depozisyon potansiyelleri verilmektedir. 10. çevrime kadar değiştirdikleri depozisyon potansiyelinde, 10. çevrimden sonra herhangi bir değişiklik yoktur. Şekil 2.21’de sentezlenen PbSe ince filminin X-ışınları kırınımından kübik kaya tuzu formunda büyüdüğü görülmektedir. Ayrıca film kalınlığına bağlı olarak yapılan moleküler absorpsiyon çalışmalarına göre, sentezlenen PbSe nanoyapıları kuantum sınırlandırma etkisi göstermektedirler (Vaidyanathan *et. al.* 2004).

Streltsov ve grubu p-Si(100) substrat üzerinde PbSe nanokristallerini karanlık ve fotoelektrokimyasal şartlarda Pb^{+2} ve Se^{+4} ihtiva eden asidik çözeltilerden sentezlediler. PbSe sentez prosesi Eşitlik 2.26’a göre yüzeyde potansiyel üstü depozitlenen selenyum atomları üzerinde, kurşunun potansiyel altı depozisyonu ile meydana gelmektedir.

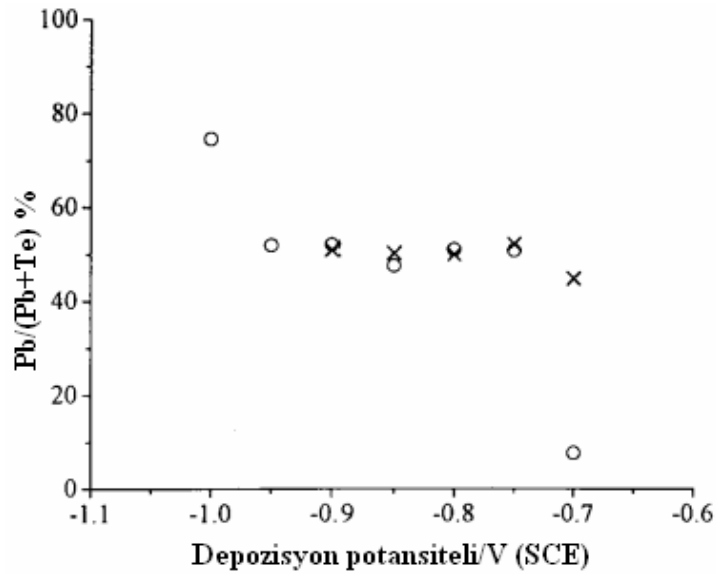


Şekil 2.22. Si substrat üzerinde -300 mV’da karanlık (a) ve fotoelektrokimyasal şartlarda (b) elektrodepozitlenen PbS partiküllerine ait SEM görüntüleri. Karanlık şartlarda depozisyonundan önce Si substrat üzerinde Pb nanopartikülleri katodik redüksiyon ile oluşturulmuştur (Ivanou *et. al.* 2005).

Karanlık ortamda Si üzerine Se depozisyonu gerçekleşmemektedir. Karanlık ortamda Si üzerinde PbSe oluşumu için yüzeyde öncelikle Pb oluşumu şarttır. Kurşun nanopartikülleri, Pb^{+2} ihtiva eden bir çözeltilerden katodik indirgenme ile veya açık devre şartlarında Si yüzeyinin Pb^{+2} iyonları ile kimyasal oksidasyonu sonucu oluşturulabilir. Şekil 2.22’den de görüleceği gibi, karanlık şartlarda PbSe elektrodepozisyonu Pb

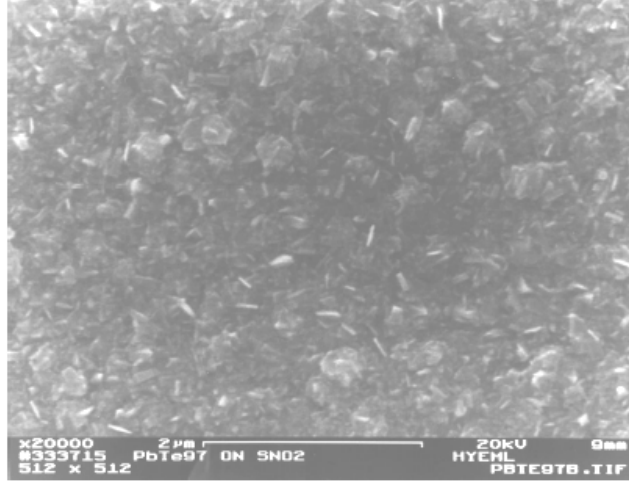
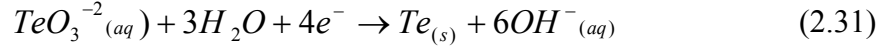
nanopartikülleri üzerinde lokalize olurken, fotoelektrokimyasal şartlarda, elektrodpozisyon tüm Si yüzeyinde meydana gelerek, daha yüksek konsantrasyonda kristalin PbSe oluşumu gözlenir (Ivanou *et. al.* 2005, Ivanou *et. al.* 2005).

Saloniemi ve arkadaşları SnO₂ elektrotlar üzerinde, Pb⁺², Te⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden çözeltilerden (pH=9), PbTe ince filmlerinin elektrodpozisyonunu gerçekleştirdi. Çözeltinin bazik seçilmesi, pH 2-7 aralığında TeO₂'in çok düşük çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. SnO₂ elektrot üzerinde EDTA ihtiva eden ayrı ayrı 0,1 M ve 0,05 M Pb(CH₃COO)₂ ve 0,001 M TeO₂ çözeltilerinden (pH=9) aldıkları dönüşümlü voltamogramlara göre, elektrodpozisyon potansiyelini belirleyerek hazırladıkları PbTe filmleri için EDX (Enerji ayırmalı X-ışınları analizi) ile film kompozisyonunu belirlediler (Şekil 2.23).

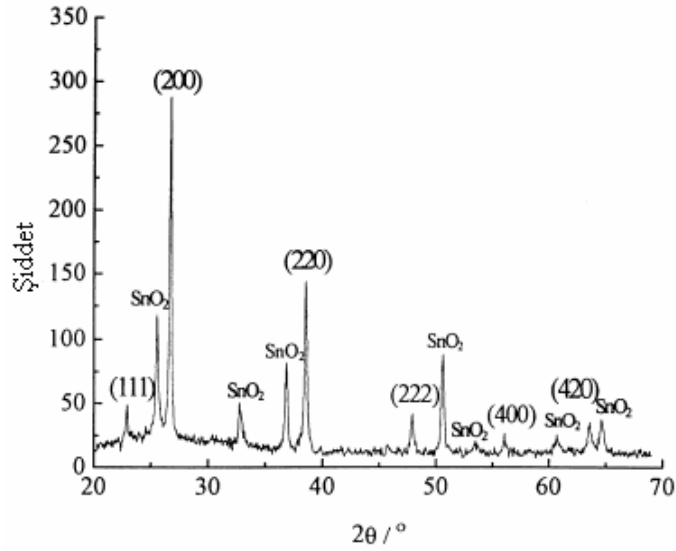


Şekil 2.23. SnO₂ elektrot üzerinde, EDTA ihtiva eden 0,1 M (x) ve 0,05 M (o) Pb(CH₃COO)₂ ve 0,001 M TeO₂ çözeltilerinden (pH=9) farklı depozisyon potansiyellerinde sentezlenen PbTe filmlerinin EDX ile belirlenen kompozisyonları. (Saloniemi *et. al.* 1998).

Elektrodpozisyon prosesi, Eşitlik 2.19'da verilen PbEDTA⁻² ve Eşitlik 2.31'de verilen TeO₃⁻² türlerinin indirgenme mekanizması ile olur.



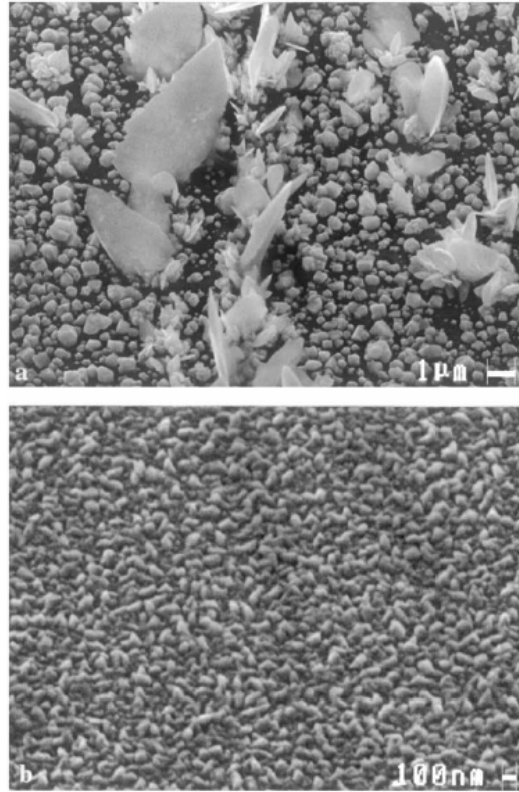
Şekil 2.24. SnO₂ elektot üzerinde Pb⁺², Te⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden çözeltiden (pH=9), -0,80 V'da gerçekleştirilen elektrodepozisyon ile sentezlenen PbTe ince filminin SEM görüntüsü (Saloniemi *et. al.* 1998).



Şekil 2.25. SnO₂ elektot üzerinde Pb⁺², Te⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden çözeltiden (pH=9), -0,80 V'da gerçekleştirilen elektrodepozisyon ile sentezlenen PbTe ince filminin X-ışınları kırınımı verisi (Saloniemi *et. al.* 1998).

PbEDTA⁻² yönünden 0,05 M olan çözeltiden -0,75 V ile -0,95 V ve 0,1 M olan çözeltiden ise, -0,70 V ile -0,90 V arasındaki potansiyellerde yapılan depozisyonlarda

yaklaşık birebir sitokiyometriye sahip PbTe filmleri sentezlenmektedir. SnO₂ elektrot üzerinde, -0,80 V'da gerçekleştirilen depozisyon ile sentezlenen PbTe filmine ait SEM görüntüsü Şekil 2.24'de, X-ışınları kırınımı verisi ise Şekil 2.25 verilmiştir. Oldukça homojen görünen filmin baskın olarak (200) kübik formunda geliştiği anlaşılmaktadır. Saloniemi ve grubu daha sonraki yıllarda PbTe elektrodpozisyonu için EQCM ile çalışmalar yaparak PbEDTA⁻²'nin indirgenmesinin iki elektron transferi ve TeO₃⁻²'nin indirgenmesinin ise dört elektron transferi ile gerçekleştiğini ispatladılar (Saloniemi *et. al.* 2000).



Şekil 2.26. Cd⁺² iyonu içermeyen (a) ve 0,5 M Cd⁺² içeren (b) 0,05 M Pb(NO₃)₂ + 0,001 M TeO₂ asidik sulu çözeltisinden gerçekleştirilen elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen yapıların SEM görüntüleri (Beaunier *et. al.* 2002).

Cd⁺² iyonlarının PbSe'nin elektrodpozisyonu üzerine etkilerini inceleyen Froment ve grubu aynı çalışmaları PbTe için de gerçekleştirdi. Cd⁺² iyonu içermeyen (Şekil 2.26.a) ve 0,5 M Cd⁺² içeren (Şekil 2.26.b) 0,05 M Pb(NO₃)₂ + 0,001 M TeO₂ asidik sulu çözeltisinden gerçekleştirilen elektrodpozisyonlar çalışılmış ve Cd⁺² içeren çözeltilerin daha homojen ve epitaksiyal olarak geliştiği tespit edilmiştir (Beaunier *et. al.* 2002).

Bu tez çalışması kapsamında, tek kristal (111) forma sahip ve polikristalin altın substratlar üzerinde PbS, CdTe, ZnSe gibi bileşik yarıiletken materyallerin anyonu konumunda olan sülfür, selenyum ve tellürün elektrokimyasal davranışları çalışılarak, potansiyel altı depozisyon (upd) potansiyelleri, dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlendi. Tarama hızı bağımlılığı çalışmaları ile potansiyel altı depozisyon pikleri daha net belirlenmeye çalışıldı. Her biri için pH bağımlılığı ve konsantrasyon bağımlılığı çalışmaları ile reaksiyonlarda transfer edilen elektron sayıları belirlenerek, reaksiyon mekanizmaları tespit edildi. Kronoamperometrik çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçların (akım-zaman diyagramlarının), BFT (Bewick, Fleischmann, Thirsk) modellemelerindeki teorik veriler ile kıyaslanması ile sülfür, selenyum ve tellürün altın elektrotlar üzerinde adsorbsiyon ve desorbsiyonunun hangi mekanizma ile meydana geldiği tespit edildi.

Tezin ikinci kısmındaki çalışmalarda, tek kristal forma sahip Au(111) elektrotlar üzerinde, bileşik yarıiletken PbS, PbSe ve PbTe ince filmleri literatürde şu ana kadar çalışılmamış olan yeni bir elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezlendi. Sentez prosesi, PbX'in (X=S, Se veya Te) uygun sıcaklık ve pH'daki doymuş çözeltisinden, hem Pb hem de X'in potansiyel altı depozisyon veya sınırlı yüzey reaksiyon potansiyellerine uygun sabit bir potansiyelde elektrodpozisyonu esasına dayanmaktadır. PbS, PbSe ve PbTe'nin oda sıcaklığındaki çözünürlükleri çok küçüktür. PbS, PbSe ve PbTe'nin oda sıcaklığında (25 °C) çözünürlük çarpımı değerleri (K_{sp}) sırasıyla $8,81 \cdot 10^{-29}$, $1 \cdot 10^{-38}$ ve $1 \cdot 10^{-48}$ 'dir. PbX'in çözünürlüğü sıcaklıkla arttığı için, çalışmalar elektrokimyasal hücre sıcaklığının bir termostat vasıtasıyla istenilen sıcaklığa ayarlanıp, sabitlenebildiği bir sistem kullanılarak uygulandı. Au(111) tek kristal substratlar üzerinde, Pb ve X elektroaktif türlerinin her birinin ayrı ayrı potansiyel altı depozisyon ve sınırlı yüzey reaksiyonu potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenerek, PbX çökeleği ihtiva eden doymuş çözeltiden hem Pb, hem de X'in tek atomik tabaka oluşum potansiyellerine uygun tek bir potansiyelde, potansiyel kontrollü elektroliz tekniği ile epitaksiyal oluşumları sağlandı. Sentezlenen ince filmlerin morfolojik incelemeleri için STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) teknikleri, kristal yapılarının aydınlatılmasında XRD (X-ışınları

kırınımı) tekniği ve nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerinin incelenmesinde UV-Vis-NIR ve FT-IR spektroskopi teknikleri kullanıldı.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistemler tercih edilir. İki 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 ve destekleyici elektrolit içeren çözelti ve çalışma elektrotu, karşıt elektrot, referans elektrot olmak üzere üç ayrı elektrotu ihtiva eden bir sistemdir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir.

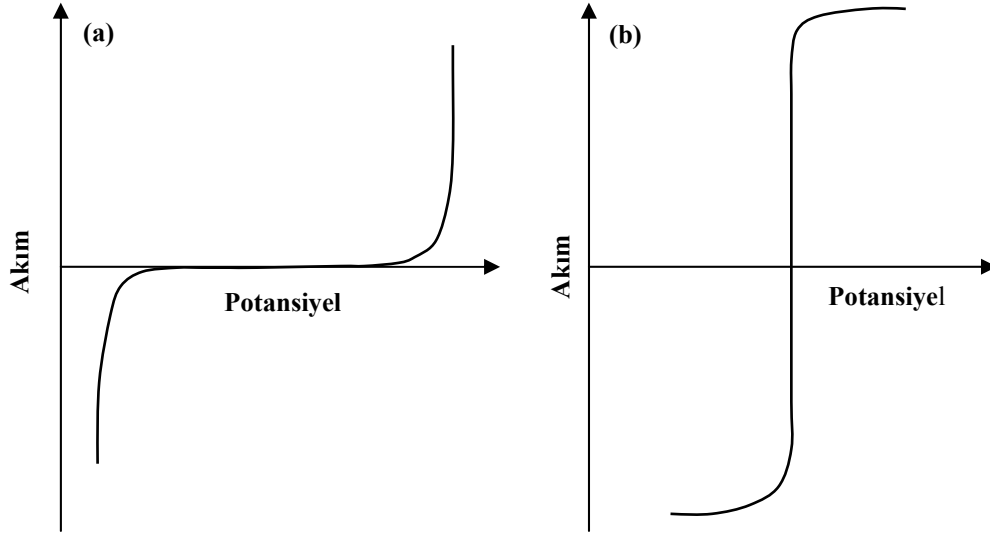
Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek için kapalı tip hücrelerde ve inert Argon gaz atmosferi altında uygulandı. Bileşik yarıiletken PbS, PbSe ve PbTe'ün sentezi için termostatlı ve dıştan ısıtılmalı bir sistem vasıtasıyla hücre sıcaklığı istenilen sıcaklığa ayarlanabilen elektrokimyasal hücre sistemleri kullanıldı.

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde; referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot vardır.

3.1.2.1. Referans elektrot: 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. Şekil 3.1'de ideal polarize ve polarize

olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.

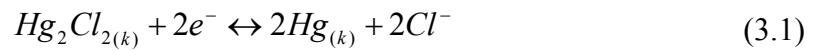


Şekil 3.1. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları

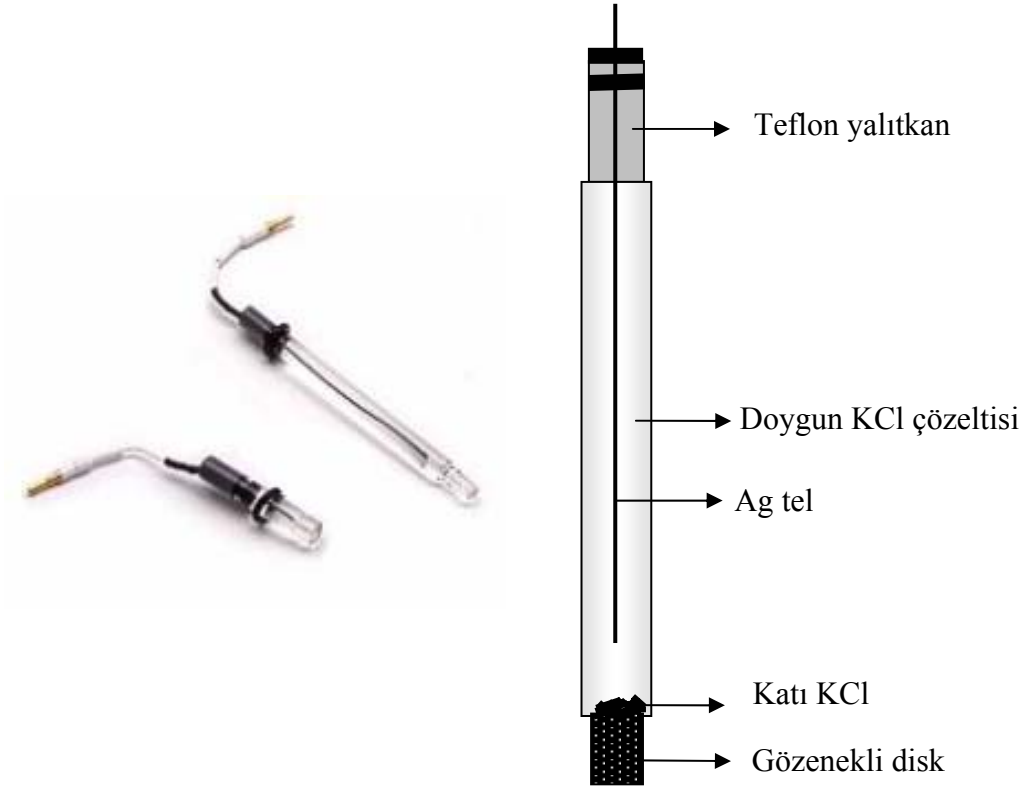
İdeal bir referans elektrot;

- i. Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- ii. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner).
- iii. Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

Doygun kalomel referans elektrotun potansiyeli, standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C’de 0,244 V’dur. Hazırlanışının kolaylığından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir. Bu elektrotta, aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.



Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu, laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve yine en kullanışlı olan referans elektrotlardan birisidir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C’de 0,199 V’dur ve elektrotta aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.



60 °C’ın üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmeleri gümüş-gümüş klorür referans elektrotların, standart kalomel elektrotlara göre bir avantajıdır. Ayrıca, civa(I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girerler ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir. Çalışmalarımızda referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrotlar kullanıldı.

3.1.2.2. Karşıt elektrotlar: Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak Platin tel elektrotlar (Şekil 3.3) kullanıldı.



Şekil 3.3. Platin karşıt elektrotlar

3.1.2.3. Çalışma elektrotları: Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir. Şekil 3.4’de voltametrik çalışmalarda kullanılan bir mikroelettrot görülmektedir. Mikroelettrotlar genellikle, çalışma elektrotu görevi görececek metalin birkaç mm² çapındaki diskinin, bir iletken tel ile bağlantısı sağlanacak şekilde teflon veya cam tüpün uç kısmına yerleştirilmesi ile hazırlanır.



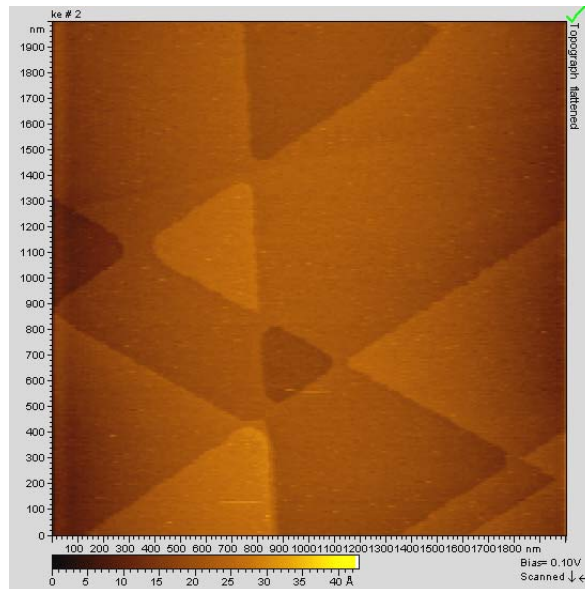
Şekil 3.4. Voltametri tekniğinde kullanılan bir mikroelettrot

Optik çalışmalar için optikçe geçirgen elektrotlar (OTE) gereklidir. Bu elektrotlarda, optik demet elektrot içinden kolayca geçebilir. Optikçe geçirgen elektrotlar, SnO₂ ve

In_2O_3 gibi yarıiletken oksit ince filmlerinin cam veya kuartz üzerine buhar depozisyonu ile elde edilir. Yüksek pozitif potansiyel aralığına (2,0 V) sahip olan OTE'ler çok geniş bir potansiyel aralığı için çalışma elektrotu olarak kullanılabilirler

Çalışma elektrotu olarak elektrokimyasal, morfolojik ve kristal yapı incelemelerinde laboratuvarında hazırladığımız tek kristal forma sahip Au(111) elektrotlar kullanılırken, optik incelemelerde, optikçe transparent (geçirgen) olan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam elektrotlar kullanıldı.

3.1.2.4. Au (111) substratın hazırlanışı: Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin altın telin (% 99,999 saflıkta) ucu $\text{H}_2\text{-O}_2$ alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutularak damla üzerinde yaklaşık 1000-500 μm çaplarında birkaç eliptik(111) yüzeyleri elde edildi (Clavilier *et. al.* 1980). Elektrokimyasal çalışmalarda sadece Au(111) yüzeylerinde ölçüm yapabilmek için Au(111) yüzeyleri dışındaki kısımlar elektrokimyasal olarak inaktif olan epoksi maddesi ile kaplandı. Şekil 3.5'de bu yüzeylere ait STM görüntüsü verilmektedir. Bu yüzeyler atomik seviyede düz olup, üçgensel biçimler hekzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklardır ve bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir altın atomunun çapı kadardır. Bu yüzeyler morfolojik incelemelerde referans yüzeyler olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.5. Au(111) yüzeyine ait 2 μm x 2 μm boyutlarında alınmış STM görüntüsü

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit: Elektrokimyasal reaksiyonda, elektroaktif maddeyi çözecek çözücünün yüksek dielektrik sabitine sahip olması gerekir. Diğer önemli hususta, çözücünün parçalanma potansiyelinin elektroaktif bileşiğinkinden büyük olmasıdır. Aksi halde çözücünün kendisi reaksiyona girer. Aynı durum destekleyici elektrolit içinde geçerlidir. Bu yüzden destekleyici elektrolit inert olarak seçilmelidir. Protik (sulu) ortamda böyle bir problem yoktur. Çalışmalarımız sulu ortamda gerçekleştirildiğinden destekleyici elektrolit kullanılmamıştır.

3.1.4. Kimyasallar

3.1.4.1. PbS, PbSe ve PbTe çökeleklerinin hazırlanışı. PbS çökeleğinin hazırlanması için, 10 mM $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ayrı ayrı beherlerde hazırlandı. 10 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 1250 rpm karıştırma hızında, inert Argon gazı ortamında ve 90 °C sıcaklıkta karıştırılırken, üzerine 10 mM $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi yavaş yavaş ilave edilip, siyah PbS çökeleği oluşturuldu. Çökeleğin olgunlaşması için karıştırmaya Argon gazı atmosferinde 30 dakika devam edildi. Daha sonra filtrelenip, deiyonize su ile yıkanan çökelek 50 °C’de, 4 saat süreyle kurutuldu.

PbSe ve PbTe çökelekleri ise, Qian ve grubunun daha önceleri kullandıkları teknik ile hazırlandı. Bu çökeleklerin hazırlanması için Çizelge 3.1’deki çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı.

Sentezlenen çökelek	A çözeltisi	B çözeltisi
PbSe	0,0025 mol elementel Se ihtiva eden 11,2 M NaOH çözeltisi	0,0026 mol $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden 10 ml suluçözelti
PbTe	0,0010 mol elementel Te ihtiva eden 24 M NaOH çözeltisi	0,0011 mol $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ihtiva eden 10 ml sulu çözelti

Çizelge 3.1. PbSe ve PbTe çökeleği eldesi için hazırlanan çözeltiler.

A çözeltileri 90 °C’de, 1250 rpm’de karıştırılarak metalik Se ve metalik Te’ün çözünmeleri sağlandı. Daha sonra B çözeltileri, A çözeltilerine eklenerek siyah renkte PbSe ve PbTe çökeleklerinin oluşumu sağlandı. Filtrelenip, sırasıyla 0,1 M HNO₃ ve deiyonize su ile yıkanan PbSe ve PbTe çökelekleri 50 °C’de 4 saat süreyle kurutuldu (Zhang *et. al.* 2000).

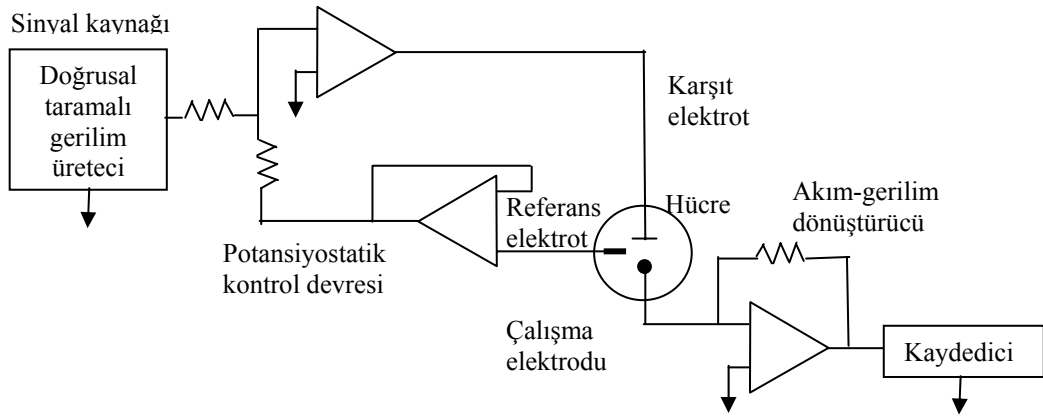
3.1.4.2. Kullanılan kimyasallar

- i. Na₂S.9H₂O (Merck)
- ii. SeO₂ (Fluka)
- iii. TeO₂ (Fluka)
- iv. Pb(CH₃COO)₂.3H₂O (Merck)
- v. Metalik Selenyum (Fluka)
- vi. Metalik tellür (Fluka)
- vii. NaCH₃COO (Riedel-de Haën)
- viii. KOH (Merck)
- ix. HCl (Riedel-de Haën)
- x. HClO₄ (Riedel-de Haën)
- xi. CH₃COOH (Merck)

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat):

Elektroanalitik amaçlı cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.6). Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenecek şekilde akım, gerekse potansiyel yönünden bir analitik sinyal oluşturur. Bu analitik sinyalin anlaşılabilir bir dile çevrilmesi gerekir ve bu işlemi dedektörler (transduser) gerçekleştirir. Elektrokimyasal analizörlerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar. Elektrokimyasal analizörlerde kullanılan potansiyostatta sinyal jeneratöründen elde edilen sinyal

potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu hücrede referans, çalışma ve karşıt elektrotlar bulunur. Referans elektrottan hiç akım geçmez, çünkü referans elektrotun bağlı olduğu devrenin yani, işlemsel yükselticinin impedansı çok yüksektir. Ancak karşıt elektrottan akım geçer. Aslında sinyal karşıt elektrota uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrotunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiyle yükseltilerek ölçülür. Elektrokimyasal çalışmalar, (Bioanalytical Systems) BAS100W Electrochemical Workstation marka işlemsel yükseltgeçli elektrokimyasal analizör kullanılarak uygulandı.



Şekil 3.6. Elektroanalitik cihazlar için genel şema.

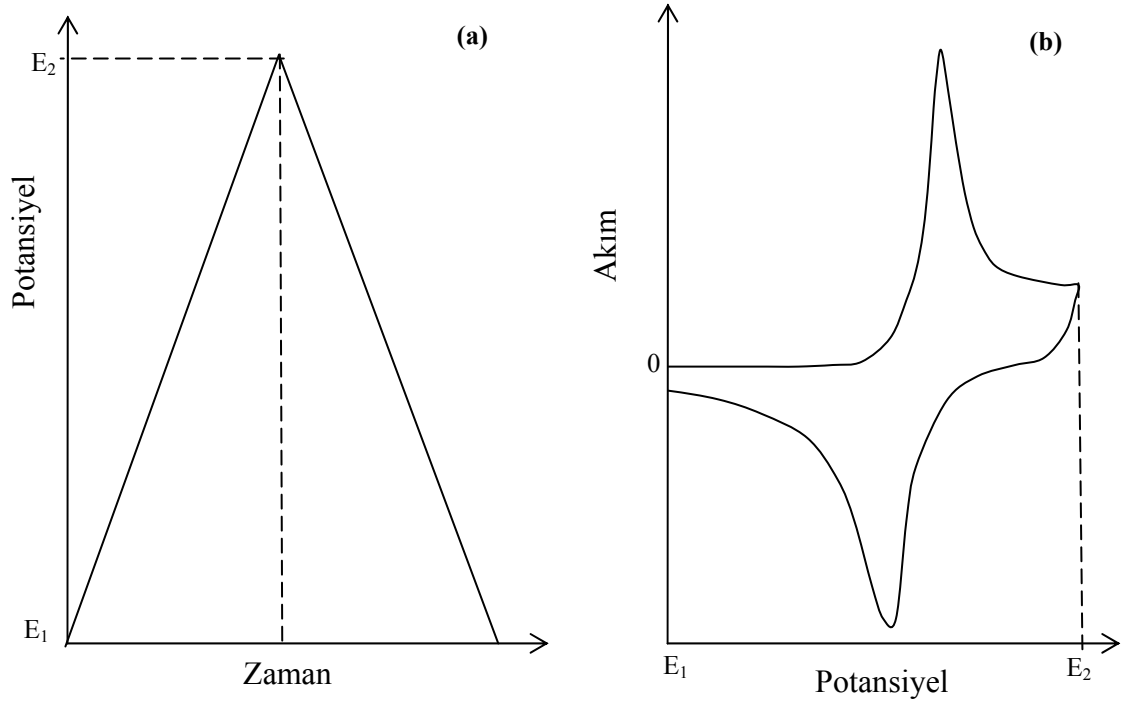
3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.1. Voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Voltametrde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır ve bu uyarma sinyalleri, yöntemle göre karakteristik akım oluşturur. Genellikle kare dalga uyarma uygulanarak, sigmoidal akım-potansiyel cevapları alınır. Elektrokimyasal

reaksiyon sonucu, çalışma elektrotunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, çalışma elektrotunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline doğru sabit bir tarama hızında değiştirilir ve E_2 dönüşüm potansiyeline ulaşıldıktan sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım, potansiyele karşı grafik edilir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram) (b)

Voltamogramlar genellikle voltametrik dalga adı verilen sigmoidal şekilli (S şeklinde) eğrilerdir. Dik artıştan sonra meydana gelen sabit akıma “Difüzyon kontrollü akım” veya “Limit akım (i_l)” denir. Bu akım, analitin kütle transferiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Akımın bu noktadan sonraki azalışı,

potansiyel taraması durdurulsa bile aynı şekilde devam eder. Karıştırılan bir çözeltide limit akım genellikle analitin derişimiyle doğru orantılıdır. Bu yüzden;

$$i_l = kC_A \quad (3.3)$$

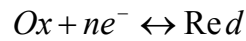
Burada, C_A , analit konsantrasyonu; k , bir sabittir. Kantitatif voltametri bu ilişkiye dayanır. Akımın limit akımın yarısına eşit olduğu potansiyele “Yarı pik potansiyeli” denir ($E_{1/2}$). Yarı pik potansiyelleri bazen bir çözeltideki bileşenlerin belirlenmesinde faydalıdır.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde pik akımları Randles-Sevcik (Malachuk 1969) eşitliği ile verilir.

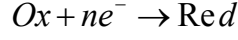
$$i_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte, I_p , pik akımı (amper); C , elektroaktif türün çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3); A , çalışma elektrotunun yüzey alanı (cm^2); D , elektroaktif türün difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir.

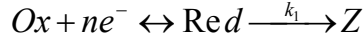
Voltamogramlar reaksiyon mekanizmasına göre değişik şekillerde olabilir. Voltamogramın şekli, elektron transfer hızına, difüzyona (kütle transfer hızı) ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlara bağlıdır. Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram Şekil 2.6.b.’deki gibi olup temsili reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Dönüşümlü voltametrde elde edilen pikin maksimum akım değeri I_p , Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Eşitlik 3.4). Sabit bir tarama hızı uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanılarak nicel analiz yapılabilir. Dönüşümsüz reaksiyonlarda dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmeyip temsili reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan (yarı-dönüşümlü) voltamogramlarda küçük bir dönüşüm piki görmek mümkündür.



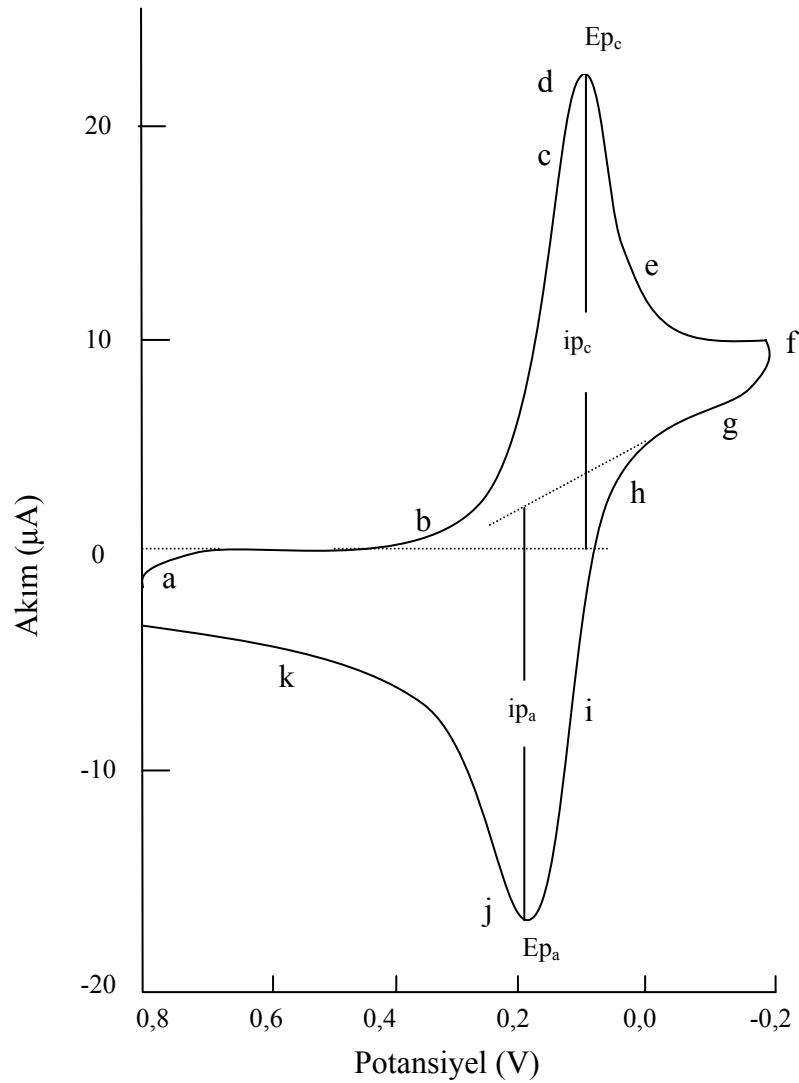
Ürünün kararlı olmadığı durumlarda, anodik pik akımının değeri, katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürün çok hızlı bir biçimde tüketildiğinde dönüşüm piki tamamen kaybolur.

Dönüşümlü voltametrinin uygulamasına klasik bir örnek olan 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltinin +0,8 V ile -0,15 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.8’de verilmektedir (Evans *et. al.* 1983). Çalışma ve karşıt elektrot platin, referans elektrot ise doygun kalomel elektrottur. +0,8 V’luk başlangıç potansiyelinde (a noktası) zayıf bir anodik akım gözlenir ve tarama devam ettikçe hemen sıfıra düşer. Bu ilk negatif akım, suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur. Katodik yöndeki taramada +0,7 ile +0,4 V arasında elektrot potansiyeli yeterince negatif olmadığından, b noktasına kadar herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel +0,4 V’a gelince Fe^{+3} elektroaktif türlerinin, Fe^{+2} türlerine indirgenmesi sebebiyle, bir katodik akım gözlenir (b noktasından sonra). Burada çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen reaksiyon;



Voltamogramda b’den d’ye kadar olan bölgede, $Fe(CN)_6^{-3}$ ’ün yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Birisi, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliğiyle verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli başlangıç akım artışı, diğeri ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Sonra akım, difüzyon tabakası elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır (d noktasından f

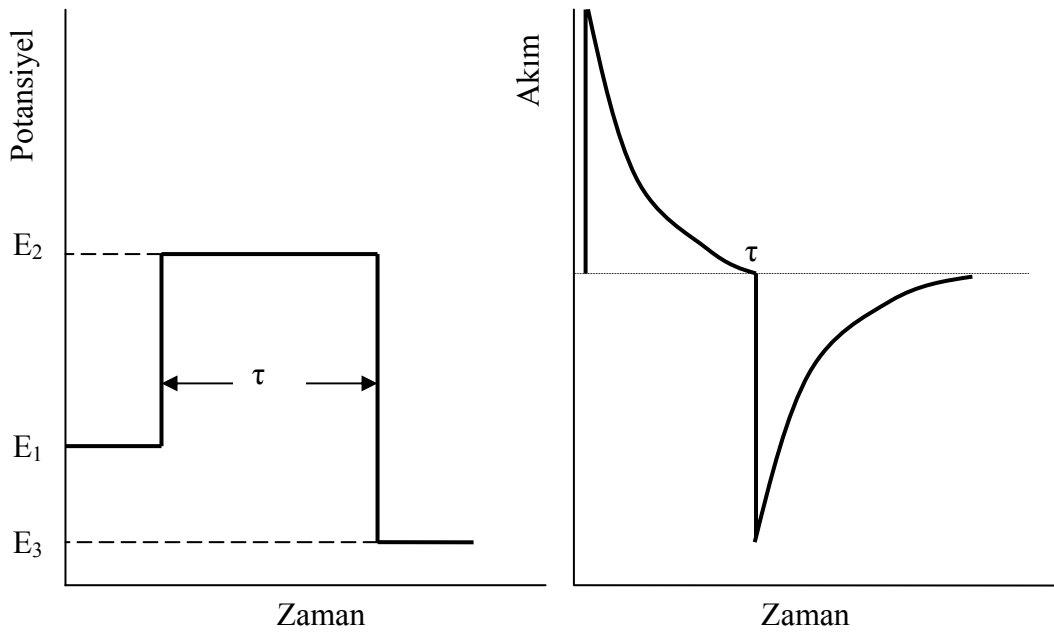
noktasına kadar). -0,15 V'da (f noktası) tarama yönü çevrilir. Tarama anodik yöne doğru çevrilmiş olmasına rağmen, akım katodik olmaya devam eder. Çünkü, çalışma elektrotunun potansiyeli halen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün indirgenmesine yetecek kadar negatiftir. Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğunda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün indirgenmesi daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzeye yakın bölgelerde biriken $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 'ün yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur.



Şekil 3.8. 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 50 mV.s^{-1}

Bu anodik akım sonucu anodik bir pik oluşur (j noktası) ve aynı şekilde Nernst difüzyon tabakasındaki iyonların konsantrasyonu azalacağından difüzyon etkisiyle k noktasına kadar akım azalır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık birbirilerine eşittir, fakat zıt işaretlidir. Dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için, anodik pik potansiyeli, E_{p_a} , ile katodik pik potansiyeli, E_{p_k} , arasında yaklaşık $(0,0592/n)$ V değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır (n =transfer edilen elektron sayısı) ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. Voltametri tekniği, elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir. Dönüşümlü voltamogramlar, genellikle yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığını tespit etmek için kullanılır.

3.2.1.2. Kronoamperometri



Şekil 3.9. Kronoamperometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım-zaman grafiği

Kronoamperometri tekniğinde, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrotunun potansiyeli τ süresi için reaksiyonun olmadığı bir potansiyelden (E_1), reaksiyonun

olduğu bir potansiyele (E_2), sonra tekrar reaksiyonun olmadığı bir potansiyele (E_3) değiştirilir ve oluşan akım zamana karşı grafik edilir (Şekil 3.9). Bu grafiğe kronoamperomogram denir. Kronoamperometrinin uyarma sinyali kare dalga voltaj sinyalidir. Kronoamperometri tekniği, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının açıklanması için oldukça faydalı bir tekniktir.

3.2.1.3. Kronokulometri

Kronokulometri tekniğinde, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrotunun potansiyeli τ süresi için reaksiyonun olmadığı bir potansiyelden (E_1), reaksiyonun olduğu bir potansiyele (E_2) sonra tekrar reaksiyonun olmadığı bir potansiyele (E_3) değiştirilir ve ölçülen yük zamana karşı grafik edilir (Şekil 3.10). Bu grafiğe kronokulogram denir. Kronokulometride yük, akım-zaman eğrilerinin integrasyonu ile elde edilebilir (Maki ve Geske 1960, Piette *et. al.* 1962).

$$Q = \int_0^t i dt \quad (3.6)$$

Ölçülen yük üç komponentten meydana gelir;

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

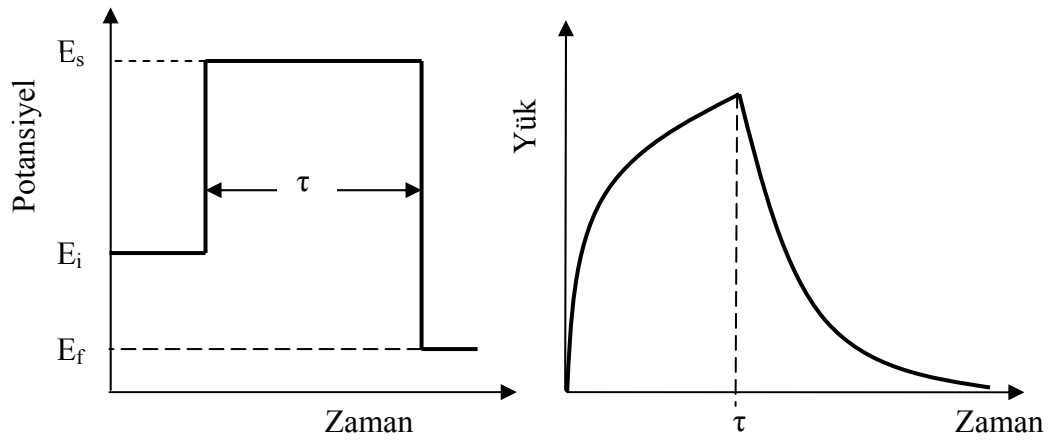
Buna göre toplam yükü ($Q_{top.}$) matematiksel olarak ifade edersek;

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

Eşitlik 3.7'nin daha açık ifade edilmiş şekli,

$$Q_{top.} = \int_0^t idt = \frac{2nFAC_oD_o^{1/2}t^{1/2}}{\Pi^{1/2}} + nFA\Gamma_o + Q_{çift} \quad (3.8)$$

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



Şekil 3.10. Kronokulometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen yük-zaman grafiği

Kronokulometri tekniği için kullanılan cihaz, bir elektroliz hücresi, bir potansiyostat ve Eşitlik 3.6'ya göre coulomb sayısını tayin etmeye yarayan integrale bir devreden meydana gelir.

3.2.1.4. Potansiyel kontrollü elektroliz

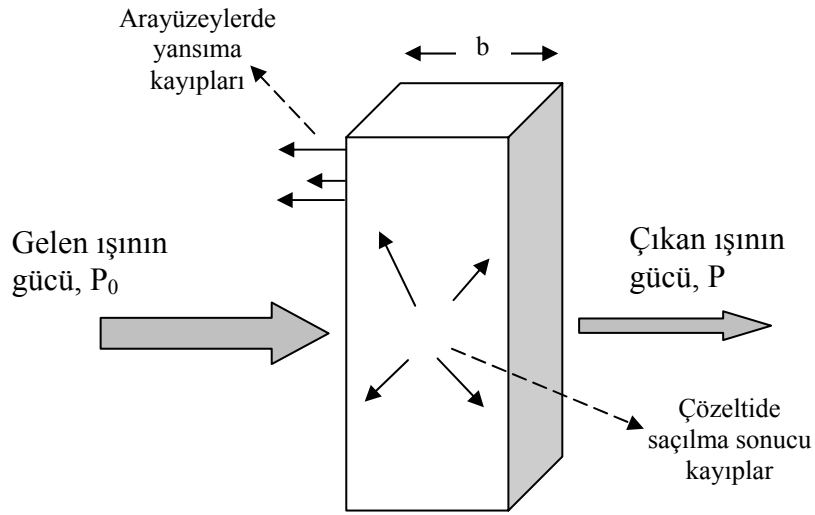
Potansiyel kontrollü elektroliz yönteminde, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrota karşı istenilen bir potansiyelde sabit tutularak reaksiyon yapılır. Elektroaktif türün yükseltgenme veya indirgenmesi reaksiyonunda, yüzeye gelen oksidant miktarı zamanla azalacak, zamana bağlı olarak akım da düşecek ve reaksiyon sona erecektir. Bu teknik sayesinde akım da kontrol edilerek, elektroaktif türler yüzeyde istenilen

kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilebilir. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri

3.2.2.1. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) spektroskopisi

Absorpsiyon prosesi, elektromanyetik radyasyonun katı, sıvı veya gaz ortamdan geçerken, bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulmasıdır. Ultraviyole ve görünür bölge (180-780 nm) ışınlarının absorpsiyon ölçümleri çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin özellikle kantitatif analizinde kullanılmaktadır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, b cm ışın yoluna sahip geçirgen bir numunenin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Absorpsiyon prosesi Lambert-Beer kanunu ile açıklanmaktadır (Şekil 3.11).



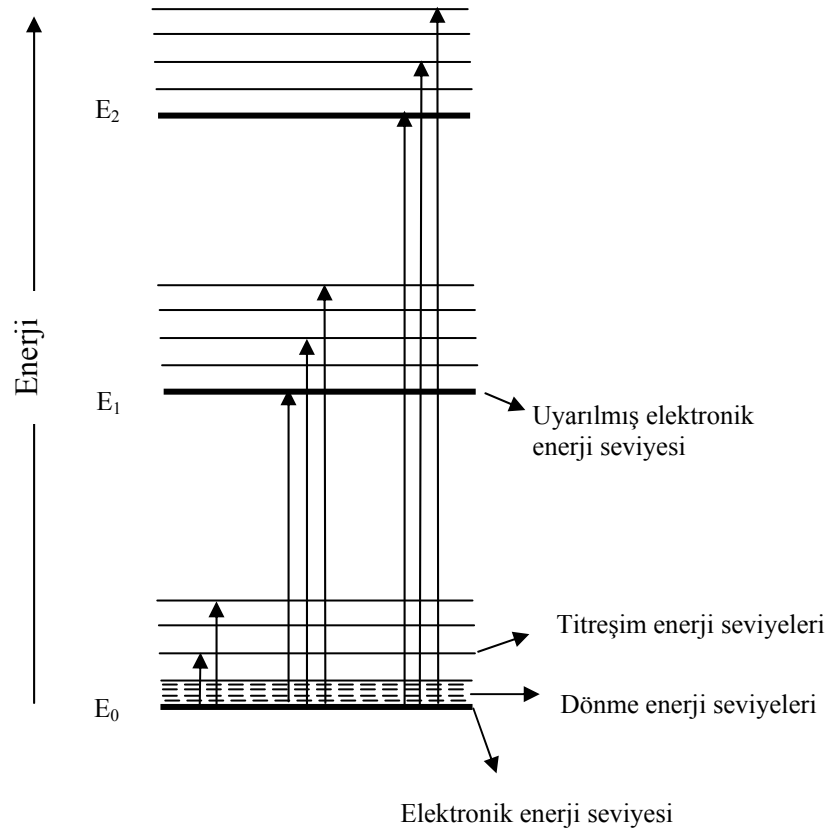
Şekil 3.11. Radyasyonun absorpsiyonu, yansımaları ve saçılması

Lambert-Beer kanununa göre;

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.9)$$

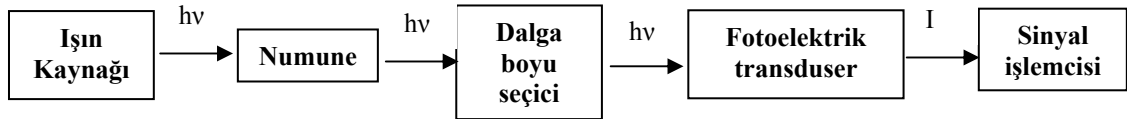
Bu eşitlikte, A ; Absorbans, T ; geçirgenlik, P_0 ; gelen ışının şiddeti, P ; çıkan ışının şiddeti, ϵ ; molar absorbtivite katsayısı ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), b ; ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c ; numune konsantrasyonu ($mol \cdot L^{-1}$)'dur.

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorbsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Radyasyonu absorblayan türler bir üst enerji seviyelerine uyarılırlar (Şekil 3.12). Her bir molekül için absorbsiyon piklerinin dalga boyları (enerjileri) farklıdır ve bu yüzden uyarılma dalga boyları incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Uyarılmış türlerin yaşam süreleri kısa olup (10^{-15} - 10^{-13} s) çeşitli ışımalı ve ışımasız durulumalar ile absorblanan enerjiler dışarı verilir.



Şekil 3.12. Molekülün radyasyonu absorblayarak üst enerji seviyelerine uyarılması

Moleküler absorpsiyon ölçümleri için genel cihaz düzeni Şekil 3.13’de verilmiştir. Bu cihazlarda bir dış radyasyon kaynağı (tungsten lamba, hidrojen veya döteryum lamba, ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için küvet içindeki sıvı karışım, katılar için OTE üzerine adsorblanmış katı materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye ulaşırken bazılarında ise, önce numuneden geçen ışın daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla dedekte edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür.



Şekil 3.13. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema

3.2.2.2. İnfrared (IR) 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 Çizelge 3.2’de verilmiştir. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal-organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared (NIR)

bölgesi, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve bazı yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır.

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

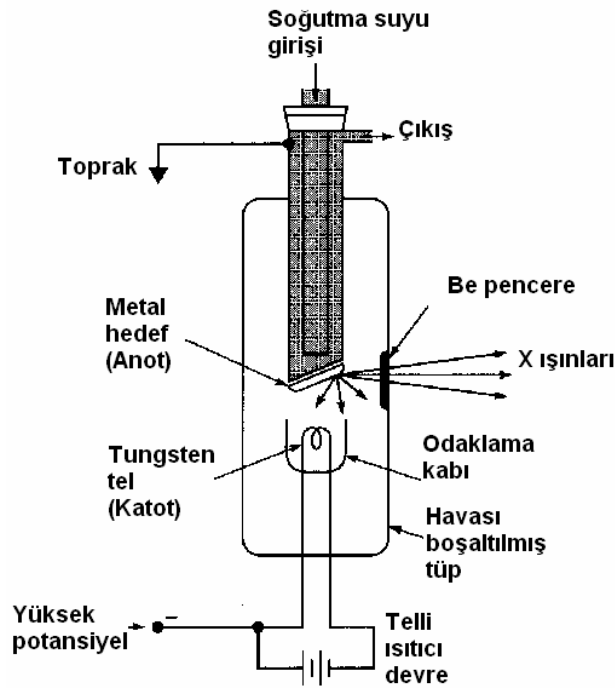
Çizelge 3.2. İnfrared spektral bölgeleri

İnfrared absorpsiyonun ölçümünde kullanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır. Özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılan ayırmalı (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 ayırmaz fotometreler. 1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar ayırmalı 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 ayırmalı cihazdan birkaç ondalık mertebesi daha iyi sinyal/gürültü oranına sahiptir. Yakın infrared bölgesi için kullanılan cihazlar, UV-görünür bölge için kullanılan cihazlara benzer. Kuartz pencereci tungsten-halojen lambalar ışın kaynağı olarak kullanılır. Dedektörler genellikle kurşun sülfürden yapılmış fotoiletkenlerdir.

Moleküler absorpsiyon çalışmaları, Shimadzu marka UV-3101PC model spektrofotometre ve Perkin-Elmer marka spectrum-one model FT-IR spektrofotometreler kullanılarak yapıldı.

3.2.3. Kristal yapı analiz yöntemleri

X-ışınları yüksek enerjili ışınlardır (dalga boyu aralığı; $10^{-5} - 10^2$ Å). Ancak klasik X-ışınları $0,1-25$ Å aralığındaki bölgeyi kapsar. X ışını kaynakları, ultraviyole ve görünür bölge emisyon kaynakları gibi hem sürekli, hem de çizgi spektrumu oluştururlar. Sürekli ışımaya beyaz ışıma da denir. Bir X-ışınları tüpünde (Şekil 3.14) katotta oluşturulan elektronlar anoda doğru hızlandırılırlar. Hareket eden yüklü parçacıklar aniden durdurulduğunda, kinetik enerji kayıpları ile uyumlu fotonlar yayınlarlar. Yüksek enerjili elektronlar katı bir hedefe çarptırılırlarsa enerjilerini kaybederek, X-ışınları bölgesinde sürekli radyasyon yayınlarlar (Şekil 3.15.a). Bazı durumlarda bombardıman sonucu sürekli spektrum (beyaz ışıma) bandının üzerinde çizgi spektrumları oluşur (Şekil 3.15.b).



Şekil 3.14. Bir X-ışını tüpünün şeması

X-ışınları;

- İkincil bir X ışınları demeti floresansı elde etmek için bir maddenin birincil X-ışınlarına maruz bırakılması.

- Bozunması sonucu X-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması.
- Sinkrotron kaynak kullanılması.

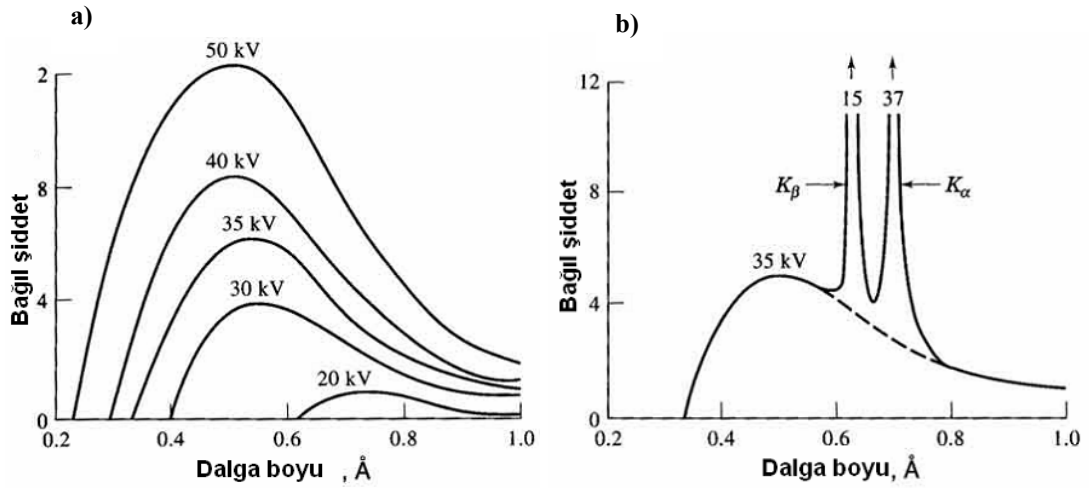
teknikleri ile de elde edilebilir. X-ışınlarının dedeksiyonu için genel olarak üç tip X-ışını dedektörü kullanılmaktadır.

1. Gazlı transduserler

- Geiger tüpleri
- Orantılı sayıcılar
- İyonizasyon çemberi

2. Foton sayıcılar

3. Yarıiletken Transduserler

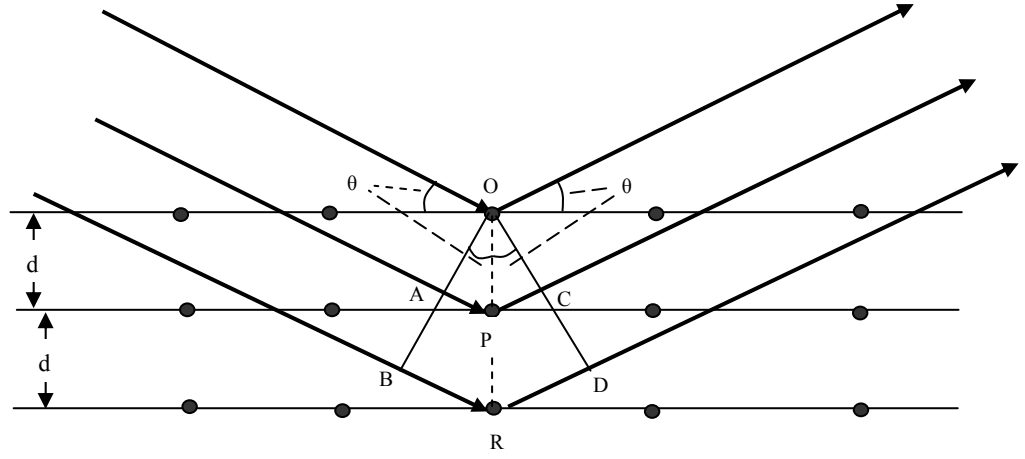


Şekil 3.15. Tungsten bir hedefle X-ışınları tüpünden oluşturulan sürekli ışının dağılımı (a), molibden bir hedefle oluşturulan X-ışını çizgi spektrumu (b)

X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe, ışın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu ve olumsuz) yaparlar ve bu durumda kırınım meydana gelir. W. L. Bragg 1912 yılında Şekil 3.16'da görüldüğü gibi kristallerin X-ışınları kırınımını

incelemiştir. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısıyla gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomlarıyla etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomlarıyla etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken, bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Burada ince bir ışın demeti kristal yüzeyine θ açısıyla çarpmaktadır. n bir tam sayı olmak üzere,

$$AP + PC = n\lambda \quad (3.10)$$



Şekil 3.16. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

Saçılan ışın OCD’de aynı fazdadır ve kristal X-ışınlarını yansıtır. Kristal tabakalar arası mesafe d olmak üzere,

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (3.11)$$

Bu durumda kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demeti için olumlu girişim şartı,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.12)$$

Bu son eşitliğe “Bragg eşitliği” denir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısının şu şartı yerine getirilmesi gerekir.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.13)$$

Bunun dışındaki tüm açılarda olumsuz girişim meydana gelir. Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K_α (λ=1,5405 Å) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max. marka X-ışınları difraktometresi ile yapıldı.

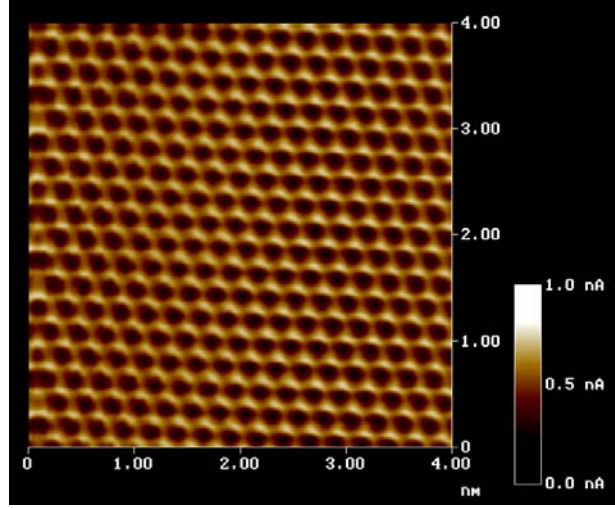
3.2.4. Yüzey morfolojisi inceleme yöntemleri

Taramalı prob mikroskopları (SPM), yüzey ayrıntılarını atomik seviyeye kadar çözümleme kabiliyetine sahiptirler. Optik ve elektron mikroskoplarından farklı olarak taramalı prob mikroskopları sadece numunenin yanlamasına x ve y eksenlerinde yüzey incelemesi yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca da inceleme yapar. Taramalı prob mikroskopların x ve y yönlerinde ayırıcılığı ideal numuneler için en iyi cihazlar kullanıldığında, 0,1 Å'e kadar çıkabilir. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) en genel kullanılan taramalı prob mikroskoplarındandır.

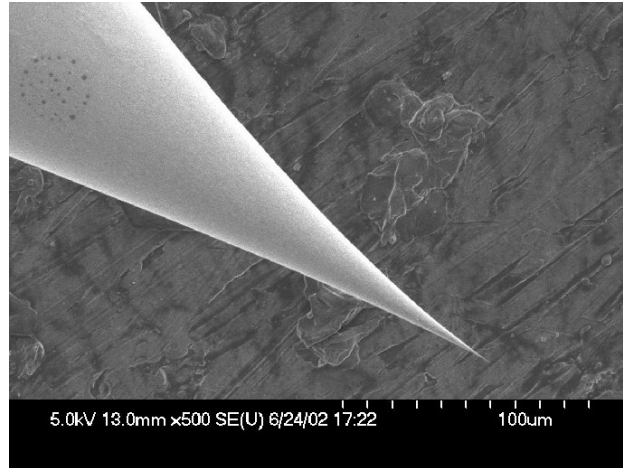
3.2.4.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Taramalı tünelleme mikroskobu, iletken veya yarıiletken katı yüzeylerin özelliklerini yüksek ayrıştırma ile (0,1 Å) atomik boyutta inceleme olanağı sağlar (Şekil 3.17). STM'in en büyük dezavantajı incelenecek yüzeylerin iletken veya yarıiletken olması zorunluluğudur. Bu teknik ile yalıtkan yüzeyler incelenemez. Genellikle Pt-Ir alaşımı veya tungsten metalinden oluşan ve tip adı verilen tarayıcının çok sivri olan ucu (Şekil 3.18) numune yüzeyine 5-10 Å seviyesinde yaklaştırılırsa, tip metalinin atomları ile numune yüzeyinin atomlarının dalga fonksiyonları çakışır ve elektronlar tipten numune yüzeyine veya numune yüzeyinden tipe doğru tünellenebilir. Akımın yönü uygulanan voltajın işaretine bağlıdır. Eğer numune yüzeyi negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir. Buradaki tünelleme akımı çok küçük

değerlere sahip olup nA seviyesindedir. Tünelleme akımı, uç ile numune arasında uygulanan potansiyel tarafından sağlanır (Şekil 3.19).



Şekil 3.17. Grafit yüzeyi için 4 nm x 4 nm boyutlarında alınmış STM görüntüsü (Küresel yapılar her bir karbon atomunun elektron yoğunluğuna karşılık gelmektedir)

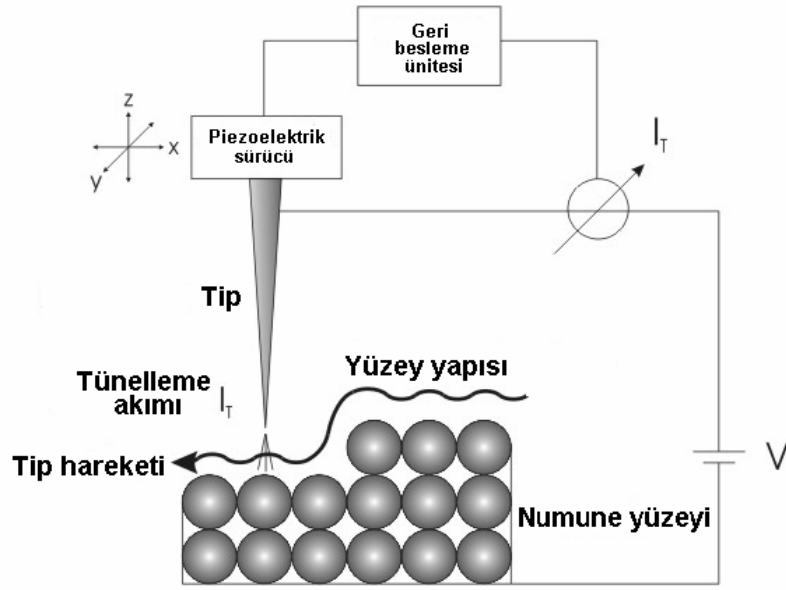


Şekil 3.18. Tungsten tipin elektrokimyasal olarak aşındırılması ile elde edilen çok ince uç kısmına ait SEM görüntüsü

Tünelleme akımı elektron içermeyen bir ortamdan geçen akımdır; bir vakum, polar olmayan bir sıvı veya sulu bir elektrolit çözeltisi bile bu tür ortamlara örnek verilebilir. Taramalı tünelleme mikroskopik ucu için tünelleme akımının büyüklüğü I_t olarak

$$I_t = Ve^{-Cd} \quad (3.14)$$

eşitliği ile verilir. Burada V iletkenler arasındaki potansiyel farkı, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise tipin ucundaki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (uca en yakın) atom arasındaki uzaklıktır.

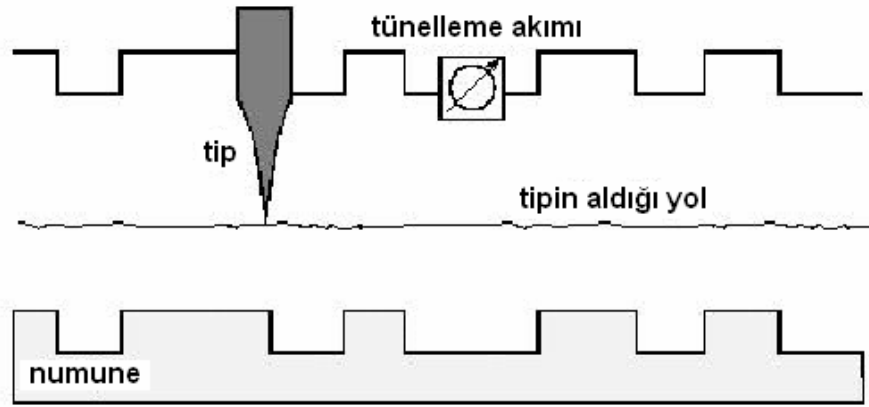


Şekil 3.19. Taramalı tünelleme mikroskopunun şematik görünüşü

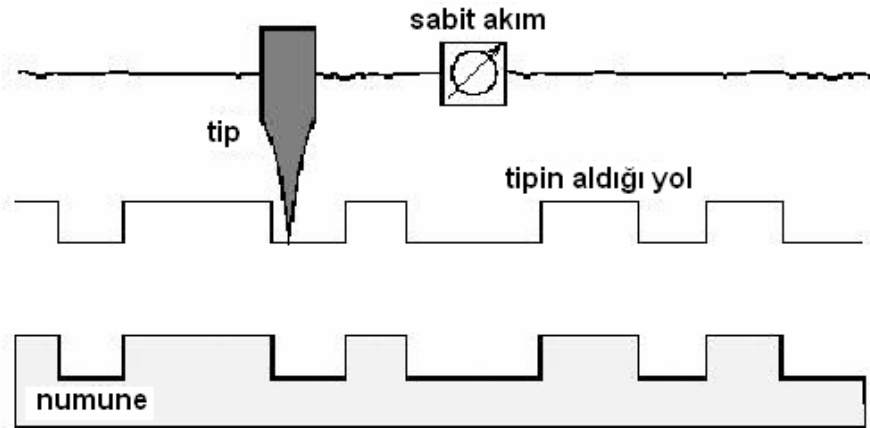
STM tekniğinde, bir piezoelektrik cihaza bağlı olup, yüzey üzerinde hareket ettirilen ve tip adı verilen çok sivri bir metal uç (Şekil 3.18), bütün tarama boyunca yüzey üzerinde belli bir d uzaklığında sabit tutularak, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile yüzeyin topografisi çıkarılır. Bu şekilde tarama işlemi iki modda yapılabilir. Birisi sabit yükseklik, diğeri de sabit akım modudur. Sabit yükseklik modunda, tip materyalinin sivri ucu numune yüzeyine yaklaştırıldıktan sonra, uzaklık sabit tutulur ve uç yüzeyde tarama yaparken, akımdaki değişimlere göre yüzey topografisi çıkarılır (Şekil 3.20.a). Sabit akım modunda ise, tünelleme akımı sabit tutularak, tip yüzey üzerinde hareket ettirilir. Feedback (geri besleme) devresi akımı sabit tutabilmek için, tip ucu ile numune arası uzaklığı ayarlar. Bu arada ucun yüksekliğinde meydana gelen değişimler

kaydedilerek yüzeyin topografisi çıkarılır (Şekil 3.20.b). Eşitlik 3.14’de görüldüğü gibi, tünelleme akımı uç ile numune yüzeyi arasındaki uzaklıkla üstel olarak azalmaktadır; yani uzaklık arttıkça akım azalmaktadır. Uzaklık arttıkça akımdaki bu hızlı azalma nedeniyle tünelleme akımı sadece çok küçük numune uç mesafelerinde önemli olur ve z yönündeki yüksek ayırıcılığa sebep olur. Tünelleme ucu, taramalı tünelleme mikroskobun en önemli parçasıdır. Tünelleme, tip ucunun sonunda tek bir metal atomu ile sınırlı olduğunda en iyi görüntüler elde edilir. Bu tür tipler, platin/iridyum telleri keserek veya tungsten metalini elektrokimyasal olarak aşındırarak elde edilebilir.

a) Sabit yükseklik modu



b) Sabit akım modu



Şekil 3.20. STM tekniğinde kullanılan a) Sabit yükseklik ve b) Sabit akım modlarının şematik görünüşleri

3.2.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

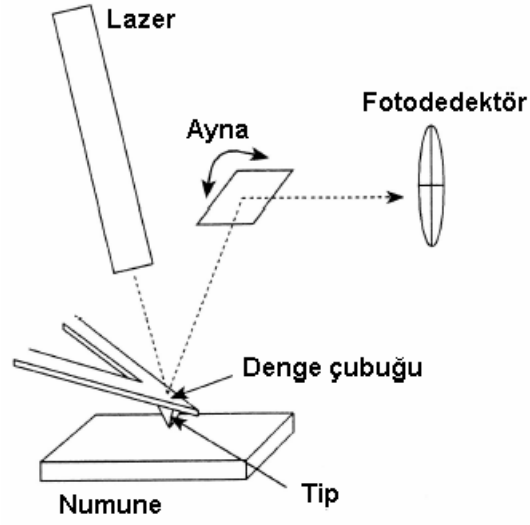
Atomik kuvvet mikroskobu hem iletken, hem yalıtkan yüzeylerin incelenmesine olanak sağlar. Bu sistemde, tarayıcı görevi yapan ve kuvvete karşı duyarlı olan denge çubuğu kısmında çok sivri ve ince uç bulunan bir sistem (Şekil 3.21) yüzeyi tarar. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunun pozisyonunda değişimlere neden olur ve bu küçük değişimler optik araçlarla tayin edilerek yüzey topoğrafisi çıkarılır.



Şekil 3.21. AFM tekniğinde yüzeyi taramak için kullanılan denge çubuğu ve denge çubuğuna bağlı SiO₂ ince uç

Şekil 3.22, bir atomik kuvvet mikroskobunun genel şemasını göstermektedir. Hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altında bulunan numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik dedektöre geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı yukarı hareket etmesine neden olur. Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine çok bağlıdır. Denge çubukları hayli küçük ve hassastırlar. Denge çubukları ortalama olarak on, yirmi mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya konik şekilli

uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir. Günümüzde denge çubukları yarıiletken üretim yöntemleri ile üretilmektedirler. Bu yöntemde denge çubuğu/uç sistemi silisyum, silisyum oksit, silisyum nitrür tek çiplerinin aşındırılmasıyla bir bütün olarak elde edilmektedir. Morfolojik incelemelerimizde, Molecular Imaging marka picoscan model AFM/STM sistemi kullanıldı.



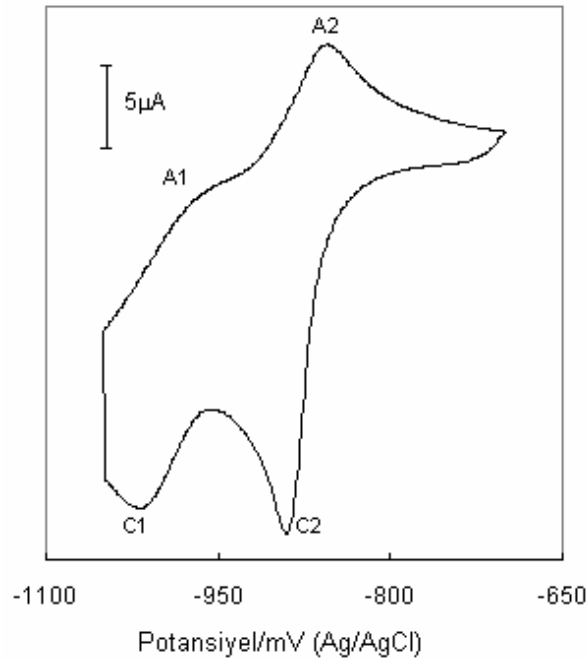
Şekil 3.22. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik görünüşü

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Au Substratlar Üzerinde Sülfür, Selenyum ve Tellür'ün Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi.

4.1.1. Sülfür'ün elektrokimyasal davranışı.

Polikristalin Au elektrot üzerinde, 2,0 mM Na₂S içeren çözeltiden (pH:12), sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesine ait 100 mV.s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram, aynı şartlarda sülfür ihtiva etmeyen pH 12 çözeltisinde alınmış voltamogramdan elektronik olarak çıkarılarak şekil 4.1'de verilmiştir. Çalışma elektrotunun potansiyeli -1050 mV ile -700 mV arasında anodik olarak tarandığında sırasıyla A1(-965 mV) ve A2(-860 mV) pikleri meydana gelmektedir. Eğer daha pozitif potansiyellere doğru potansiyel taramasına devam edilirse, pik akımı A1 ve A2 piklerine göre çok daha büyük olan sülfür yığın depozisyon piki meydana gelir. Potansiyel taraması -700 mV'da katodik yöne doğru çevrilirse, sırasıyla C2(-895 mV) ve C1(-1020 mV) pikleri gözlenir.



Şekil 4.1. Polikristalin Au elektrot üzerinde, 2,0 mM Na₂S içeren çözeltiden (pH:12) 100 mV.s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram

A2/C2 çifti, Au substrat üzerinde sülfürün potansiyel altı depozisyon ve desorbsiyonuna karşılık gelmektedir. A1/C1 çifti ise, iki şekilde yorumlanabilir. Birincisi; bu piklerin ortamda bulunan anyonların co-adsorbsiyonuna karşılık gelmesidir. Elektrolit ortamında bulunan anyonların varlığının depozisyon prosesini etkilediği bilinmektedir (Michaelis *et. al.* 1992). Dönüşümlü voltametri alınırken ortama konsantrasyonu 0,5 M olan Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} anyonlarının ilavesinde A1/C1 çiftinin hala var olduğu ve gerek pik akımlarının, gerekse pik potansiyellerinin çok fazla etkilenmediği tespit edildi. Bu yüzden bu varsayım pek uygun değildir. İkincisi; HS^- 'nin elektroddepozisyonun, her biri bir elektron transferine karşılık gelen iki ayrı potansiyelde, yani iki basamakta gerçekleşmesidir (Birss ve Wright 1982, Hatchett ve White 1996, Hatchett *et. al.* 1996, Conyers *et. al.* 1999).

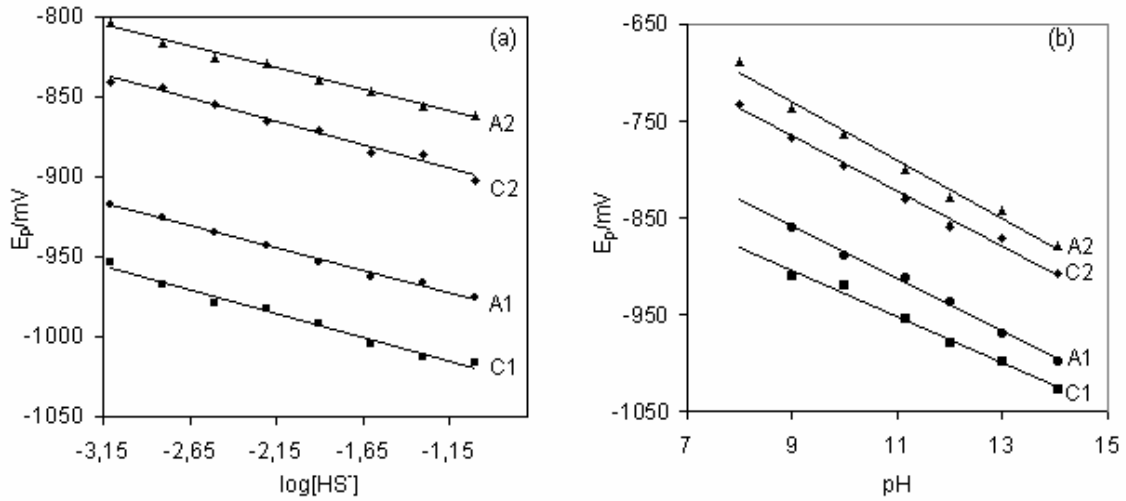
İkinci yorumun doğruluğunu araştırmak amacıyla çözelti pH'sının 12 olduğu ortamda sülfürün konsantrasyon bağımlılığı ve 1,0 mM sülfür ihtiva eden ortamlarda pH bağımlılığı çalışmaları yapıldı. Hem konsantrasyon, hem de pH ile ilgili Nernst eşitlikleri yazılacak olursa,

$$E_p = E^o + \frac{0.05916}{n} \log a_{\text{HS}^-} \quad (4.1)$$

$$E_p = E^o - \frac{0.05916}{n} \log [H^+] \quad (4.2)$$

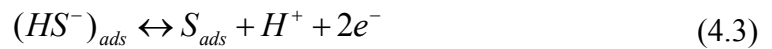
Bu eşitliklerde n; transfer edilen elektron sayısını vermektedir ve çözünmüş sülfür türlerinin aktivitesinin pH'sı 12 olan çözeltide sabit olduğu varsayılarak, aktivite değerleri yerine türlerin molar konsantrasyonları alınmıştır. Pik potansiyelleri $\log[\text{HS}^-]$ 'a karşı grafik edildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi (0,05916/n) değerine eşit olmalıdır. Şekil 4.2.a'da A1/C1 ve A2/C2 çiftlerinin pik potansiyellerinin, HS^- konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiği verilmiştir. Her bir doğrunun eğiminden 30 mV değeri tespit edilmektedir. Şekil 4.2.b, pik potansiyellerinin pH'a karşı grafiğini

göstermektedir. Bu grafiklerdeki her bir doğrunun eğimi ise 29 ± 3 mV olarak tespit edilmektedir.



Şekil 4.2. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde, anodik ve katodik pik potansiyellerinin a) $\log [HS^-]$ 'e ve b) pH'a karşı grafiği

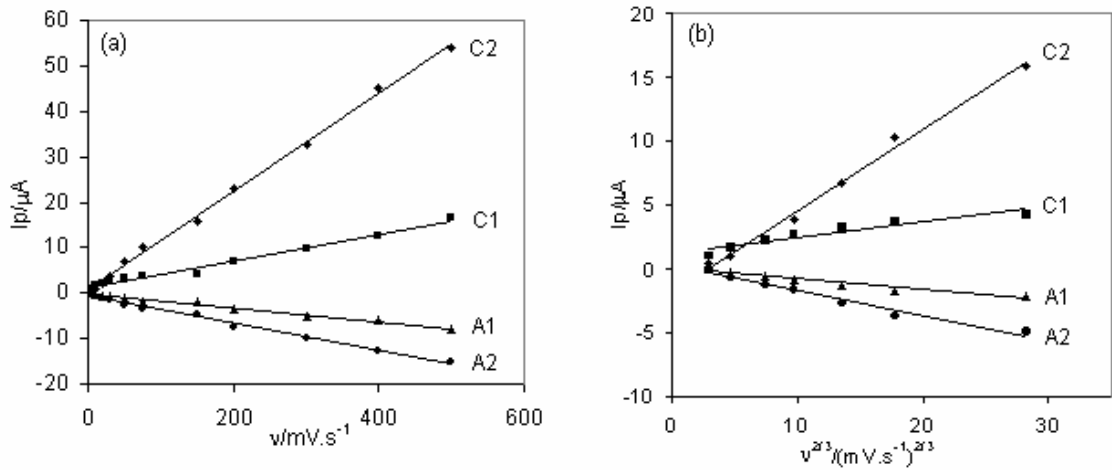
Bu durumda sülfürün adsorbsiyon reaksiyonu iki elektron transferine karşılık gelmektedir ve ileri sürülebilecek reaksiyon mekanizması,



Şekil 4.1'de verilen voltamogramdaki A1 ve A2 piklerinin altına kalan alanların integrasyonu ile hesaplanan toplam kulometrik yük, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sülfür yapılarına karşılık gelen $150 \pm 10 \mu C.cm^{-2}$ 'dir. Sadece A2 piki için hesap yapılırsa, $110 \pm 10 \mu C.cm^{-2}$ değeri bulunmaktadır, ki bu değer Au substrat üzerinde sülfürün % 33 kaplaması için yeterli değildir.

A1/C1 çifti çözelti pH'sının 10-13 olduğu aralıkta net olarak gözlenmesine rağmen, 10'dan daha düşük pH değerlerinde tam olarak gözlenememektedir. Çünkü pH 9-12 aralığında ortamda bulunabilecek baskın sülfür türü HS^- 'dir (Gao *et. al.* 1992) ve bu nedenle A1/C1 çifti polikristalin Au substratlar üzerinde HS^- 'nin iki farklı enerjiyle

adsorbsiyonu olarak düşünülmektedir. Şekil 4.3.a, sülfür potansiyel altı depozisyon ve desorbsiyon pik akımlarının tarama hızına bağımlılıklarını vermektedir. Görüldüğü gibi, dört pik için de lineer doğrular elde edilmiştir ve pik akımlarının tarama hızına lineer bağımlılığı reaksiyonun adsorbsiyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir.

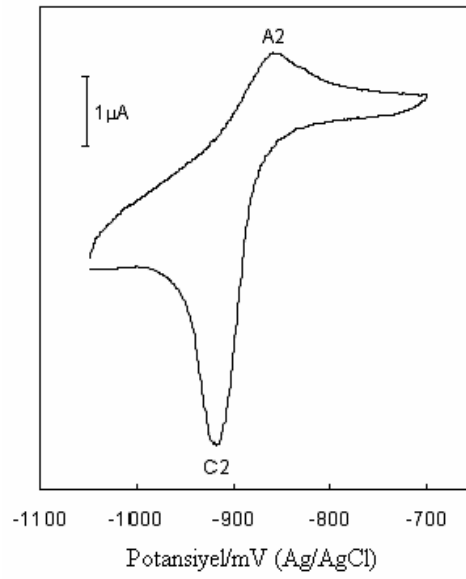


Şekil 4.3. Polikristal Au elektrot üzerinde, sülfür potansiyel altı depozisyon ve desorbsiyon pik akımlarının a) v ve b) $v^{2/3}$ e bağımlılıkları

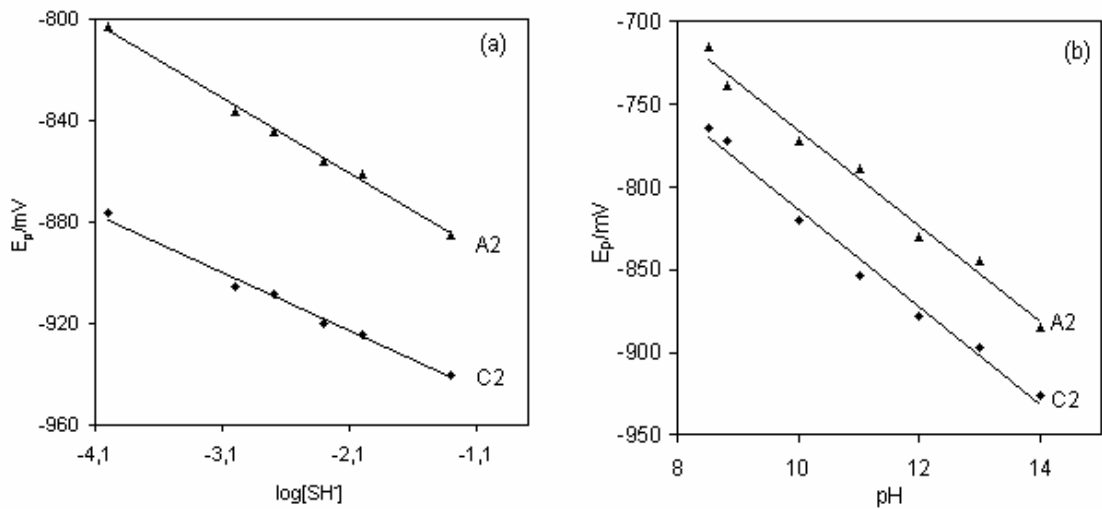
Şekil 4.3.b’de ise sülfür potansiyel altı depozisyon ve desorbsiyon pik akımlarının tarama hızının $2/3$ ’üncü kuvvetine bağımlılıkları verilmektedir. Her ne kadar tüm veri noktaları dikkate alındığında C2, A2 ve A1 pikleri için lineer olmayan ilişki gözlenirse de, 150 mV.s^{-1} ’nin altındaki tarama hızlarında lineer bağımlılık göze çarpmaktadır. Pik akımlarının tarama hızının $2/3$ ’üncü kuvvetine lineer bağımlılığı, 2-boyutlu çekirdeklenme ve gelişim mekanizmasının bir göstergesidir (Bosco ve Rangarajan 1981, Maestre *et. al.* 1994).

Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, $2,0 \text{ mM Na}_2\text{S}$ içeren çözeltiden ($\text{pH}:12$), sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesine ait, 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram, aynı şartlarda sülfür ihtiva etmeyen $\text{pH } 12$ çözeltisinde alınmış voltamogramdan elektronik olarak çıkarılarak Şekil 4.4’de verilmiştir. Bu voltamogramda aynı şartlarda polikristalin Au elektrot üzerinde meydana gelen A1/C1

çifti gözlenmeyip, sadece Au(111) tek kristal elektrot üzerinde sülfürün potansiyel altı depozisyonuna A2(-865 mV) ve desorbsiyonuna karşılık gelen C2(-915 mV) bir redoks çifti gözlenmektedir. A2 ve C2 piklerinin altına kalan alanların integrasyonu ile hesaplanan toplam kulometrik yük, yaklaşık polikristalin Au yüzeyindeki her iki pikin toplamına karşılık gelen $140 \pm 10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ değerini vermektedir.

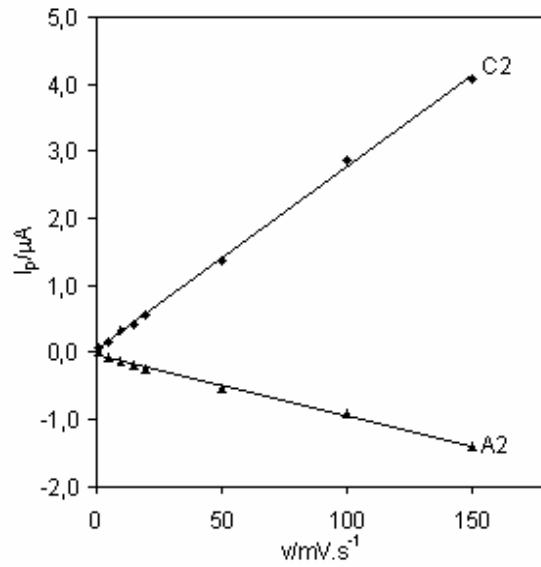


Şekil 4.4. Au(111) tek kristal forma sahip elektrot üzerinde, 2 mM Na_2S içeren çözeltiden (pH:12) alınmış dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



Şekil 4.5. Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde, A2 ve C2 pik potansiyellerinin a) $\log [\text{HS}^-]$ 'e ve b) pH'a bağlı grafiği

Polikristalin Au elektrotlar üzerinde yapılan pik potansiyellerinin HS^- konsantrasyonunun logaritmasına ve pH'a bağımlılığı çalışmaları, Au(111) tek kristal elektrotlar üzerinde de yapıldı (Şekil 4.5). C2 ve A2 piklerinin akımlarının, $\log [\text{HS}^-]$ 'e bağımlılığı grafiğindeki eğrilerden elde edilen eğimler 28 ± 2 mV iken, pH bağımlılığı grafiğindeki eğrilerden elde edilen eğimler 29 ± 3 mV değerini vermektedir. Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 göz önüne alındığında, her iki durum için de, iki elektron transferine karşılık gelen Eşitlik 4.3'de verilen reaksiyon söz konusudur.

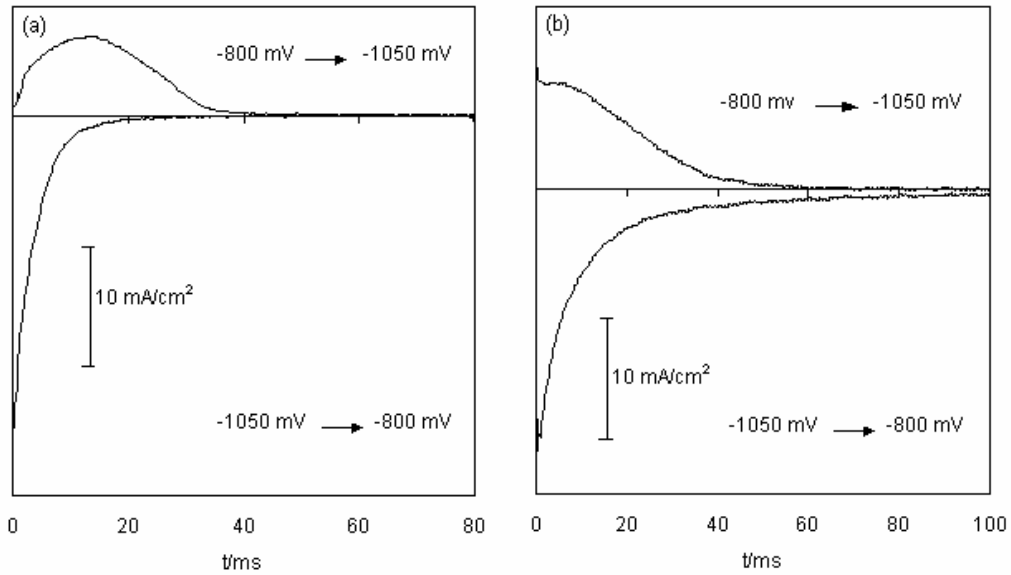


Şekil 4.6. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde C2 ve A2 pik akımlarının tarama hızına bağımlılıkları

Au(111) elektrotlar üzerinde A2 ve C2 pik akımlarının tarama hızına bağımlılıkları da çalışıldı (Şekil 4.6). Görüldüğü gibi, her iki pik için de lineer doğrular elde edilmiştir. A1/C1 redoks çiftinin polikristalin Au yüzeylerde gözlenmesine rağmen, Au(111) tek kristal forma sahip yüzeylerde mevcut olmayışı, sülfür potansiyel altı depozisyon prosesinin yüzey kristal yapısına oldukça bağımlı olduğunu göstermektedir.

Sülfürün Au elektrotlar üzerinde çekirdekleşmesini ve çekirdek gelişimini anlayabilmek amacıyla kronoamperometri çalışmaları yapıldı. Au(111) tek kristal ve polikristalin Au elektrotlar üzerinde sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesinde alınmış akım-zaman

diyagramları şekil 4.7’de görülmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, reaksiyonun olmadığı bir potansiyelden (-1050 mV), elektrot yüzeyinde tek atomik tabaka sülfürün olduğu bir potansiyele (-800 mV) bir an için değiştirildikten sonra, tekrar reaksiyonun olmadığı potansiyele (-1050 mV) değişim sağlandı. Çift tabakanın şarjından kaynaklanan akımı elimine etmek için, Na₂S ihtiva etmeyen çözeltide de aynı denemeler yapılarak, Na₂S ihtiva eden çözeltide yapılan denemelerdeki akım-zaman diyagramlarından elektronik olarak çıkarıldı. Akım-zaman diyagramlarından hem polikristalin Au, hem de Au(111) tek kristal elektrotlar üzerinde sülfür adsorbsiyonunun Langmuir-tip adsorpsiyona karşılık geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. a) Au(111) tek kristal, b) polikristalin Au elektrotlar üzerinde sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesinde alınmış akım-zaman diyagramları

Akım yoğunluğu, boş substrat yüzey alanına bağlıdır. Langmuir-tip adsorbsiyonda, sülfür atomları Au substrat yüzeyinde hangi bölgeyi boş bulurlarsa o bölgeye rasgele bir şekilde aniden adsorblanırlar ve sonuçta düzenli olmayan tek tabaka formu oluşur. Adsorbsiyon rasgele olduğu için oluşan tek tabaka iyi düzenlenmiş yapıda değildir. Bu yüzden akım yüksek bir değerden başlayarak zamana bağlı olarak eksponansiyel bir

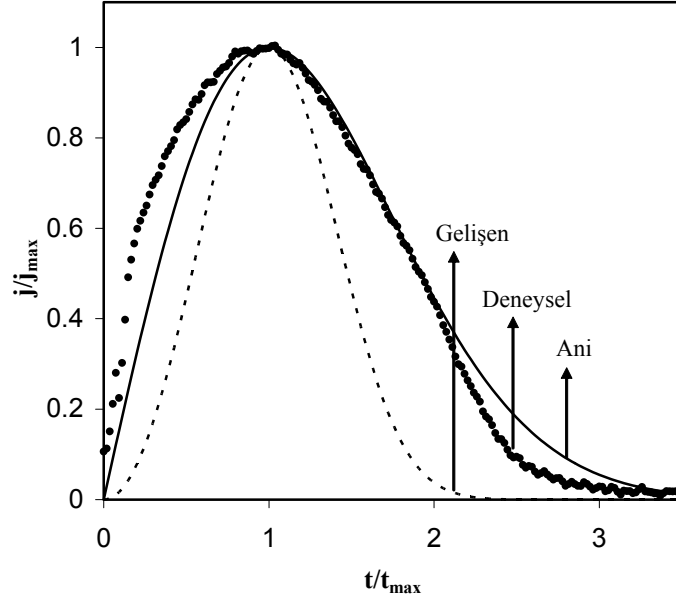
şekilde azalır. Au(111) elektrot üzerinde 20 ms, polikristalin Au elektrotta ise yaklaşık 100 ms sonunda akım sıfır değerine ulaşmaktadır. Langmuir-tip adsorpsiyon;

$$J_{ads} = k \exp(-k't) \quad (4.4)$$

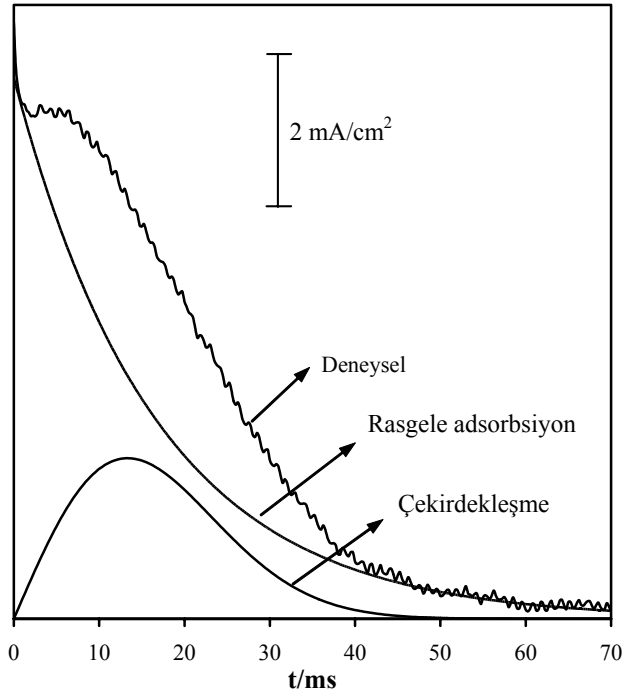
eşitliği ile ifade edilir. Bu ifadede; J ; akım yoğunluğu, k ve k' ; reaksiyona bağlı hız sabitleri, t ise zamanı ifade etmektedir. Sülfürün Au(111) tek kristal elektrotlar üzerindeki desorbsiyonu, 2-boyutlu iyi düzenlenmiş sülfür tabakalarını göstermektedir. Şekil 4.7.a'da, sülfür tabakasının sıyrılmasına paralel olarak, akım sıfırdan başlayarak artış gösterir. Sülfürün sıyrılması ile oluşan sülfür tabakasındaki boşlukların kenar yüzey alanlarının artmasına bağlı olarak artan akım, 15 ms sonra bir maksimum değere ulaştıktan sonra, boşlukların kenar yüzey alanlarının azalmasına bağlı olarak azalmaya başlar ve sülfür yüzeyden tamamen sıyrıldığında sıfıra ulaşır. Bu diyagrama göre, sülfürün Au(111) yüzeyine önce rasgele bir şekilde adsorbe olduğu, daha sonra yüzeyde yeniden düzenlenerek 2 boyutlu iyi düzenlenmiş sülfür tabakalarını oluşturduğu söylenebilir. Akım-zaman eğrilerinin BFT modeline göre fit edilmesiyle çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi hakkında bilgi edinilebilir (Bewick *et. al.* 1962). BFT modelinde, ani çekirdekleşme için 1.22 ve gelişen çekirdekleşme için 1.23 eşitlikleri söz konusudur. J/J_m değerlerinin t/t_m değerlerine karşı grafik edilmesiyle çekirdekleşmenin hangi mekanizma ile ilerlediği anlaşılabilir. Şekil 4.8, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde sülfür desorbsiyonu için alınan akım-zaman eğrisi ve bu deneysel verinin BFT modeline fit edilmesiyle elde edilen teorik verilerin bir arada gösterimidir. Buradan desorbsiyonun tamamen 2-boyutlu ani çekirdekleşme ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Sülfürün polikristalin Au elektrotlar üzerindeki desorbsiyonu, yüzeyin farklı bölgelerinde, Langmuir-tip desorbsiyon ve 2-boyutlu desorbsiyonun aynı anda meydana geldiğini göstermektedir. Çünkü Şekil 4.7.b'de, akım Langmuir-tip mekanizmada olduğu gibi bir maksimumdan başlayıp azalmakta, sonraki kısımlarda ise omuz şeklinde bir pik gözlenmektedir. Bu durumda akım yoğunluğu;

$$J_{toplam} = J_{Langmuir-tip} + J_{2-boyutlu} \quad (4.5)$$

eşitliği ile ifade edilir.

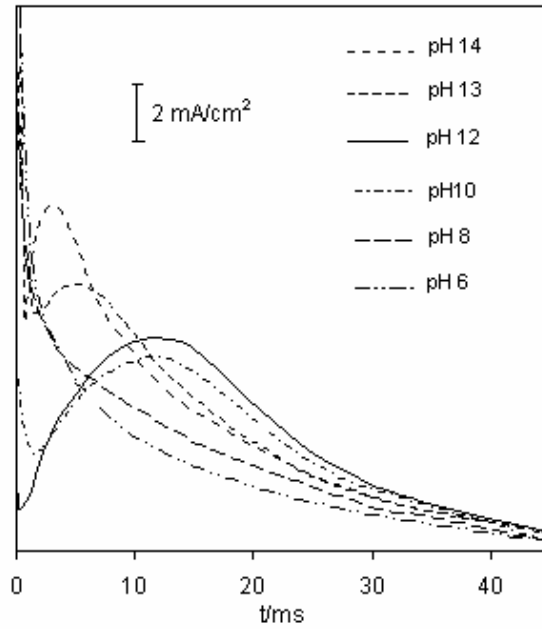


Şekil 4.8. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde sülfür desorbsiyonu için alınan akım-zaman eğrisi ve BFT modeline fit edilmesiyle elde edilen teorik veriler



Şekil 4.9. Polikristalin Au elektrot üzerinde sülfür desorbsiyonu için alınan akım-zaman eğrisi ve bu eğrinin analizi

Şekil 4.9’da polikristalin Au elektrot üzerinde sülfür desorbsiyonu için alınan akım-zaman eğrisi ve bu eğriyi oluşturan rasgele ve düzenli desorbsiyondan kaynaklanan eğrilerin ayrı ayrı analizi verilmiştir. Her bir eğrinin altında kalan alanların integrasyonu ile hesaplanan yüklerden, çekirdekleşmenin % 65 oranında rasgele ve % 35 oranında 2-boyutlu ani mekanizmayla meydana geldiği tespit edildi. Tüm bu sonuçlara göre; sülfür desorbsiyonunun polikristalin elektrotlarda yüzey kusurlarından başlamasından dolayı, iyi düzenlenmiş sülfür tek atomik tabakalarının polikristalin Au substratlara göre, Au(111) tek kristal yüzeylerde daha fazla mümkün olduğu ileri sürülebilir.

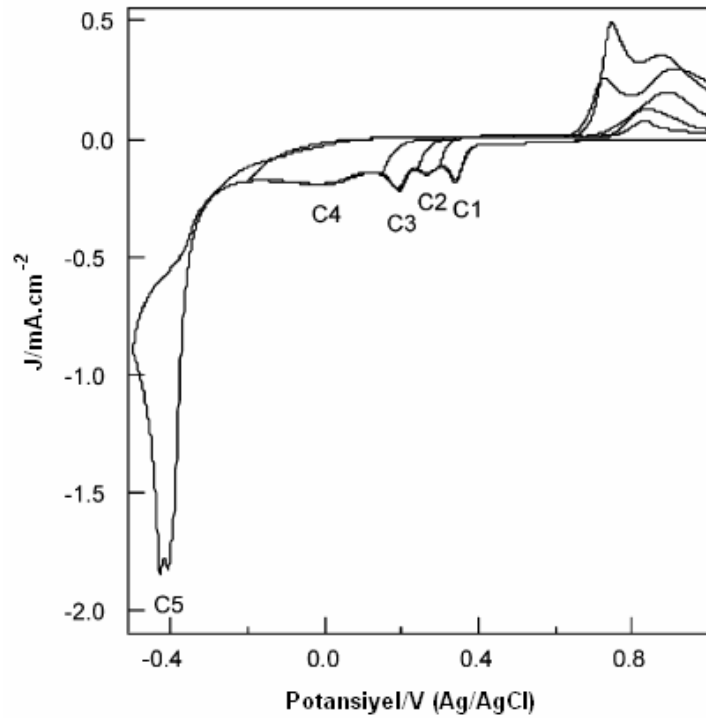


Şekil 4.10. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde C2 pikinin pH’ya bağımlı akım-zaman diyagramları

Şekil 4.10’da, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde C2 pikinin pH’ya bağımlı akım-zaman diyagramları verilmiştir. pH 14 ortamında, rasgele ve 2 boyutlu desorbsiyonun aynı anda meydana geldiği görülmektedir. Çözelti pH’sının düşüşü ile rasgele desorbsiyon azalırken, 2 boyutlu desorbsiyon artmaktadır. pH 12 ve 10’da, rasgele desorbsiyon olmayıp, sadece 2 boyutlu desorbsiyon meydana gelmekte ve 10’dan düşük pH değerlerinde tamamen rasgele desorbsiyon söz konusu olmaktadır. pH 8’de sadece

rasgele desorbsiyon vardır. Bu durum çözeltinin pH'sına bağlı olarak ortamda bulunan sülfür türlerini (H_2S , HS^- ve S^{2-}) dikkate alarak açıklanabilir. Çözelti pH'sının 9 ile 12 arasındaki değerlerinde en baskın tür HS^- 'dir. Çözelti pH'sının 10-12 olduğu aralıkta, polikristalin elektrotlarda gözlenen iki çift pikin Au(111) elektrot üzerinde gözlenmeyip sadece bir çift pik gözlenmesi ve sadece bu pH aralığında sülfürün desorbsiyonunun tamamen 2 boyutlu olarak meydana gelmesi, HS^- 'nin diğer sülfür türlerine göre daha düzenli sülfür tek tabakalarının oluşumunu sağladığını göstermektedir (Alanyalıoğlu *et. al.* 2001).

4.1.2. Selenyum'un elektrokimyasal davranışı

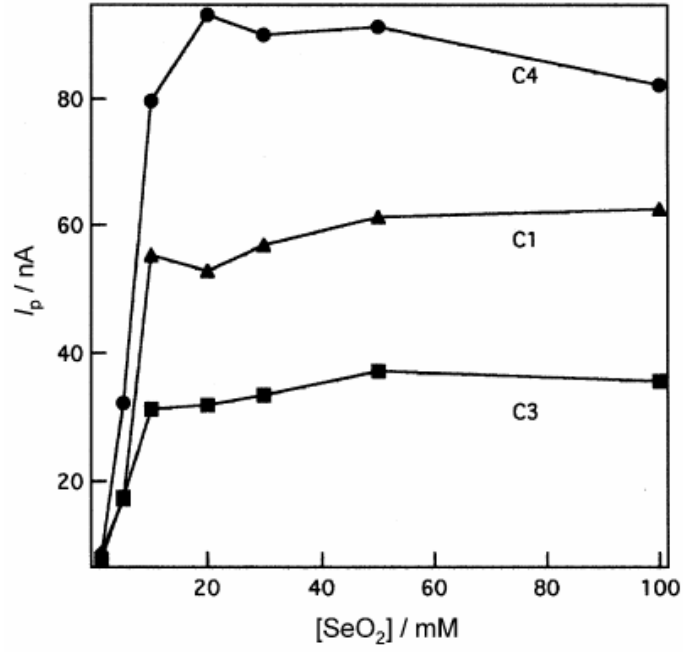


Şekil 4.11. Au(111) elektrotunun 1,0 mM SeO_2 ve 0,1 M $HClO_4$ ihtiva eden çözeltideki elektrokimyasal davranışı. Tarama hızı: 100 mV.s^{-1}

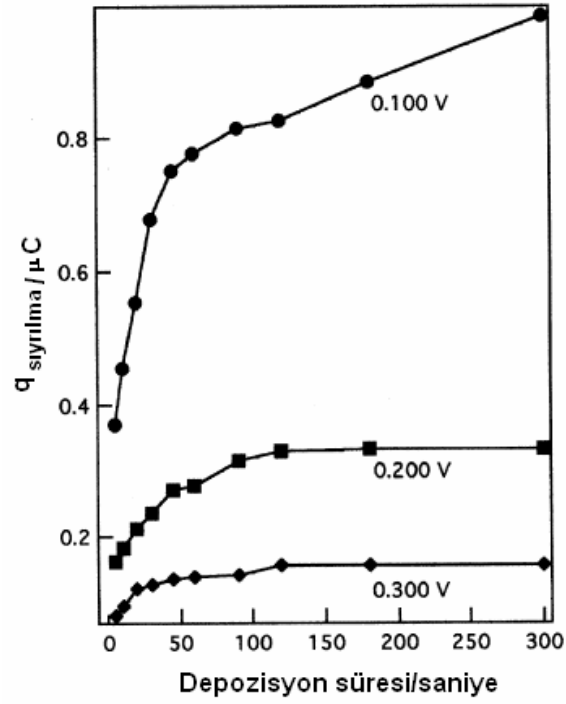
Şekil 4.11, Au(111) elektrotunun ($1,0 \text{ mM } SeO_2 + 0,1 \text{ M } HClO_4$) ihtiva eden ortamdaki elektrokimyasal davranışını göstermektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli $1,0 \text{ V}$ 'dan

başlanarak negatif potansiyellere doğru tarandığında, daha önceleri yapılan çalışmalarda elde edilen (Lister *et. al.* 1995, Lister *et. al.* 1996, Huang *et. al.* 1997) beş ayrı indirgenme piki (C1-C5) gözlemlendi. Daha önceleri yapılan bu çalışmalara göre, C1-C3 pikleri kalitatif olarak potansiyel altı depozisyon piklerine benzeyen, sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık gelmekte olup, C4 piki selenyum'un yığın depozisyon pikidir. Yaklaşık -400 mV değerlerinde gözlenen C5 piki ise, Au substrat üzerinde adsorblanan Se^0 'ın, Se^{-2} şeklinde sıyrılmasıdır ve bu pik tarama hızına bağlı olarak tek veya yarılmış olarak gözlenmektedir. Potansiyel taraması -500 mV'dan pozitif potansiyellere doğru çevrildiğinde, üç ayrı sıyrılma piki gözlemlendi. Andrews ve Johnson 0,1 M HClO_4 ortamında Au-disk elektrotlar üzerinde doğrusal taramalı anodik sıyırma voltametri (ASV) tekniğini kullanarak yaptıkları çalışmada, aynı şekilde selenyum için üç sıyrılma piki gözlemlenildi. Bu üç pikin Au substrat üzerindeki Se'un üç farklı çevresinden kaynaklandığını ileri sürdüler; Se'un Au substrat ile direk teması sonucu oluşan Se tek tabakasının sıyrılması, yüzeyde adsorblanan Se'un, Se ile teması sonucu oluşan yığın Se tabakalarının sıyrılması, yüzeyde oluşan ve belirlenemeyen sitokiyometriye sahip olan Au-Se metaller arası bileşiğin sıyrılması (Andrews ve Johnson 1975).

C1-C4 piklerini daha iyi anlayabilmek için iki ayrı deneme yapıldı. Birinci çalışma olan konsantrasyon bağımlılığı çalışmalarına göre, pik akımları 20 mM'ın üstündeki konsantrasyonlarda lineer bağımlılık göstermesine rağmen, 20 mM'ın altındaki konsantrasyonlarda SeO_2 konsantrasyonu ile lineer bağımlılık göstermemektedir (Şekil 4.12). Se'un çekirdekleşme ve çekirdek gelişiminin oldukça yavaş bir kinetiğe sahip olmasından dolayı, sadece pik akımlarının konsantrasyona lineer olmayan bağımlılığı ile sınırlı yüzey reaksiyonunun olup olmadığı hakkında tam bir bilgi alınamaz. Bu yüzden ikinci tip denemeler yapıldı. Bu denemelerde, çeşitli elektrot potansiyellerinde Se kaplaması için gerekli elektroliz zamanı tespit edildi. Yüzey üzerinde elektrodpozitlenen Se'un kaplaması anodik sıyırma voltametriden ölçülen toplam sıyrılma yüklerinden hesaplandı.

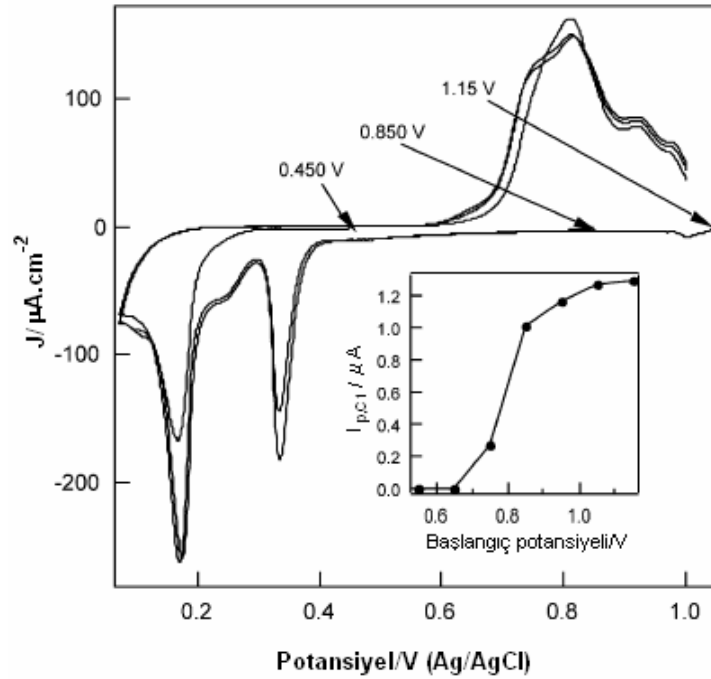


Şekil 4.12. C1, C3 ve C4 pik akımlarının konsantrasyona bağımlılığı



Şekil 4.13. Selenyum depozisyonunda farklı elektroliz zamanları için anodik sıyırma voltametri ile elde edilen yükler

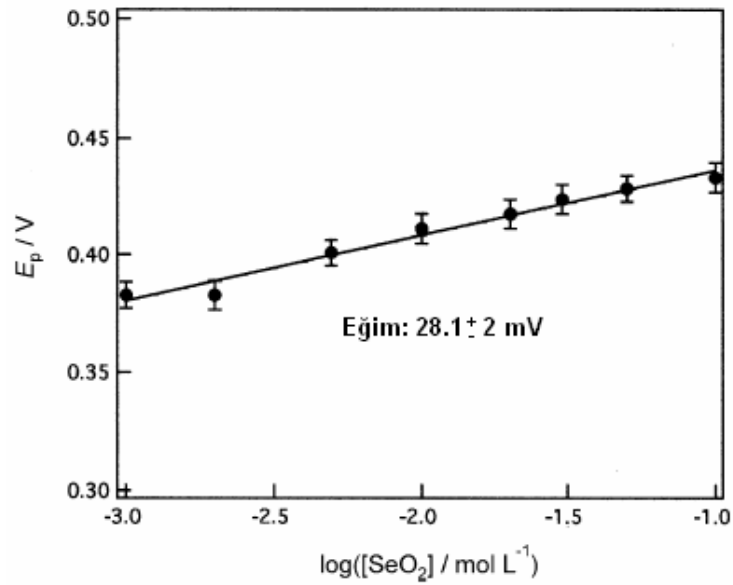
Şekil 4.13’de sırasıyla 300, 200 ve 100 mV’da, farklı elektroliz zamanları için bekletilen Au(111) çalışma elektrotunun, daha sonra anodik sıyırma voltametri (ASV) ile elde edilen yükleri verilmiştir. 300 ve 200 mV potansiyel değerlerinde yapılan elektrolizler için, 70 saniyenin üstündeki elektroliz sürelerinde Se’un yüzey konsantrasyonu doygunluğa erişmesine rağmen, 100 mV’daki elektrolizde zamanla sıyırılma yükleri sürekli olarak artmaktadır. Buradan da anlaşılabacağı gibi, C4 piki difüzyon bağımlı (yığın depozisyon) prosese, C1 ve C3 pikleri sınırlı yüzey prosesine, karşılık gelmektedir. C1 ve C3 pikleri yığın depozisyon prosesinden önce meydana gelişinden dolayı potansiyel altı depozisyon pikleri olarak yorumlanabilir, ancak bu piklerin her ikisi de selenyum depozisyonu için kabul edilen E^0 (+0,41 V) değerinden daha negatif potansiyellerde meydana geldikleri için, termodinamik olarak potansiyel altı depozisyon pikleri değildirler.



Şekil 4.14. C1-C3 piklerinin başlangıç potansiyellerine bağımlılığı. İç kısımdaki şekil: $I_{p,C1}$ ’in başlangıç potansiyeli ile değişimi

C1-C3 pikleri hakkında detaylı bilgiler alabilmek amacıyla, bu piklerin başlangıç potansiyeline bağımlılıkları incelendi. Şekil 4.14’den de görüleceği gibi, başlangıç

potansiyeli 550 mV değerinden daha negatif potansiyelerde tutulduğunda, C1 ve C2 pikleri gözlenmeyip, sadece C3 piki gözlenmektedir. 550 mV'dan daha pozitif potansiyellere doğru tarama yapıldıkça, C1 pik akımı artmakta ve 800 mV'dan daha pozitif değerlerde maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu davranış Şekil 4.14'ün iç kısmındaki şekilde verilmiştir. Başlangıç potansiyeline bu şekilde bağımlı bir davranış, 800 mV'dan daha pozitif potansiyelerde oksidasyona uğrayarak bir türün adsorblandığını göstermektedir. Tespit edilen 800 mV değeri, $\text{Se}^{+6}/\text{Se}^{+4}$ çifti için literatürde verilen E^0 değerine çok yakın bir değerdir. Bu nedenle, C1 pikinin Se^{+6} türlerinin Se^{+4} türüne redüksiyonuna karşılık geldiği düşünülmektedir.

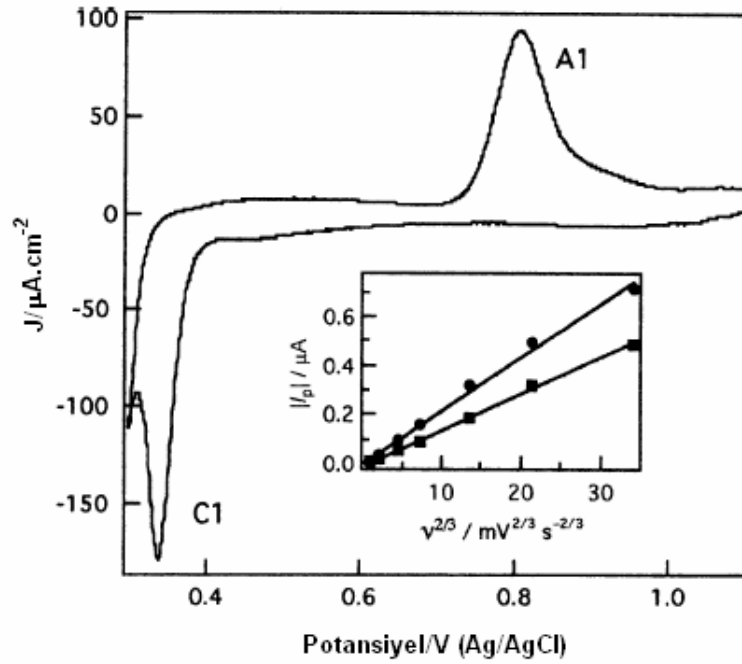


Şekil 4.15. C1 pik potansiyelinin $\log[\text{SeO}_2]$ 'e bağımlılığı

Bu durumu daha iyi anlayabilmek, yani C1 pikine ait potansiyelde transfer edilen elektron sayısını belirleyebilmek için, C1 pikinin konsantrasyon bağımlılığı çalışmaları yapıldı (Şekil 4.15). Nernst eşitliğine göre;

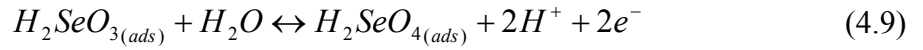
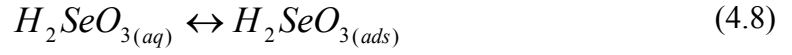
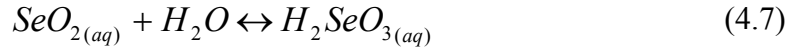
$$E_{p,C1} = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log a_{\text{SeO}_2} \quad (4.6)$$

Çözünmüş selenyum türlerinin ($\text{SeO}_{2(\text{aq})}$, HSeO_3^- gibi) aktivitesinin 0,1 M HClO_4 çözeltisinde sabit olduğu varsayılarak, aktivite değerleri yerine türlerin molar konsantrasyonları alındı. Ep, $\log[\text{SeO}_2]$ 'e karşı grafik edildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $(0,05916/n)$ değerine eşit olmalıdır. Şekil 4.15'den elde edilen eğim $28,1 \pm 2$ mV olup, buradan transfer edilen elektron sayısı yaklaşık iki olarak hesaplandı. Ayrıca potansiyel taramasına 300 mV'dan başlanıp anodik olarak tarandığında, C1 ile kimyasal olarak dönüşümlü olan ve Se^0 yapısının sıyrılmasına göre daha negatif potansiyellerde meydana gelen A1 piki gözlenmekte ve bu pik 300 mV'dan daha negatif potansiyellerde kaybolmaktadır (Şekil 4.16).



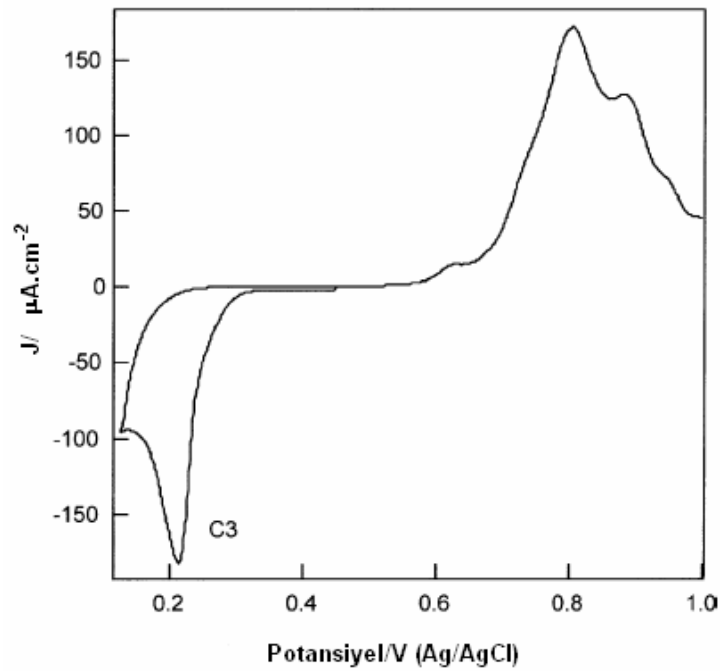
Şekil 4.16. Potansiyel taramasına 300 mV'dan başlanıp, anodik olarak tarama yapıp elde edilen dönüşümlü voltamogram ve A1/C1 pik akımlarının $v^{2/3}$ 'e bağımlılığı (iç kısımdaki şekil).

A1 ve C1 pik akımları, tarama hızının $2/3$ 'üncü kuvvetine karşı grafik edildiğinde her iki pik içinde lineer doğrular elde edilmektedir (Şekil 4.16'nın iç kısmındaki şekil). Pik akımlarının $v^{2/3}$ 'e karşı lineer bağımlılığı, 2-boyutlu çekirdeklenme ve çekirdek gelişiminin bir göstergesidir. Tüm bu çalışmalara göre, C1 piki için önerilen mekanizma iki elektron transferine karşılık gelen;



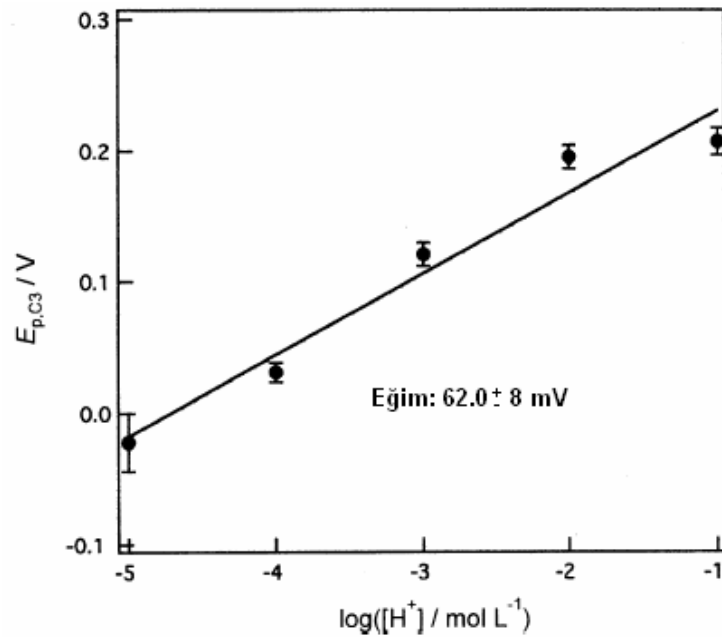
şeklinde olup, daha önce de belirtildiği gibi, C1 pikinin S^{+6} türlerinin Se^{+4} türüne redüksiyonuna karşılık geldiği düşünülmektedir.

Şekil 4.14'den de görüleceği gibi, C2 piki sürekli olarak C3 pikinin yanında omuz şekline yer almaktadır ve bu pikin akımı çok küçük olduğu için konsantrasyon veya pH bağımlılığı çalışmaları mümkün olmamaktadır. Kalitatif olarak C2 pikinin de 500 mV'dan daha negatif potansiyellerde gözlenememesi nedeniyle, bu pikin C1 piki ile aynı davranışı gösterdiği, yani C2 pikinin de Se^{+6}/Se^{+4} dönüşümüne karşılık geldiği veya C2 pikine ait potansiyelde Se^0 formunun meydana gelmediği söylenebilir.



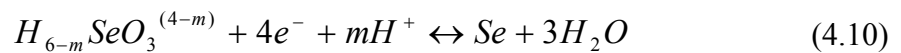
Şekil 4.17. C3 pikinin analizi için alınan dönüşümlü voltamogram

C3 piki hakkında detaylı bilgiler alabilmek amacıyla yapılan çalışmalarda, çalışma elektrotunun potansiyeli 550 mV'dan daha negatif potansiyelerde tutuldu (Şekil 4.17). Bu potansiyelerde yüzeyde adsorblanmış Se^{+4} türlerinin tek tabakası mevcut olacaktır. Şekil 4.17'de görülen C3 piki için yapılan konsantrasyon bağımlılığı çalışmalarından ve C3 pikinin altında kalan alanın integrasyonu ile yapılan kulometrik hesaplamalardan, dört elektron transferine ve Se'un Au(111) substrat üzerinde % 41 kaplanmasına karşılık gelen $340 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ değeri tespit edilmiştir. Bu değer, daha önceki yıllarda yayınlanan SPM çalışmalarında elde edilen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ formuyla uygunluk göstermektedir.



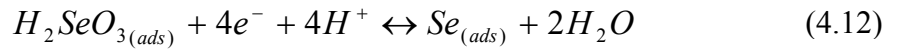
Şekil 4.18. C3 pik potansiyelinin $\log[H^+]$ 'a bağımlılığı

C3 pik potansiyelinin pH'ya bağımlılığı çalışmaları da yapıldı (Şekil 4.18). Nernst eşitliğine göre aşağıdaki mekanizma verilebilir.



$$Ep = (sabit) + 0.05916 \frac{m}{n} \log[H^+] \quad (4.11)$$

Bu mekanizmada, reaksiyondaki proton sayısı için $4 \leq m \leq 6$ durumu söz konusudur. E_p , $\log[H^+]$ 'a karşı grafik edildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $(0,05916m/n)$ değerine eşit olacaktır. Şekil 4.18'de elde edilen eğim $62,0 \pm 8$ 'dir. Transfer edilen elektron sayısının dört olduğu konsantrasyon bağımlılığı ve kulometri çalışmalarından tahmin edildiği için $n \sim 4$ olarak alınmıştır. Buna göre C3 piki için;



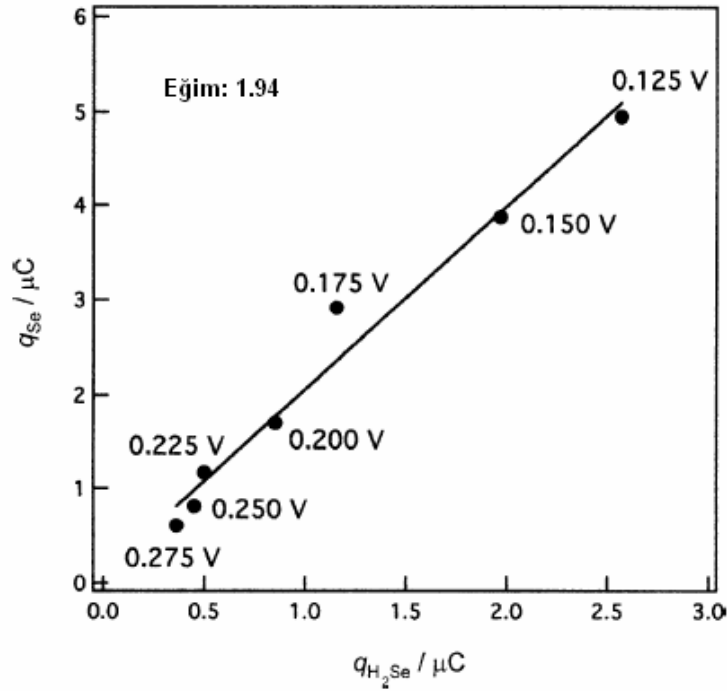
mekanizması ileri sürülebilir. Tüm bu çalışmalar sonrasında elektrosorbsiyon değerliğini (γ) direk olarak tespit etmek için çalışmalar yapıldı (Wierse *et. al.* 1978). Daha önce de bahsedildiği gibi, selenyumun yığın depozisyonundan önceki potansiyellerde yüzey doygunluğuna erişmek için minimum 70 saniye gereklidir (Şekil 4.13). Bu yüzden 90 saniye sabit depozisyon süresi seçilerek, değişik elektrodpozisyon potansiyellerinde yapılan elektroliz işlemleri için gerekli yükler (q_{Se}) ve her bir kaplamanın sıyırılması için gereken yükler (q_{H_2Se}) tespit edildi. Yüzeyde tek tabaka kaplanan selenyumun sıyırılması, çalışma elektrotunun potansiyelinin negatif potansiyellerde tutularak, H_2Se veya HSe^- 'ye dönüşümün sağlanması şeklinde uygulandı. Sıyırılma esnasında oluşan Se^{-2} ile çözeltide bulunan Se^{+6} türleri arasında Eşitlik 2.6'ya göre meydana gelen reaksiyonların engellenmesi için sıyırma işlemi selenyum ihtiva etmeyen çözeltilerde yapıldı. Se^0 'ın sıyırılmasının iki elektron transferi ile gerçekleştiği bilinmektedir.

$$\theta_{Se} = \frac{\Gamma_{Se}}{\Gamma_o} = \frac{q_{H_2Se}}{2F\Gamma_o r} \Rightarrow q_{H_2Se} = 2F\theta_{Se}\Gamma_o r \quad (4.13)$$

$$q_{Se} = \gamma F \theta_{Se} \Gamma_o r \quad (4.14)$$

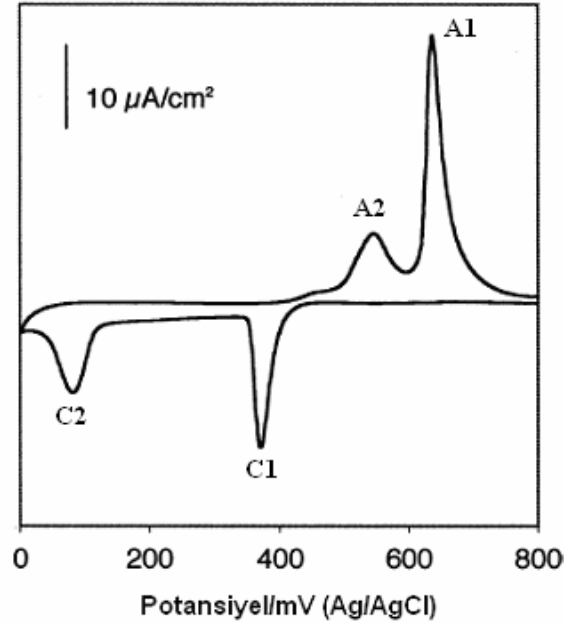
$$\gamma = \left(\frac{q_{Se}}{q_{H_2Se}} \right) \cdot 2 \quad (4.15)$$

Eşitlik 4.13 ve 4.14'ün kullanılmasıyla, Eşitlik 4.15 türetilebilir. Eşitlik 4.15'e göre elektrosorbsiyon değeri (γ), Se kaplaması için gereken yüklerin (q_{Se}), sıyırılma için gereken yüklere (q_{H_2Se}) karşı grafik edilip, elde edilen doğrunun eğiminin bulunması ile hesaplanabilir. q_{Se} 'nin q_{H_2Se} 'ye karşı grafiği şekil 4.19'da verilmiştir. Bu grafikteki doğrunun eğimi 1,94 değerini vermektedir, ki bu da elektrosorbsiyon değeri yani transfer edilen elektron sayısının yaklaşık dört olduğu, Se^{+4}/Se^0 reaksiyonunu doğrulamaktadır (Alanyalıoğlu *et. al.* 2004).



Şekil 4.19. Değişik elektrodpozisyon potansiyellerinde yapılan elektroliz işlemleri için gerekli yüklerin (q_{Se}), her bir kaplamanın sıyırılması için gereken yüklere karşı grafiği

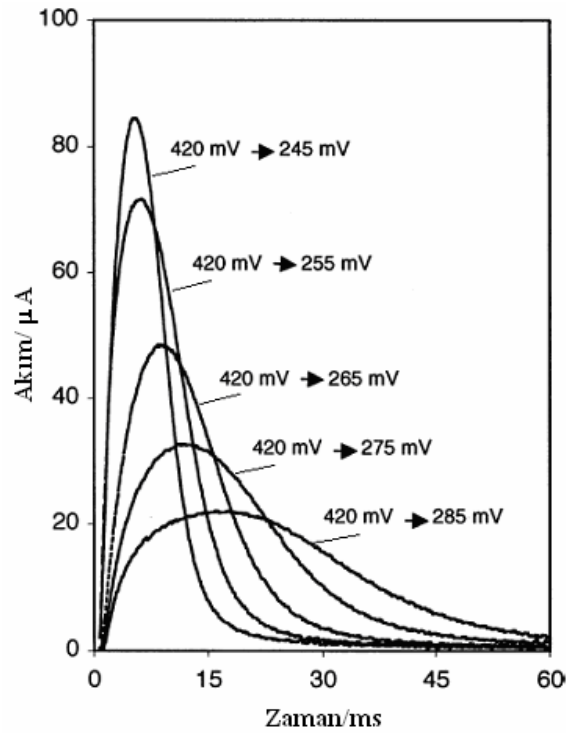
4.1.3. Tellür'ün elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.20. 0,25 mM TeO_2 ve 0,10 M HClO_4 içeren çözeltiden, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyon bölgesine ait 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram

Au(111) tek kristal forma sahip çalışma elektrotunun 0,25 mM TeO_2 ve 0,10 M HClO_4 içeren çözeltideki, 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.20’de verilmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli 800 mV ile 0,0 mV arasında katodik olarak tarandığında sırasıyla C1 ve C2 pikleri meydana gelir. Eğer daha negatif potansiyellere doğru potansiyel taramasına devam edilirse, pik akımı C1 ve C2 piklerine göre çok daha büyük olan tellür yığın depozisyon piki meydana gelir. Potansiyel taraması 0,0 mV’da anodik yöne çevrildiğinde ise, A2 ve A1 pikleri meydana gelmektedir. Potansiyel taraması yapılırken değişik potansiyellerden yapılan dönüşümler sağlanarak alınan dönüşümlü voltamogramlara göre, A1 ile C1 ve A2 ile C2 piklerinin birer redoks çifti olduğu ve C1 ile C2 piklerinin Au(111) elektrot üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyonuna, A1 ile A2 piklerinin upd desorbsiyonuna karşılık geldikleri anlaşıldı. Kronokulometri çalışmalarından C1 piki için Te’ün potansiyel altı depozisyonuna karşılık gelen $160 \mu\text{C.cm}^{-2}$ faradayik yük yoğunluğu hesaplandı.

Şekil 4.21’de C1 potansiyel altı depozisyon piki için, pikin başlangıcı olan 420 mV’dan, pikin tamamlandığı değişik potansiyellere yapılan potansiyel adımları ile elde edilen akım-zaman diyagramları verilmiştir. Bu prosesin 10-15 ms gibi çok kısa bir sürede meydana geldiği ve C1 pikinin 2-boyutlu çekirdekleşme ile uyumlu olduğu açıkça görülmektedir.

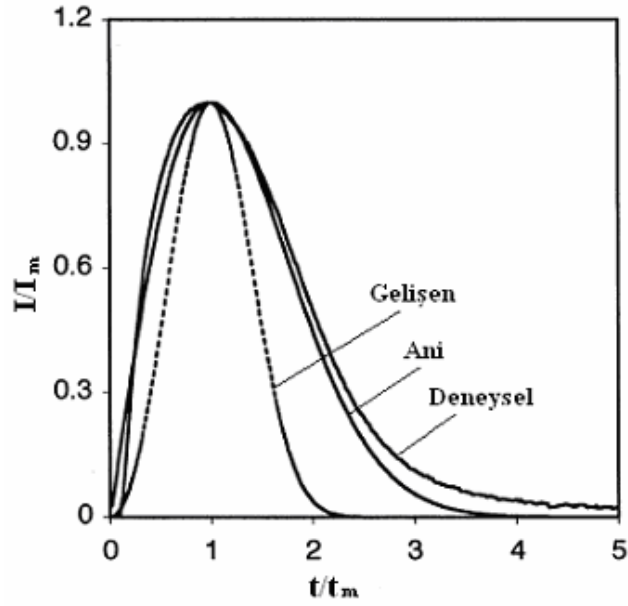


Şekil 4.21. C1 piki için akım-zaman diyagramları

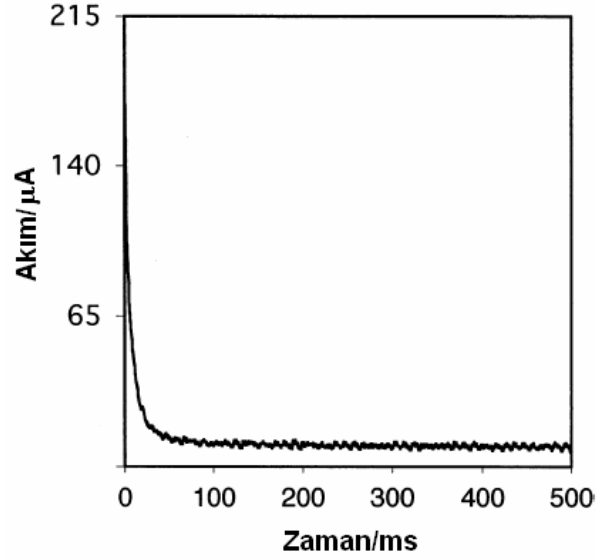
Şekil 4.21’de görülen 420 mV’dan 255 mV’a yapılan potansiyel adımı ile elde edilen akım-zaman eğrisinin BFT modellemesi şekil 4.22’de verilmiştir. Buradan ani mekanizma ile uyumlu olan 2-boyutlu çekirdekleşme göze çarpmaktadır. C1 piki,



mekanizması ile uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.22. C1 piki için 420 mV'dan 255 mV'a yapılan potansiyel adım ile elde edilen akım-zaman eğrisinin BFT modellemesi

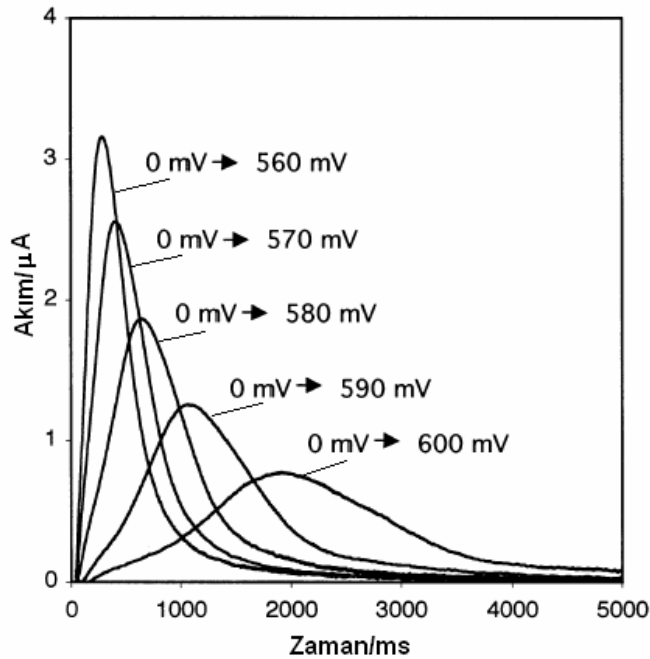


Şekil 4.23. C2 piki için, pikin başlangıcı olan 150 mV'dan, pikin tamamlandığı 5,0 mV'a yapılan potansiyel adımı ile elde edilen akım-zaman diyagramı

İkinci upd piki olan C2 piki için pikin başlangıcı olan 150 mV'dan, pikin tamamlandığı 5,0 mV'a yapılan potansiyel adımı ile elde edilen akım-zaman diyagramı Şekil 4.23'de verilmiştir. Akım bir maksimum değerden başlayıp, zamana bağlı olarak eksponansiyel

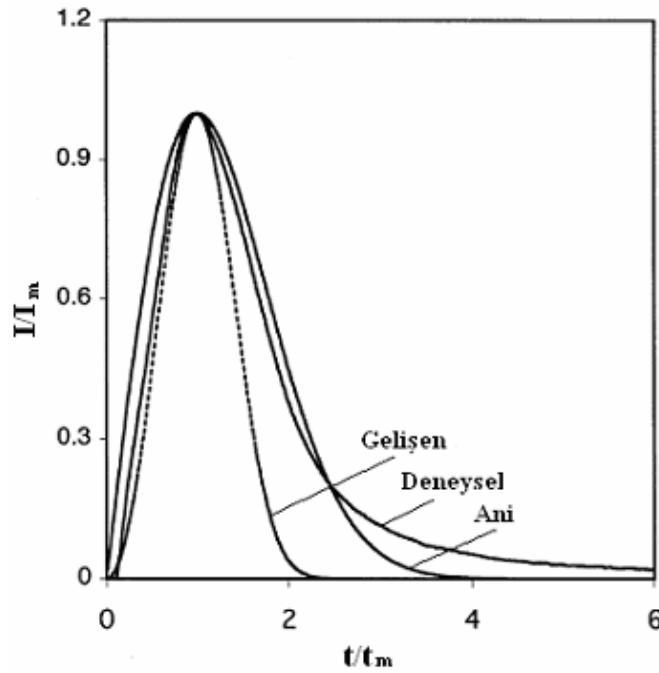
bir şekilde azalmaktadır. Buradan prosesin Langmuir-tip adsorbsiyona karşılık geldiği anlaşılmaktadır. Eğrinin altında kalan alanın integrasyonu ile elde edilen yük yoğunluğu $180 \mu\text{C.cm}^{-2}$ 'dir. Bu sebeple C2 piki, C1 piki potansiyelinde elektroaktif tellür türlerinin redüksiyonu sonrası oluşan tek atomik tabakadaki boş kısımların aktif tellür türleri tarafından adsorbsiyonu ile doldurulması şeklinde düşünülebilir. Ayrıca C2 piki, yığın depozisyon piki ile de bir miktar üst üste çakışmaktadır (Sorensen *et. al.* 2001).

Tellürün Au(111) tek kristal elektrotlar üzerindeki desorbsiyonu da kronokulometrik olarak çalışıldı. Her iki potansiyel altı depozisyon pikini (C1 ve C2) içeren, adsorbsiyonun tamamlandığı 0,0 mV'dan, A2 pikinin değişik potansiyellerine yapılan potansiyel adımları ile elde edilen akım-zaman diyagramları Şekil 4.24'de verilmiştir. Tellürün desorbsiyonu, adsorbsiyonu ile karşılaştırılırsa, C1 piki için adsorbsiyon yaklaşık 15 ms gibi çok kısa sürede meydana gelirken, desorbsiyon prosesinin yaklaşık 2000 ms gibi nispeten daha uzun sürede meydana geldiği ve aynı şekilde, C2 piki için adsorbsiyon yaklaşık 20 ms'de meydana gelirken, desorbsiyon prosesinin yaklaşık 500 ms'de meydana geldiği görüldü.



Şekil 4.24. A2 piki için alınan akım-zaman diyagramları

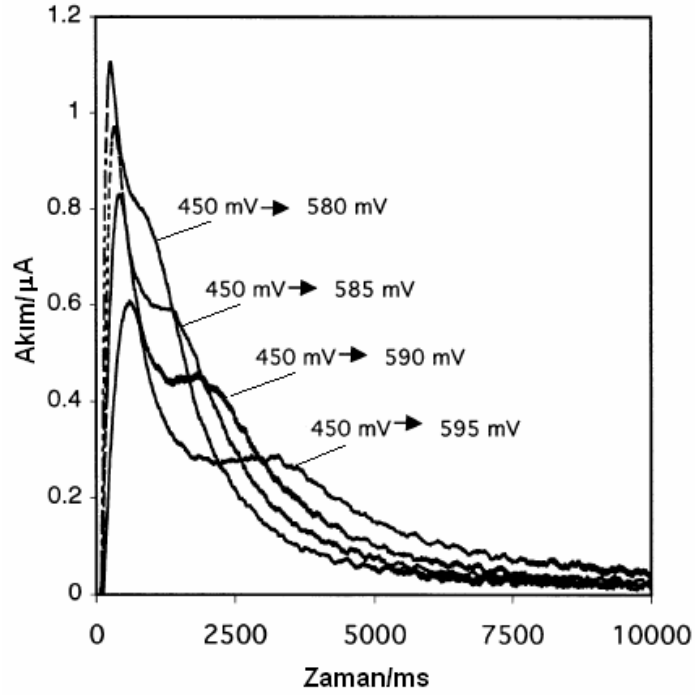
Şekil 4.24’de görülen 0,0 mV’dan 560 mV’a yapılan potansiyel adımı ile elde edilen akım-zaman eğrisinin BFT modellemesi şekil 4.25’de verilmiştir. Bu şekilden A2 piki potansiyelindeki desorbsiyon prosesinin ani mekanizmaya uyumlu 2-boyutlu çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi ile meydana geldiği anlaşılmaktadır.



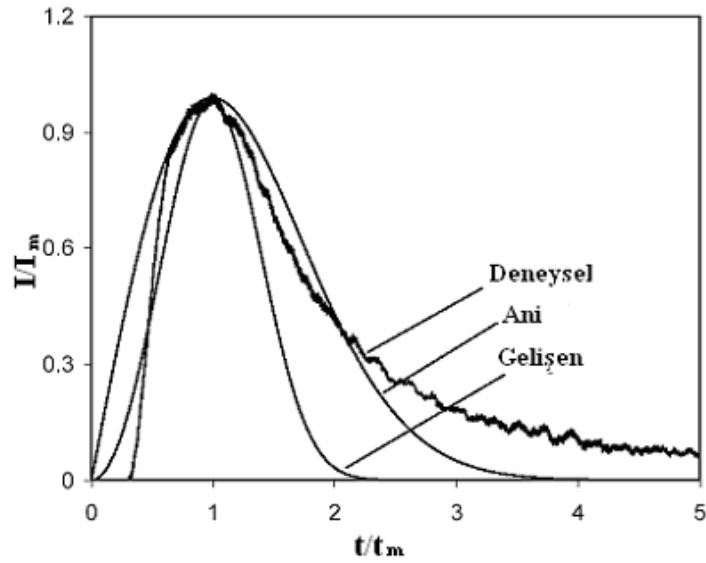
Şekil 4.25. 0,0 mV’dan 560 mV’a yapılan potansiyel adım ile elde edilen akım-zaman eğrisinin BFT modellemesi

A1 ve A2 desorbsiyon pikleri birbirine çok yakın potansiyellerde meydana geldiğinden dolayı, sadece A1 pikine ait akım-zaman bilgileri almak mümkün olmadı. Fakat, A2 piki tek başına analizi edilebildiğinden, her iki piki içeren potansiyel adımları ile analiz yapıldı. Şekil 4.26’da A2 piki potansiyelinin başlangıcı olan 450 mV’dan, hem A1 hem de A2’yi kapsayan değişik potansiyellere yapılan potansiyel adımları sonucu elde edilen akım-zaman eğrileri verilmiştir. Şekil 4.26’daki bu eğrilerdeki 450 mV’dan 585 mV’a yapılan potansiyel adımı ile elde edilen akım-zaman diyagramından, A2 piki için elde edilen eğrinin çıkarılması ile elde edilen, sadece A1 pikine ait akım-zaman eğrisi için BFT modellemesi yapıldığında (Şekil 4.27), A1 pikinin de A2 piki gibi ani

mekanizmaya uyumlu 2-boyutlu çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi ile meydana geldiği anlaşıldı.



Şekil 4.26. A1 ve A2 pikleri için akım-zaman diyagramları

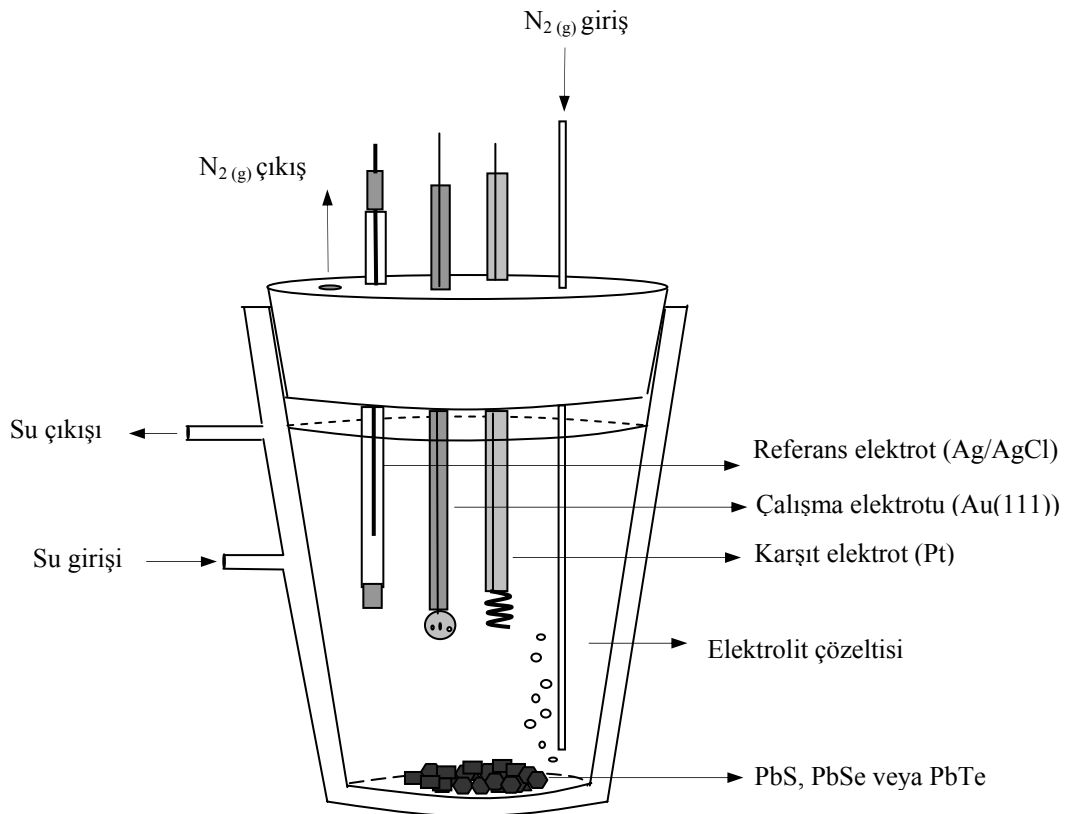


Şekil 4.27. A1 ve A2 piklerinin her ikisini içeren 450 mV'dan 585 mV'a alınan potansiyel adımı sonucu elde edilen akım-zaman diyagramından, A2 pikinin çıkarılması ile geriye kalan A1 piki için akım-zaman diyagramının BFT modellemesi.

Hem A1 pikinin, hem de A2 pikinin aynı çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi mekanizması ile meydana gelişi Sorensen ve arkadaşları tarafından ileri sürülen ikinci potansiyel altı depozisyon pikinin, birinci potansiyel altı depozisyon piki sonucu oluşan yapının düzenlenmesi olduğu tezini de doğrulamaktadır. Desorbsiyondaki bu durumun depozisyon proseslerinde olmamasının sebebi ise, C2 pikinin yığın depozisyon piki ile üst üste çakışmasından kaynaklanır (Nicic *et. al.* 2002).

4.2. PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu.

Tezin bu kısmında yapılan çalışmalarda, Au(111) tek kristal forma sahip elektrotlar üzerinde PbS, PbSe ve PbTe filmlerinin atomik seviyede kontrollü olarak sentezlenebilmesi için literatürde şu ana kadar çalışılmamış yeni bir elektrokimyasal tekniğin geliştirilmesi amaçlandı.



Şekil 4.28. PbS, PbSe ve PbTe elektrodpozisyonu için kullanılan elektrokimyasal hücre sistemi

Elektrokimyasal prosesin esası, PbX'in (X=S, Se veya Te) doygun çözeltisinde, PbX'in çözünmesi ile ortamda oluşacak Pb ve X elektroaktif türlerinden her ikisinin de potansiyel altı depozisyon veya sınırlı yüzey reaksiyon potansiyeline uygun tek bir potansiyelde gerçekleştirilecek elektrodpozisyon ile atomik seviyede iyi düzenlenmiş

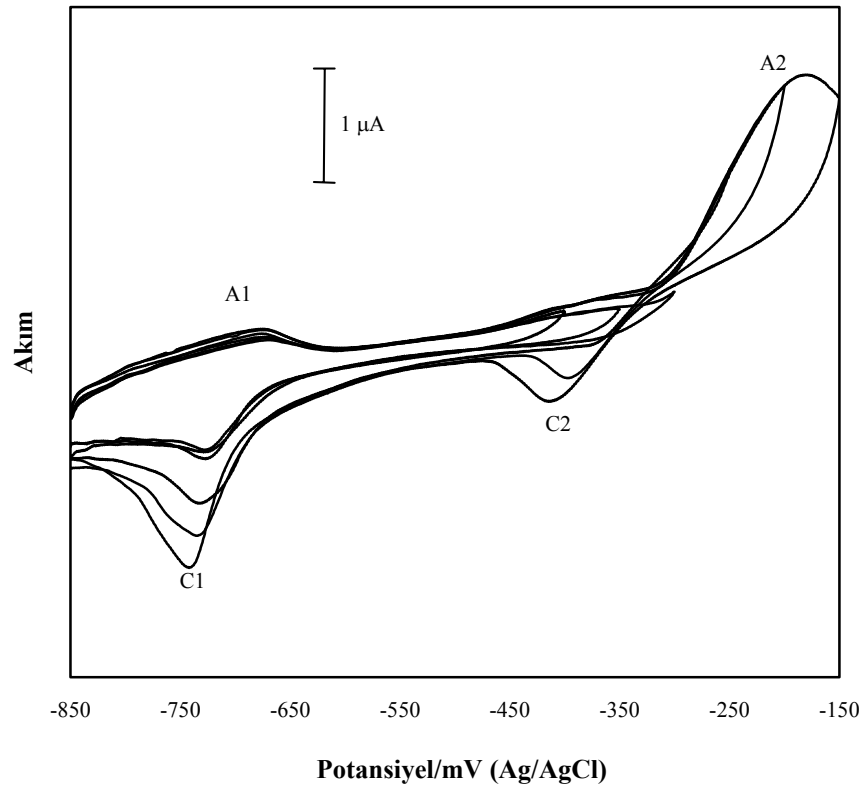
PbX filmlerinin oluşturulmasıdır. Uygulanan elektrodepozisyon potansiyeli hem Pb, hem de X'in potansiyel altı depozisyonu veya sınırlı yüzey reaksiyon potansiyeline uygun olduğu için ne Pb üzerinde Pb, ne de X üzerinde X depozitlenmeyecek, sadece Pb atomları üzerinde X ve X atomları üzerinde Pb atomları depozitlenecek ve bu sayede atomik seviyede iyi düzenlenmiş PbX filmlerinin epitaksial olarak gelişimi sağlanacaktır.

PbS'ün oda sıcaklığında (25°C) çözünürlüğü, $8,81 \cdot 10^{-29}$ 'dur (Handbook of Chemistry and Physics). PbSe'ün oda sıcaklığında çözünürlük çarpımı değeri $1 \cdot 10^{-38}$ iken, PbTe için bu değer $1 \cdot 10^{-48}$ 'dir (Clifford 1957, Buketov *et. al.* 1964). Bu çözünürlük değerleri PbS, PbSe ve PbTe filmlerini oluşturmak için yeterli değildir. Bu yüzden çözünürlüklerinin artırılması gerekir. Bir maddenin çözünürlüğünü sıcaklık, basınç, ortak iyon etkisi, iyonik şiddet, parçacık boyutu, çözelti pH'sı gibi faktörler etkiler. PbS, PbSe ve PbTe'ün çözünürlüğü sıcaklıkla arttığı için (Zhang *et. al.* 2004), çalışmalarımız hücre sıcaklığının termostat ile kontrol edildiği bir sistemde gerçekleştirildi (Şekil 4.28). Sıcaklığı belli bir değerde sabit tutulan suyun hücre dışından sürekli dolaşımını sağlayan sistem ile hücre sıcaklığı sabitlenebilmektedir.

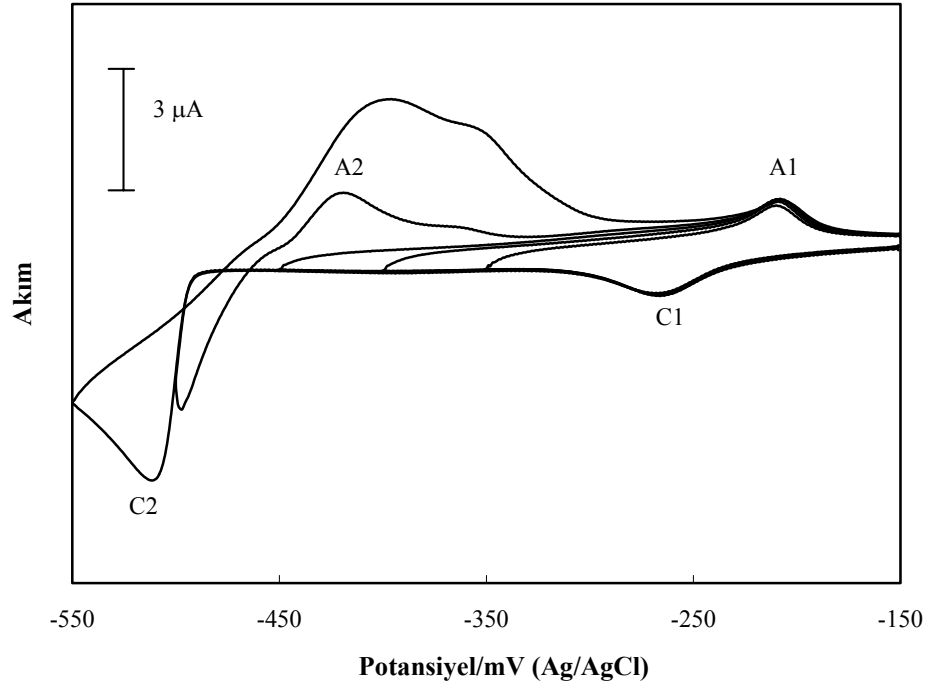
4.2.1. PbS elektrodepozisyonu

Doygun PbS çözeltisindeki elektroaktif kurşun ve sülfür türlerinin potansiyel altı depozisyon potansiyellerini belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanıldı. Şekil 4.29'da, Au(111) çalışma elektrodunun, 90°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM Na₂S ve 0,1 M asetat tamponu içeren ortamda (pH:4,5) alınmış voltamogramları verilmektedir. Sülfürün elektrokimyasal davranışı, daha önceki çalışmalarda elde edilenlere oldukça benzemektedir (Gao *et. al.* 1992, Alanyalıoğlu *et. al.* 2001). Çalışma elektrotunun potansiyeli -850 mV'dan başlayarak anodik potansiyellere doğru taranmak suretiyle değişik dönüşüm potansiyellerinden çevrim sağlandığında, meydana gelen A1 piki (-675 mV), sülfürün Au(111) elektrot üzerinde potansiyel altı depozisyonuna, A2 (-180 mV) piki ise sülfürün yoğun depozisyonuna karşılık gelmektedir. Dikkat edilirse,

potansiyel dönüşümü -300 mV'dan yapıldığında sülfürün yığın depozisyonu söz konusu değildir. Çünkü bu potansiyelden dönüşüm yapıldığında C2 (-415 mV) yığın sülfüre ait sıyrılma piki gözlenmemektedir. Fakat -300 mV'dan daha pozitif potansiyellerden dönüşüm sağlandığında potansiyel altı depozisyonun yanı sıra, yığın depozisyon da meydana gelmektedir. Yaklaşık -730 mV'da meydana gelen C1 piki ise, dönüşüm potansiyeline oldukça bağlıdır. Eğer potansiyel altı depozisyonun sağlandığı potansiyellerden dönüşüm sağlanırsa, sadece upd desorbsiyon piki gözlenir. Fakat yığın depozisyonunun meydana geldiği potansiyellerden dönüşüm sağlanırsa hem upd, hem de yığın sülfürün desorbsiyonuna ait akım değeri daha yüksek pik şeklinde gözlenir. Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi, Au(111) elektrot üzerinde sülfür potansiyel altı depozisyonu, A1 pikinin maksimumu olan -675 mV'dan başlar ve yığın depozisyon pikinin oluşmaya başladığı -300 mV'a kadar devam eder.



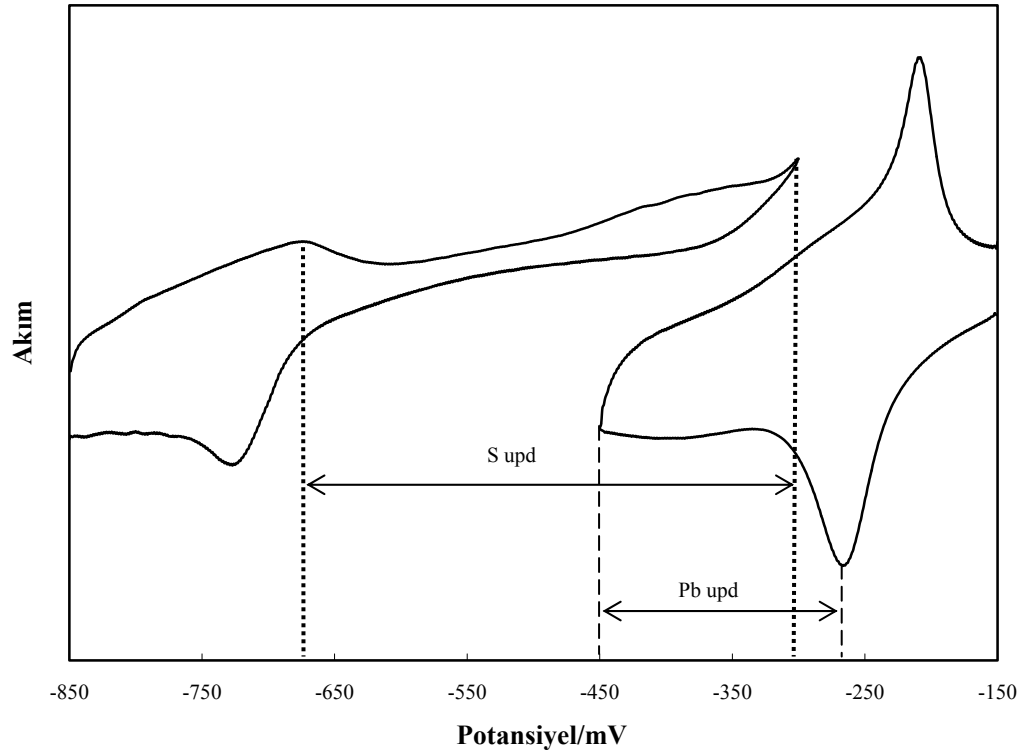
Şekil 4.29. Au(111) çalışma elektrotunun 90°C hücre sıcaklığında, $1,0$ mM Na_2S ve $0,1$ M asetat tamponu içeren ortamda ($\text{pH}:4,5$) alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV.s^{-1}



Şekil 4.30. Au(111) çalışma elektrotunun, 90°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:4,5) içeren ortamda alınmış voltamogramları. Tarama hızı: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Kurşunun elektrokimyasal davranışı da, Gewirth ve grubu tarafından daha önce yapılan çalışmalarda elde edilene oldukça benzemektedir (Chen *et. al.* 1993). Altın çalışma elektrotunun potansiyeli -150 mV'dan başlayarak katodik potansiyellere doğru taranmak suretiyle değişik dönüşüm potansiyellerinden çevrim sağlandığında, meydana gelen C1 piki (-270 mV), kurşunun Au(111) elektrot üzerinde potansiyel altı depozisyonuna, C2 piki (-510 mV) ise, kurşunun yığın depozisyonuna karşılık gelmektedir (Şekil 4.30). Potansiyel dönüşümü -450 mV'dan sağlandığında kurşunun yığın depozisyonu söz konusu değildir. Çünkü bu potansiyelden dönüşüm yapıldığında A2 (-420 mV) yığın sülfüre ait sıyrılma piki gözlenmemektedir. Fakat -450 mV'dan daha negatif potansiyellerden dönüşüm sağlandığında potansiyel altı depozisyonun yanı sıra, yığın depozisyonunda meydana gelmektedir. Yaklaşık -210 mV'da meydana gelen A1 piki ise, kurşunun upd tabakalarının sıyrılmasına karşılık gelir. Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi Au(111) elektrot üzerinde kurşunun potansiyel altı depozisyonu -270 mV'da başlar ve -450 mV'dan daha negatif potansiyellerde yığın depozisyon meydana

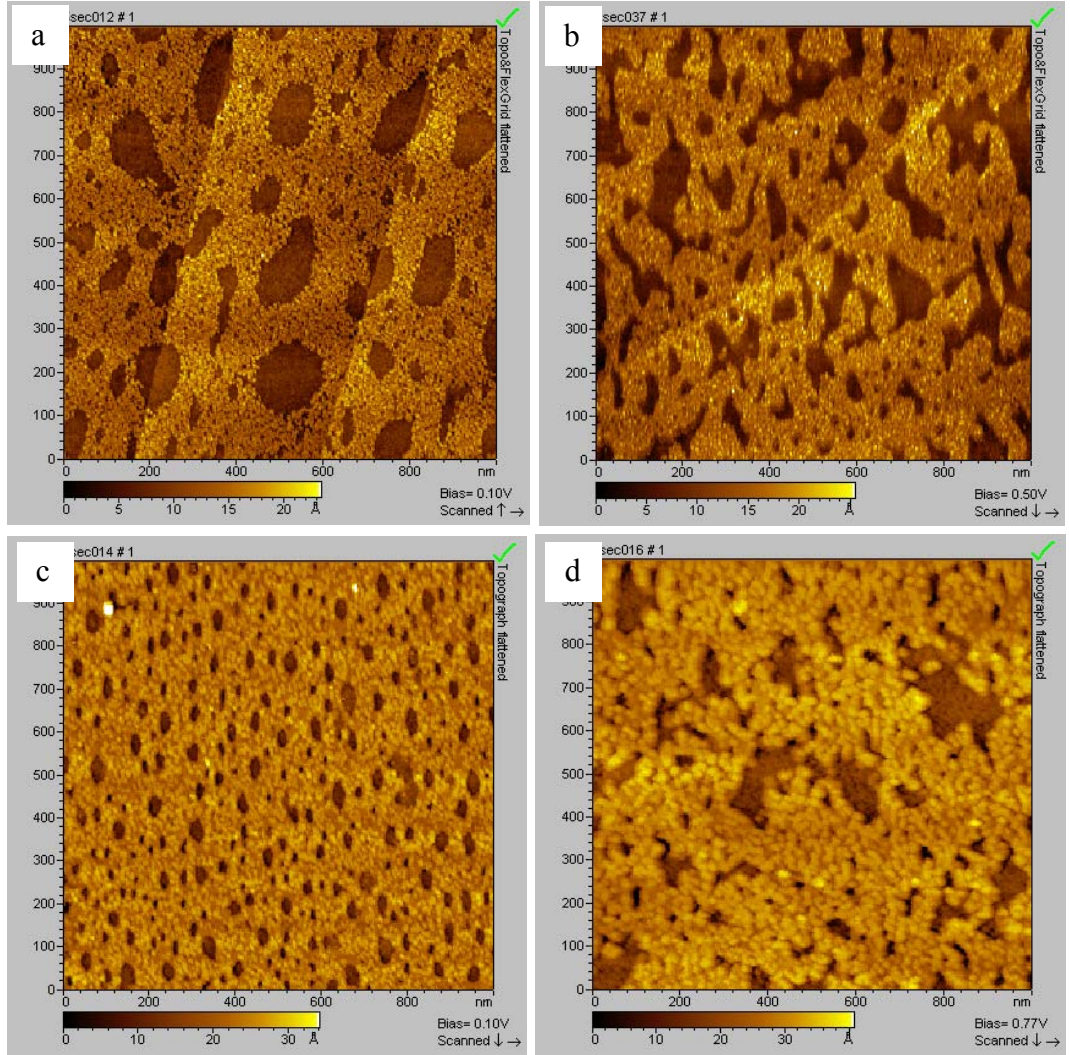
gelir. Hem Pb, hem de S için elektrokimyasal hücre sıcaklığının 30, 50 ve 70°C olduğu durumlarda yapılan voltametri çalışmalarında da, 90°C’de yapılan çalışmalarda elde edilen voltamogramlardaki pik potansiyellerinin sıcaklıkla çok fazla değişmediği gözlemlendi.



Şekil 4.31. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 90°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=4,5) çözeltisinde sülfür ve kurşunun potansiyel altı depozisyon bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi.

Sülfür ve kurşunun potansiyel altı depozisyon bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi Şekil 4.31’de verilmiştir. Buna göre, elektrokimyasal hücre sıcaklığının 90°C olduğu 0,1 M asetat tamponu (pH:4,5) içeren PbS doymuş çözeltisinde, altın çalışma elektrotunun potansiyeli –300 mV ile –450 mV arasındaki herhangi bir potansiyelde sabit tutulurda, PbS filminin atomik seviyede iyi düzenlenmiş tabakalar halinde büyüyeceği ileri sürülebilir. Çünkü, bu aralıkta seçilecek elektrodpozisyon potansiyeli, çözünmüş elektroaktif kurşun ve sülfür türlerinden ne Pb

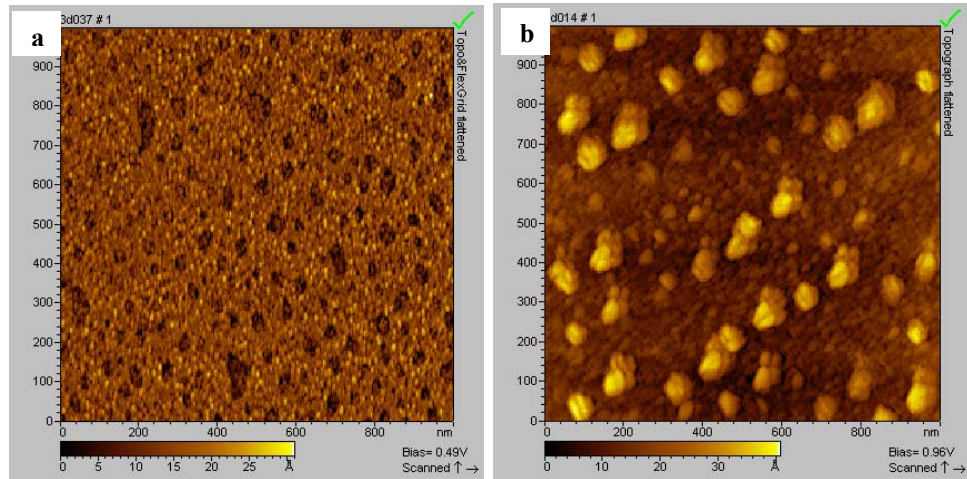
üzerine Pb, ne de S üzerine S deposisyonu için yeterli değildir. Bu yüzden, Au(111) elektrot üzerindeki tüm PbS elektrodpozisyonu çalışmalarında elektrodpozisyon potansiyeli olarak -350 mV değeri uygulandı.



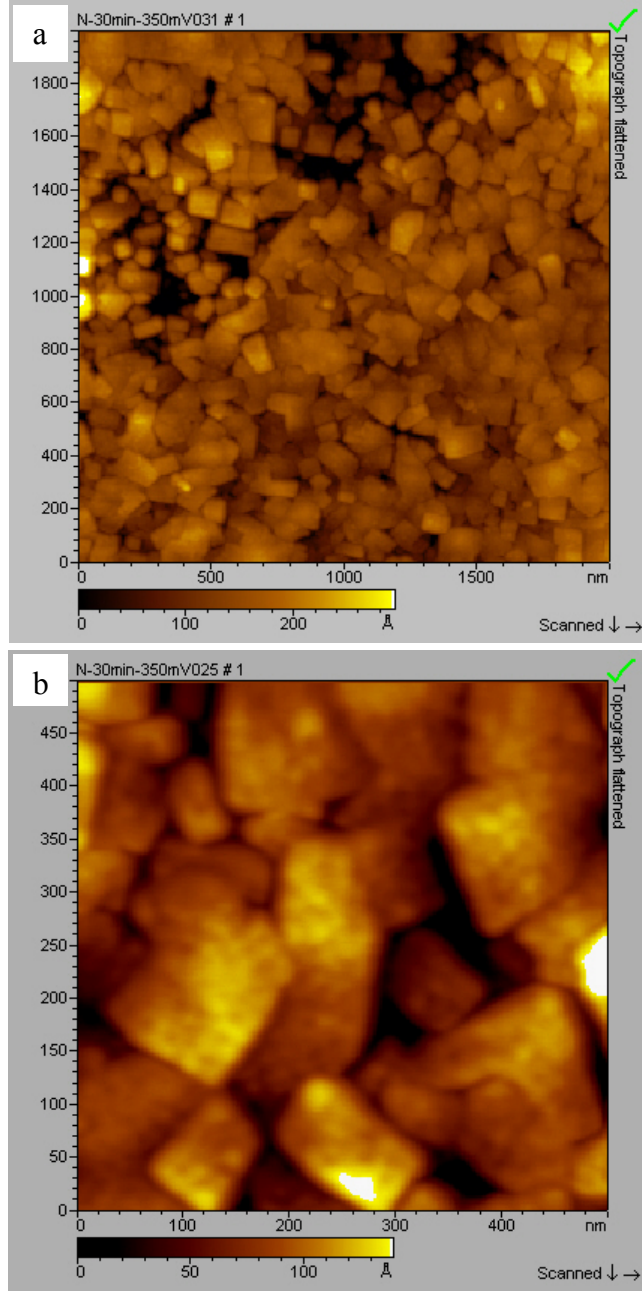
Şekil 4.32. Au(111) elektrotlar üzerinde, a) 30°C , b) 50°C , c) 70°C ve d) 90°C hücre sıcaklıklarında, 5 saniye süre ile yapılan elektrodpozisyon sonucu elde edilen $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ boyutlarında alınmış STM görüntüleri

Şekil 4.32’de PbS filminin ilk tabakalarının oluşumunu inceleyebilmek amacıyla Au(111) elektrotlar üzerinde 30 , 50 , 70 ve 90°C hücre sıcaklıklarında, 5 saniye süre ile

yapılan elektrodpozisyon sonucu elde edilen PbS ince filmlerinin STM görüntüleri verilmektedir. Görüldüğü gibi, PbS oluşumu 2-boyutlu büyüme ile başlamaktadır. Au(111) çalışma elektrotu üzerindeki PbS'ün yüzey konsantrasyonu, elektrodpozisyon süresi ve elektrokimyasal hücre sıcaklığına bağlıdır. Elektrokimyasal hücre sıcaklığının 30 ve 50°C olduğu durumlarda çözeltide çözünen kurşun ve sülfür elektroaktif türlerinin konsantrasyonlarının düşük oluşundan dolayı, 70 ve 90°C hücre sıcaklıklarındaki filmlere göre daha ince filmler oluşmaktadır. 30 ve 50°C hücre sıcaklıklarında sentezlenen ince filmlerde, Au(111) yüzeyine has olan tek atomik basamaklar görülebilmese rağmen, 70 ve 90°C hücre sıcaklıklarında daha kalın filmler elde edildiği için bu durum söz konusu değildir. PbS film kalınlığının artışı ile, iki boyutlu film oluşumunun yanında, üç boyutlu partiküllerin oluşumu da meydana gelmektedir. Örneğin 30°C hücre sıcaklığında, 3 dakika süre ile yapılan elektrodpozisyonunda, hala iki boyutlu film oluşumu meydana gelirken, 6 dakikalık elektrodpozisyon sonucu iki boyutlu PbS filmi üzerinde, 3-boyutlu PbS nanopartiküllerinin oluşumu göze çarpmaktadır (Şekil 4.33). Bu durum daha yüksek hücre sıcaklıklarında, daha kısa elektrodpozisyon sürelerinde meydana gelir.



Şekil 4.33. Au(111) elektrotlar üzerinde, 30°C hücre sıcaklığında, a) 3 dakika ve b) 6 dakika süreler ile yapılan elektrodpozisyon sonucu elde edilen 1 μm x 1 μm boyutlarında alınmış STM görüntüleri

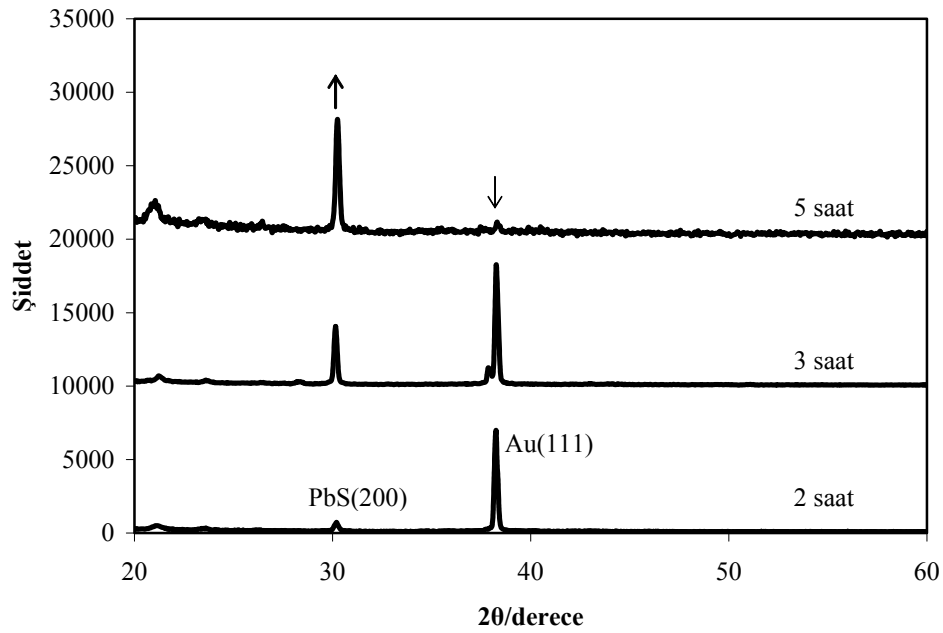


Şekil 4.34. Au(111) elektrot üzerinde, 90°C hücre sıcaklığında, 30 dakika elektrodpozisyon sonucu sentezlenen PbS filminin, a) 2 μm x 2 μm ve b) 500 nm x 500 nm boyutlarında alınmış AFM görüntüleri

Artan film kalınlığı ile meydana gelen PbS kristal yapılarının incelenmesi amacıyla AFM çalışmaları yapıldı. Şekil 4.34.a'da, 90°C hücre sıcaklığında, 30 dakika elektrodpozisyon sonucu elde edilen PbS yapıları görülmektedir. Au(111) tek kristal

forma sahip substrat üzerinde PbS, her biri birbirini 45° 'lik açılarla kesen kübik kristalin yapılar şeklinde gözlenmektedir. Şekil 4.34.a'da elektrodepozitlenen PbS kristallerinin boyutları ortalama 200 nm'dir. Fakat bu filmin herhangi bir bölgesine daha yakından bakılacak olursa (Şekil 4.34.b), daha küçük partikül boyutuna sahip olan alt kristaller göze çarpar ki, bu alt kristallerin görünür parçacık boyutunun 20 nm'nin altında olduğu anlaşılmaktadır (Sugimoto *et. al.* 1996, Nanda ve Sahu 2000). Bu şekilde sentezlenen PbS nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkisi göstermesi beklenmektedir.

AFM çalışmalarından elde edilen kübik PbS kristal yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla X-ışınları kırınımı ile kristal yapıları aydınlatıldı. Au(111) elektrot üzerinde, 90°C hücre sıcaklığında 3, 4 ve 5 saat elektrodepozisyonlar sonucu elde edilen PbS filmlerine ait X-ışınları kırınimleri Şekil 4.35'de görülmektedir.



Şekil 4.35. Au(111) elektrot üzerinde, 90°C hücre sıcaklığında, 3, 4 ve 5 saat elektrodepozisyonlar sonucu elde edilen PbS filmlerine ait X-ışınları kırınimleri. Radyasyon kaynağı: Cu-K α .

$2\theta=30,25^\circ$ 'de meydana gelen kırınım pikleri kübik PbS(200) yapısına karşılık gelmekte olup, $2\theta=38,30^\circ$ 'deki difraksiyon pikleri Au(111) substratından kaynaklanmaktadır

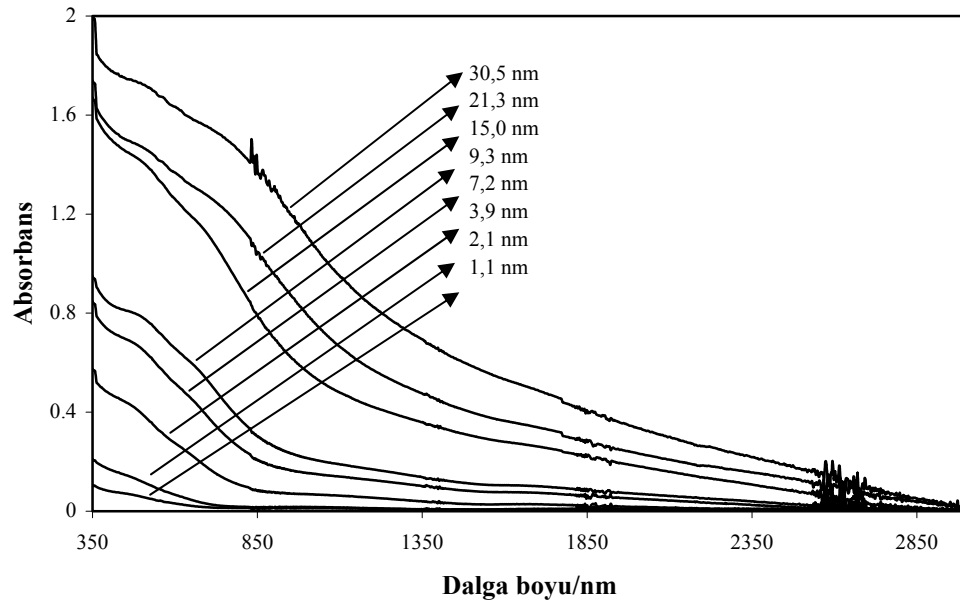
(ASTM, X-ray powder data). Substrat olarak Au(111) tek kristal elektrot kullanıldığı için PbS'ün Au(111) elektrot üzerinde (111) yapısında gelişimi beklenebilir. Switzer ve çalışma grubu yayınladıkları bir makalede, pH= 9 ortamında elektrodpozitlenen Cu₂O filmlerinin Au(111) substrat üzerinde kritik bir film kalınlığından sonra kinetik değil, termodinamik kontrollü olarak geliştiğini gözlemlediler (Switzer *et. al.* 2002). Elektrodpozisyon süresine bağlı olarak, PbS film kalınlığının artışı ile birlikte PbS(200) difraksiyon pikinin şiddeti artarken, Au(111) substratına ait difraksiyon pik şiddetinde de azalma gözlenmektedir. Bu da film kalınlığının artışı ile PbS filminin kübik (200) formunda gelişimine devam ettiğini göstermektedir.

Nanokristal partiküllerin yarıçapının (R), materyalin Bohr uyarma yarıçapından (a_B) çok küçük olduğu durumlarda kuantum etkisi gözlenir ve kuantum sınırlandırması için sınır durum $R/a_B \ll 1$ 'dir (Schmitt-Rink *et. al.* 1987). Buna göre bir materyalin Bohr uyarma yarıçapı değeri ne kadar büyükse, kuantum sınırlandırmasının o kadar mümkün olduğu söylenebilir. CdSe için Bohr uyarma yarıçapı 6 nm iken, PbS için bu değer 20 nm, PbSe için ise, 46 nm'dir. Ayrıca, genel olarak çalışılan CdSe kuantum noktaları için elde edilen minimum R/a_B değeri 0,16 iken, kurşun ihtiva eden yarıiletkenlerde 0,02 değerine ulaşabilir. Bu yüzden, PbS, PbSe ve PbTe gibi kurşun ihtiva eden yarıiletkenler, ZnS, CdSe gibi II-VI grubu ve GaAs, InP gibi III-V yarıiletkenlere göre çok daha güçlü kuantum sınırlandırma etkisi gösterir (Wise 2000).

PbS nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerini açıklayabilmek amacıyla moleküler absorpsiyon çalışmaları yapıldı. ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam elektrotlar üzerinde değişik film kalınlıklarında oluşturulan PbS nanopartiküllerine ait moleküler absorpsiyon spektrumları Şekil 4.36'da verilmiştir. Film kalınlıkları Switzer ve grubu tarafından Cu₂O elektrodpozisyonu için yapılan çalışmadaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$t = \frac{MQ}{\rho nFA} \quad (4.17)$$

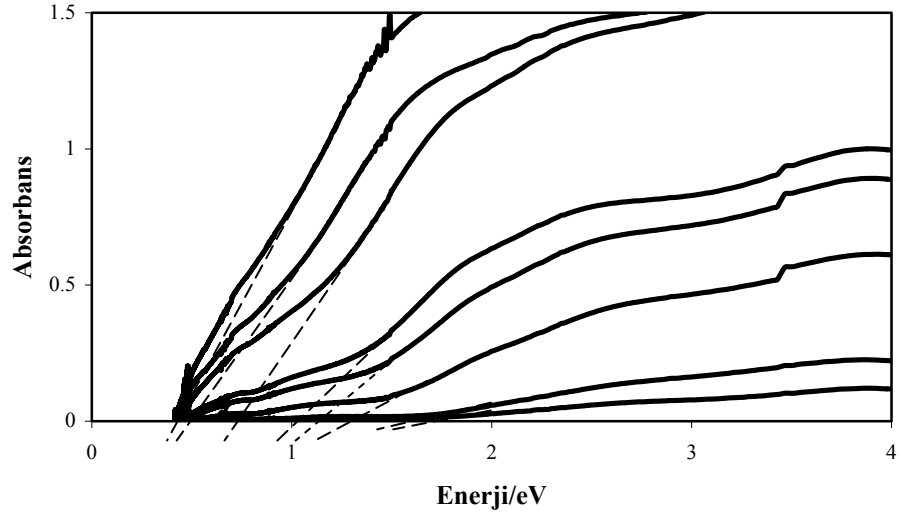
Bu eşitlikte, t ; film kalınlığı, M ; elektrodpozitlenen maddenin molekül kütlesi (g.mol^{-1}), Q ; elektrodpozisyon sırasında devreden geçen yük (Coulomb), ρ ; elektrodpozitlenen maddenin yoğunluğu (g.cm^{-3}), n ; transfer edilen elektron sayısı, F ; Faraday sabiti ($96485 \text{ Coulomb.mol}^{-1}$), A ; elektrot yüzey alanını (cm^2) ifade etmektedir (Bohannan et. al. 1999).



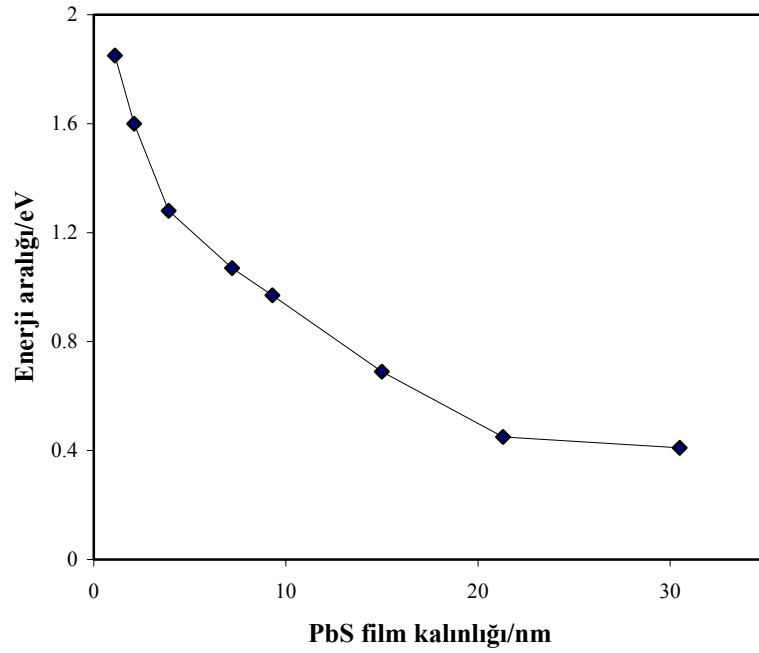
Şekil 4.36. ITO kaplı cam elektrot üzerinde PbS film kalınlığına bağlı olarak alınmış absorpsiyon spektrumları.

1,1 nm ile 30,5 nm arasında değişen PbS film kalınlıkları için absorpsiyon piklerinin başladığı dalga boyu değerleri, dolayısıyla enerji değerleri değişim göstermektedir. Film kalınlığı 30,5 nm'den 1,1 nm'ye doğru değiştikçe, pik başlangıcı 3000 nm değerinden 670 nm'ye kadar kaymaktadır (maviye kayma). Ayrıca PbS film kalınlığı arttıkça, filmin renginin sırasıyla kahverengi, menekşe, mavi, gri ve siyah şeklinde değiştiği gözlemlendi. Absorpsiyon spektrumlarındaki maviye kayma ve film kalınlığına bağlı olarak film renginin değişimi kuantum sınırlandırma etkisi ile açıklanabilir (Henglein 1989, Alivisatos 1996, Zhang 2000). Elektrodpozitlenen PbS nanopartiküllerinin enerji aralığı değerleri, daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi absorbans-enerji diyagramlarından elde edilen doğruların enerji eksenine ekstrapole edilerek, karşılık

gelen enerji değerlerinden hesaplandı (Parvathy *et. al.* 1997). Şekil 4.37, Şekil 4.36'daki dalga boyu ekseninin enerji eksenine dönüştürülmesi ile elde edilen absorbans-enerji ilişkisini vermektedir.



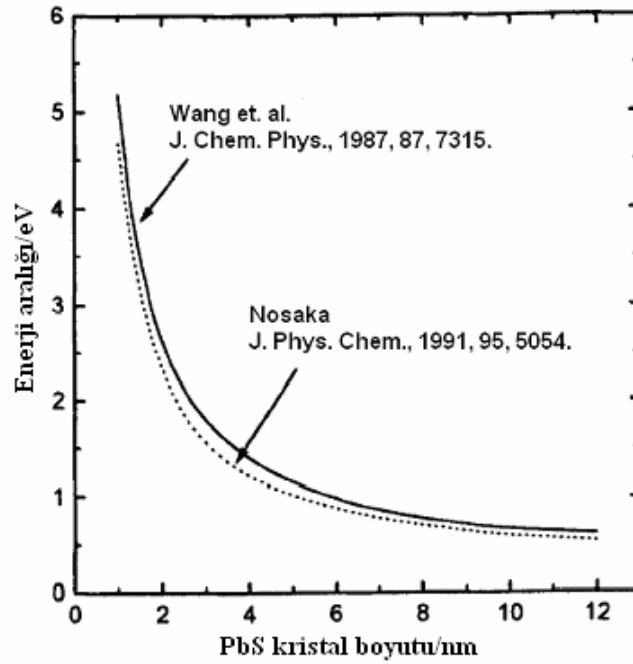
Şekil 4.37. PbS film kalınlığına bağlı olarak optik spektrumun değişimi



Şekil 4.38. PbS film kalınlığına bağlı olarak enerji aralığı değerlerinin değişimi

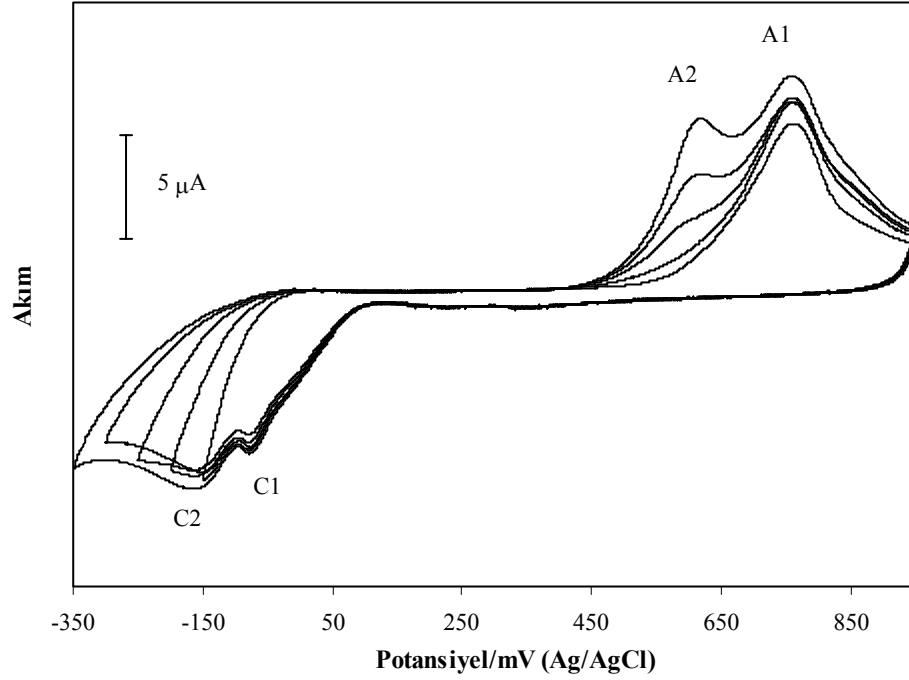
Bu absorbans-enerji diyagramlarından elde edilen doğruların enerji eksenine ekstrapole edilerek, karşılık gelen enerji değerlerinden hesaplanan enerji aralığı değerlerinin PbS film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.38’de verilmiştir. Şekil 4.38’den de görüldüğü gibi, PbS film kalınlığının 30,5 nm’den 1,1 nm’ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin 0,41 eV ile 1,85 eV arasında değişmektedir. PbS film kalınlığının yaklaşık 22 nm’ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra bulk enerji aralığı değeri olan 0.41 eV’a ulaşılmaktadır.

Elde edilen enerji aralığı değerlerinin gerek Wang ve grubu, gerekse Nosaka tarafından yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması ile (Şekil 4.39) sentezlenen PbS nanopartikül boyutlarının yaklaşık 3 nm ile 12 nm arasında değiştiği tespit edildi (Thielsch *et. al.* 1998).



Şekil 4.39. Wang ve grubu ve Nosaka tarafından daha önce yapılmış olan PbS elektrodpozisyonu çalışmalarında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbS kristal boyutu ile değişimini gösteren grafik

4.2.2. PbSe elektrodepozisyonu

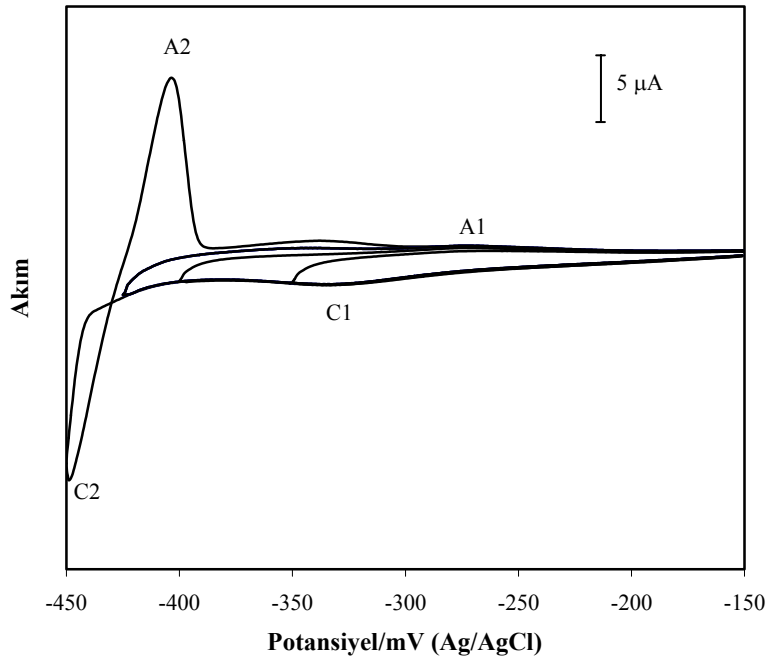


Şekil 4.40. Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM SeO₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV.s⁻¹

PbSe elektrodepozisyonunda uygulanacak potansiyel değerini belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı. Şekil 4.40'da, Au(111) çalışma elektrodunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM SeO₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları verilmektedir. Selenyumun elektrokimyasal davranışı, daha önceki çalışmalarda elde edilenlere oldukça benzemektedir (Vaidyanathan *et. al.* 2004). Çalışma elektrotunun potansiyeli +950 mV'dan başlayarak, katodik potansiyellere doğru taranmak suretiyle, değişik dönüşüm potansiyellerinden çevrim sağlandığında meydana gelen C1 piki (-80 mV) selenyumun Au(111) elektrot üzerinde sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık gelmektedir. C2 piki (-170 mV) ise, sınırlı yüzey reaksiyonunun yanı sıra, Se yığın depozisyonuna karşılık gelmektedir. Potansiyel dönüşümü -150 ve -200 mV değerlerinden yapıldığında, sadece sınırlı yüzey reaksiyonu sonucu oluşan Se tek atomik tabakalarının sıyrılmasına ait A1 piki (+760

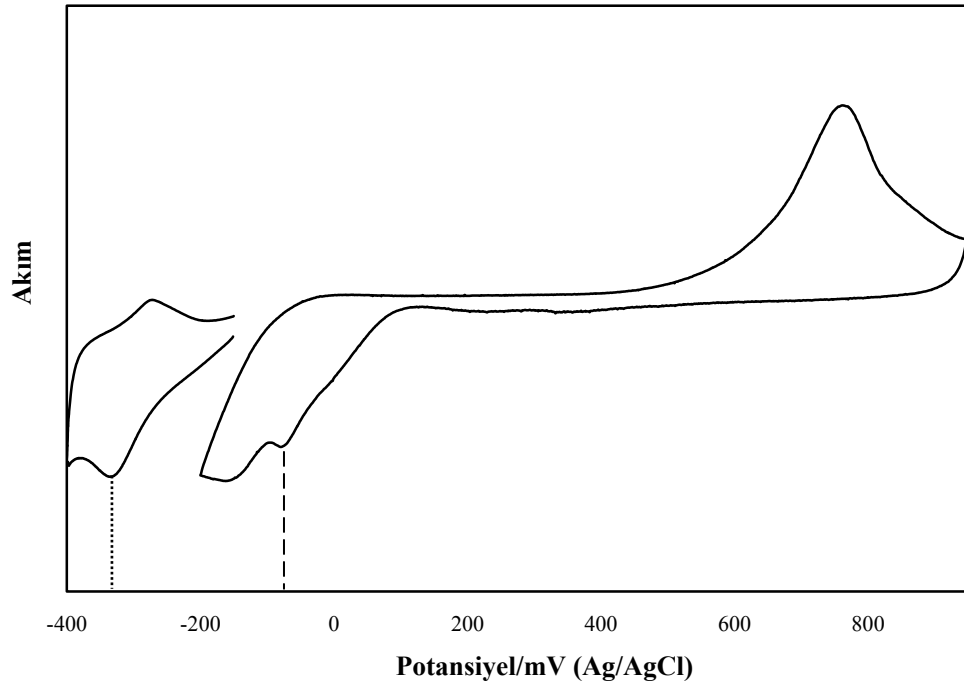
mV) gözlenirken, -250 mV ve daha negatif potansiyellerden yapılan dönüşümlerde A1 pikinin yanında omuz şeklinde gözlenen ve yığın Se'un sıyrılmasına karşılık gelen A2 piki (+620 mV) de meydana gelmektedir.

Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM Pb(CH₃COO)₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları Şekil 4.41'de verilmiştir. Altın çalışma elektrotunun potansiyeli -150 mV'dan başlayarak katodik potansiyellere doğru taranmak suretiyle değişik dönüşüm potansiyellerinden çevrim sağlandığında, A1 piki (-270 mV) ile dönüşümlü olan C1 piki (-330 mV) kurşunun Au(111) elektrot üzerinde potansiyel altı depozisyonuna, A2 piki (-400 mV) ile dönüşümlü olan C2 piki (-450 mV) ise, kurşunun yığın depozisyonuna karşılık gelmektedir. Çözelti pH'sının 5,7 olduğu ortamda Au(111) elektrot üzerinde kurşunun potansiyel altı depozisyonu -330 mV'da başlar ve -425 mV'dan daha negatif potansiyellerde yığın depozisyon meydana gelir.



Şekil 4.41. Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM Pb(CH₃COO)₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV.s⁻¹

PbSe elektrodpozisyonu için çözelti pH'sının 5,7 olarak seçilmesinin sebebi, selenyumun sınırlı yüzey reaksiyonunun yüksek pH değerlerinde daha negatif pH değerlerinde meydana gelerek (Şekil 4.18), Pb'un potansiyel altı depozisyon potansiyeline yaklaşmasından dolayıdır. Şekil 4.13'e dikkat edilecek olursa 0,1 M HClO₄ çözeltisinde (pH~1), selenyumun 200 mV'dan daha negatif potansiyelerde örneğin 100 mV'da yığın depozisyonu gözlenmektedir ve bu pH değeri PbSe'un atomik seviyede kontrollü gelişimi için uygun değildir.



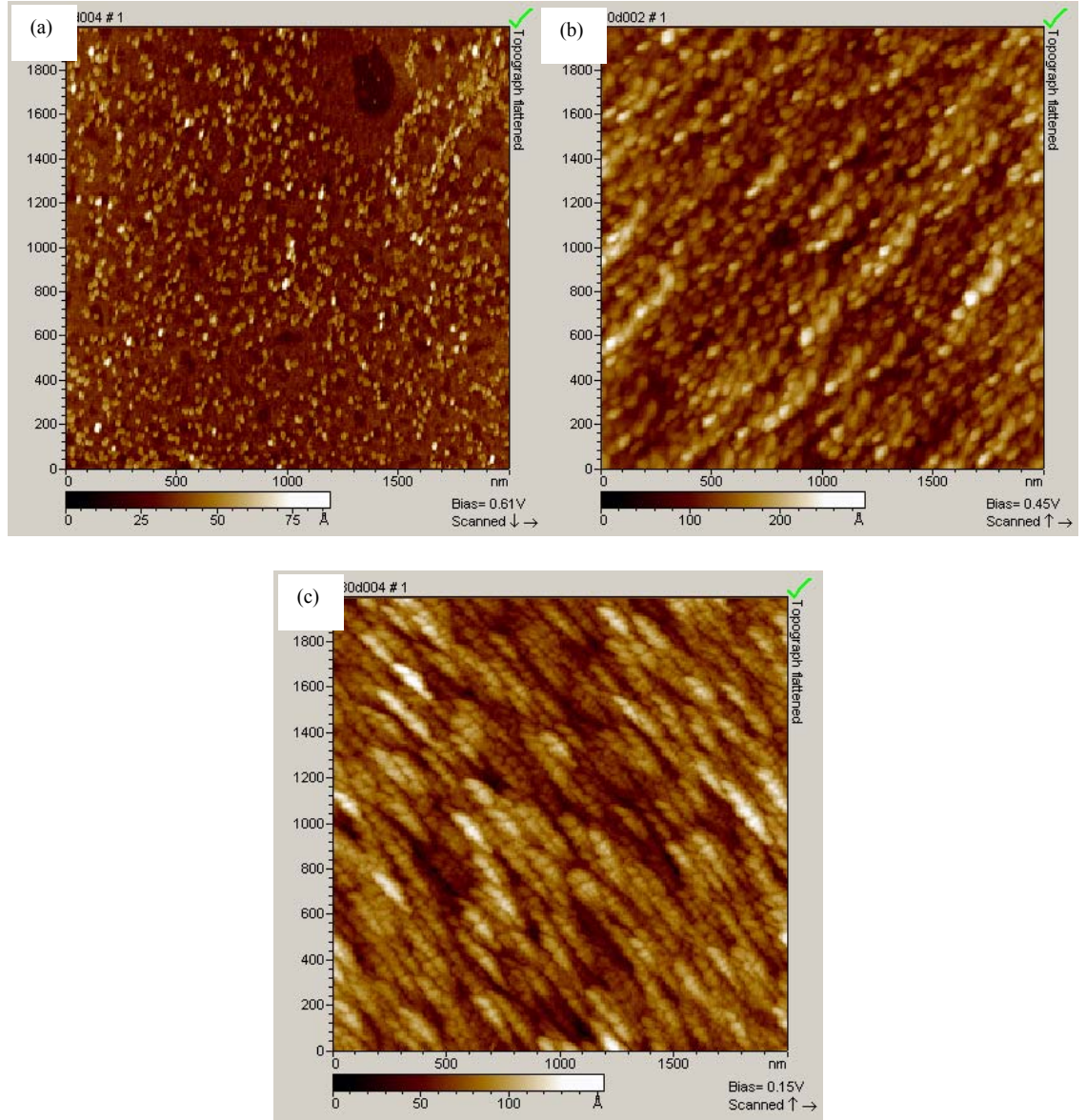
Şekil 4.42. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 50°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=5,7) çözeltisinde, kurşunun potansiyel altı depozisyon ve selenyumun sınırlı yüzey reaksiyonu bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi.

Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 50°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=5,7) çözeltisinde kurşunun potansiyel altı depozisyon ve selenyumun sınırlı yüzey reaksiyonu bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi Şekil 4.42'de verilmiştir. Bu voltamogram göz önüne alınırsa, hücre sıcaklığının 50°C olduğu 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren PbSe doymun çözeltisinde, altın çalışma

elektrotunun potansiyeli Se için sınır değeri olan -200 mV'da sabit tutulursa, Pb elektrodpozisyonu gerçekleşmeyecektir. Eğer altın çalışma elektrotunun potansiyeli Pb'un potansiyel altı depozisyonuna uygun olan -330 mV değerinde sabit tutulursa bu seferde Se yığın halinde depozitlenecektir. Çözelti pH'sı daha bazik yapılarak Se'un sınırlı yüzey reaksiyonu daha negatif potansiyellere çekilebilirdi, fakat çözelti pH'sının 5,7'nin üzerinde olduğu durumlarda bu sefer çözeltideki Pb^{+2} türleri beyaz renkli $Pb(OH)_2$ halinde çökmektedir. Kazacos ve Miller, CdSe depozisyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, 2 mM ve üzerindeki Se^{+4} konsantrasyonunda elektrot yüzeyinin hızlı bir şekilde kırmızı renkte metalik selenyum oluşumu sonucu pasivize olduğunu tespit ettiler (Kazacos ve Miller 1980). Bizim gerçekleştirdiğimiz elektrodpozisyonunda, Se^{+4} elektroaktif türleri çözeltideki $PbSe$ 'ün çözünmesi sonucu meydana geleceği için, oldukça düşük konsantrasyona sahip olacaktır ve muhtemelen Se'un yığın depozisyonu için yeterli konsantrasyona ulaşılmayacaktır. Selenyumun çözeltide düşük konsantrasyona sahip olması için çok yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır.

Stickney ve grubu, CdSe için ECALE tekniği ile gerçekleştirdikleri bir çalışmada, sınırlı yüzey reaksiyonu ve yığın depozisyonunun birlikte meydana geldiği pik (Şekil 4.40'da pik C2) potansiyelinde, yaklaşık üç selenyum atomik tabakasının oluştuğunu belirlediler (Lister ve Stickney 1996). Kalkojen atomları halka veya zincir yapısında büyüme eğilimindedirler. Bu halka ve zincir yapıları birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır (Bouroushian *et. al.* 1997). Birinci kalkojen atomik tabakasının depozisyonundan sonra, diğer tabaka birinci tabakanın üstünde yine Van der Waals etkileşimleri ile depozitlenecektir ve bu oluşum birkaç atomik tabaka ile sınırlı kalacaktır. Ardışık kalkojen depozisyonunun sınırlı oluşu, birkaç atomik tabaka oluşumundan sonra bu yapıların gelişimi sırasında elektron transferinin çok yavaş olarak gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır ve Se yığın depozisyonunun doğası hala tam olarak anlaşılamamıştır (Mathe *et. al.* 2004). Se^{+4} elektroaktif türlerinin çözeltideki $PbSe$ 'ün çözünmesi sonucu oldukça düşük konsantrasyona sahip olması ve bu durumda da muhtemelen Se'un yığın depozisyonunun meydana gelmemesinden dolayı, $PbSe$ 'ün elektrodpozisyonu atomik seviyede kontrollü olarak halka veya zincir yapıda gelişmesi beklenmektedir. $PbSe$ elektrodpozisyonu için Şekil 4.42'deki voltamogramlar dikkate

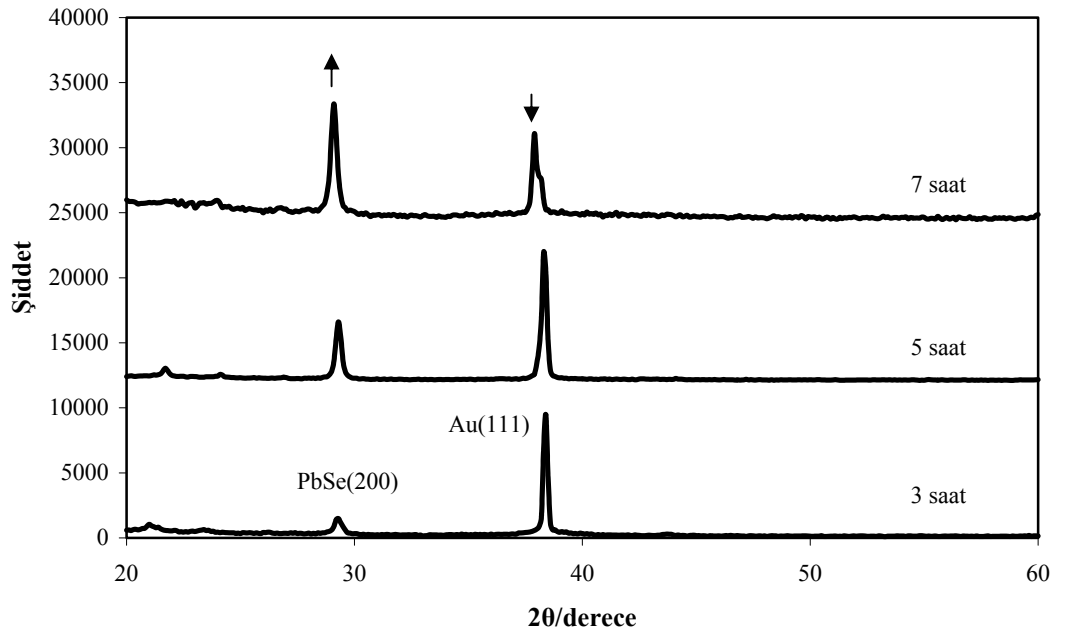
alınarak, Au(111) elektrot üzerindeki tüm çalışmalarda elektrodepozisyon potansiyeli olarak -350 mV değeri uygulandı.



Şekil 4.43. Au(111) elektrotlar üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, a) 5 dakika b) 30 dakika ve c) 3 saat süre ile yapılan PbSe elektrodepozisyonu sonucu elde edilen $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ boyutlarında alınmış STM görüntüleri.

Şekil 4.43’de PbSe filminin gelişimini inceleyebilmek amacıyla Au(111) elektrotlar üzerinde 50°C hücre sıcaklığında, 5 dakika, 30 dakika ve 3 saat süre ile yapılan elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbSe filmlerinin STM görüntüleri verilmektedir. Görüldüğü gibi, Au(111) substrat üzerinde PbSe oluşumu nanopartiküller halinde 3-boyutlu olarak başlamaktadır. Elektrodpozisyon süresinin artışı ile bir araya gelen partiküller birleşerek bir dizi halinde sıralanıp, beklendiği gibi, yüzeyde zincir yapısı halinde düzenli PbSe kristallerini oluşturmaktadır.

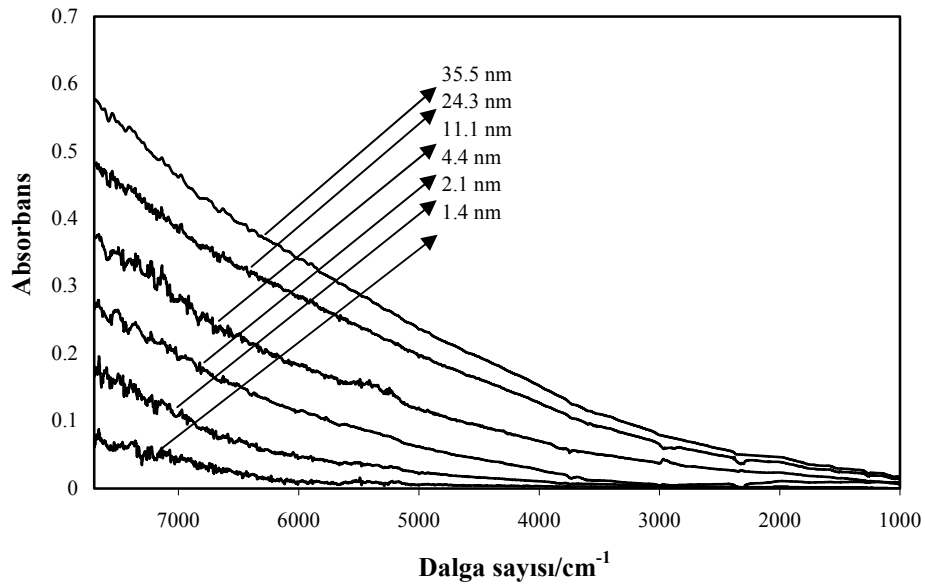
Morfolojik incelemelerden elde edilen zincir yapıdaki PbSe kristallerinin oryantasyonunun belirlenebilmesi için X-ışınları kırınımı çalışmaları yapıldı. Au(111) elektrot üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında 3, 5 ve 7 saat süre ile uygulanan elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbSe filmlerine ait X-ışınları kırınımları Şekil 4.44’de görülmektedir. $2\theta=29,20^\circ$ ’de meydana gelen kırınım pikleri kübik PbSe(200) yapısına karşılık gelmekte olup, $2\theta=38,30^\circ$ ’deki difraksiyon pikleri Au(111) substratından kaynaklanmaktadır (ASTM, X-ray Powder Data).



Şekil 4.44. Au(111) elektrot üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, 3, 5 ve 7 saat elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbSe filmlerine ait X-ışınları kırınımları. Radyasyon kaynağı: Cu-K α .

PbS elektrodpozisyonunda olduğu gibi, PbSe kritik film kalınlığından sonra kinetik değilde, termodinamik kontrollü olarak geliştiği anlaşılmaktadır. Elektrodpozisyon süresine bağlı olarak, PbSe film kalınlığının artışı ile birlikte, PbSe(200) difraksiyon pikinin şiddeti artarken, Au(111) substratına ait difraksiyon pik şiddetinde de azalma gözlenmektedir. Bu da elektrodpozisyon süresinin artışı ile filmin kübik (200) formunda geliştiğini göstermektedir. Ayrıca Au(111) substrat üzerinde metalik selenyuma ait kırınım piki gözlenmemesi, uygulanan elektrodpozisyon potansiyelinin PbSe oluşumu için olduğuca uygun olduğunu göstermektedir.

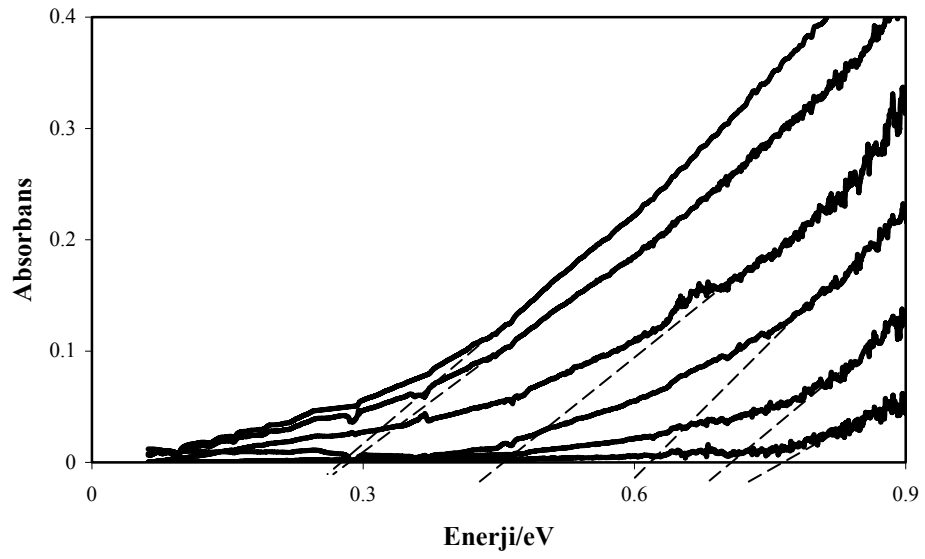
PbSe nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerini açıklayabilmek amacıyla moleküler absorbsiyon çalışmaları yapıldı. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde değişik film kalınlıklarında oluşturulan PbSe nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumları şekil 4.45’de verilmiştir.



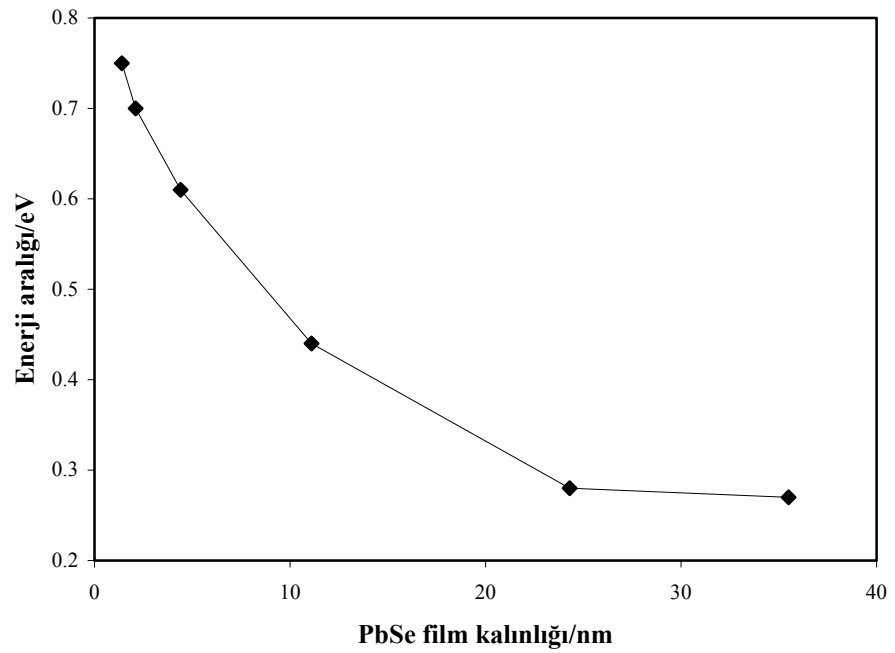
şekil 4.45. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde PbSe film kalınlığına bağlı olarak alınmiş FT-IR spektrumları.

1,4 nm ile 35,5 nm arasında değişen PbSe film kalınlıkları için moleküler absorbsiyon piklerinin başladığı dalga sayısı değerleri, dolayısıyla enerji değerleri değerşim

göstermektedir. Film kalınlığı 35,5 nm'den 1,4 nm'ye doğru değıştikçe, pik başlangıcı 2180 cm^{-1} değlerinden 6000 cm^{-1} 'e kadar kaymaktadır (maviye kayma). Şekil 4.46, Şekil 4.45'deki dalga sayısı ekseninin enerji eksenine dönüştürülmesi ile elde edilen absorbands-enerji ilişkisini vermektedir.



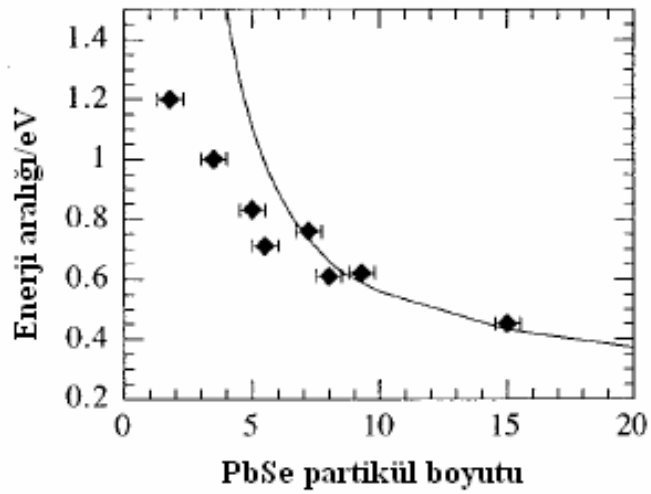
Şekil 4.46. PbSe film kalınlığına bağılı olarak optik spektrumun değışimi



Şekil 4.47. PbSe film kalınlığına bağılı olarak enerji aralığı değerlerinin değışimi

Bu absorbans-enerji diyagramlarından elde edilen doğruların enerji eksenine ekstrapole edilerek, karşılık gelen enerji değerlerinden hesaplanan enerji aralığı değerlerinin PbSe film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.47’de verilmiştir. Şekil 4.47’den de görüldüğü gibi, PbSe film kalınlığının 35,5 nm’den 1,4 nm’ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin 0,27 eV ile 0,75 eV arasında değişmektedir. PbSe film kalınlığının yaklaşık 25 nm’ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra bulk enerji aralığı değeri olan 0.27 eV’a ulaşmaktadır.

Elde edilen enerji aralığı değerlerinin Wise tarafından yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması ile (Şekil 4.48), sentezlenen PbSe nanopartikül boyutlarının yaklaşık 7 nm ile 20 nm arasında değiştiği tespit edildi (Wise *et. al.* 2000).

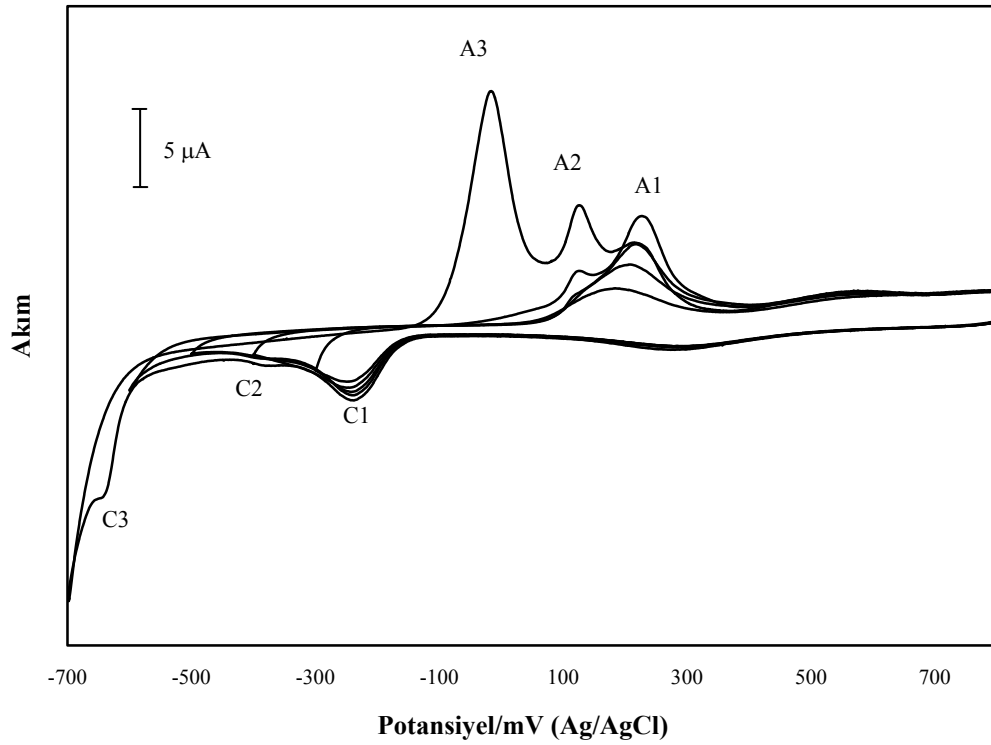


Şekil 4.48. Wise tarafından daha önce yapılmış olan çalışmasında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbSe partikül boyutu ile değişimini gösteren grafik

4.2.3. PbTe elektrodepozisyonu

PbTe elektrodepozisyonunda uygulanacak potansiyel değerini belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı. Şekil 4.49’da, Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM TeO₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramları verilmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli +800

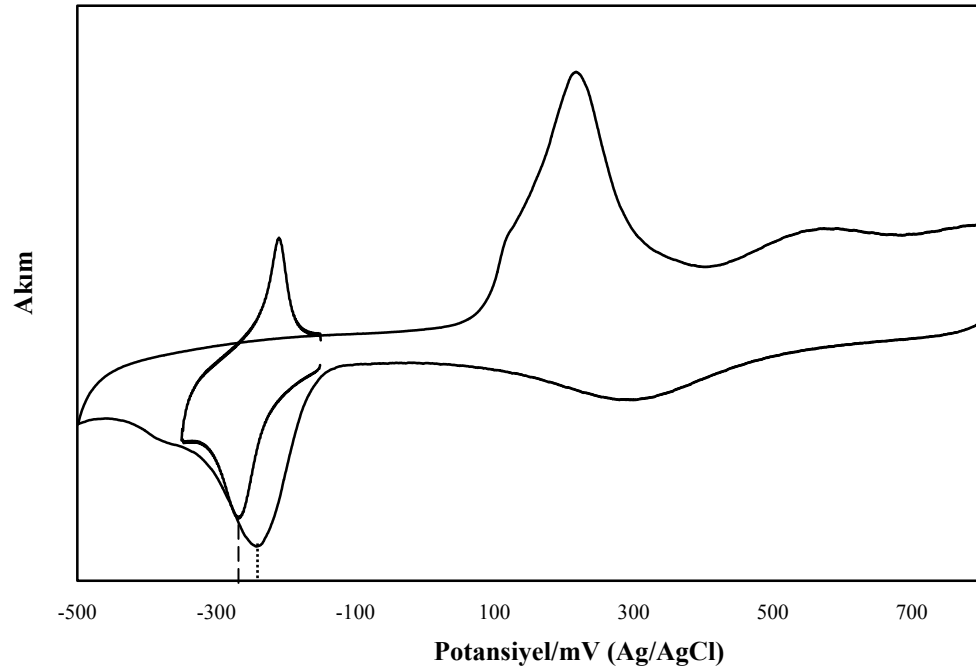
mV'dan başlayarak katodik potansiyellere doğru taranmak suretiyle değişik dönüşüm potansiyellerinden çevrim sağlandığında, meydana gelen C1 (-245 mV) ve C2 (-400 mV) pikleri tellürün Au(111) elektrot üzerinde potansiyel altı depozisyonuna karşılık gelmekte olup, bu pikler sırasıyla A1 (+230 mV) ve A2 (+130 mV) pikleri ile dönüşümlüdür. A3 piki (-10 mV) ile dönüşümlü olan C3 piki (-650 mV) ise, Au(111) elektrot üzerinde tellürün yığın depozisyonuna karşılık gelmektedir. Dikkat edilecek olursa, tellürün potansiyel altı depozisyonu C1 pikinin maksimumu olan -245 mV'da başlayıp yığın depozisyon pikinin başladığı -600 mV'a kadar devam etmektedir.



Şekil 4.49. Au(111) çalışma elektrotunun, 50°C hücre sıcaklığında, 1,0 mM TeO₂ ve 0,1 M asetat tamponu (pH:5,7) içeren ortamda alınmış voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s⁻¹

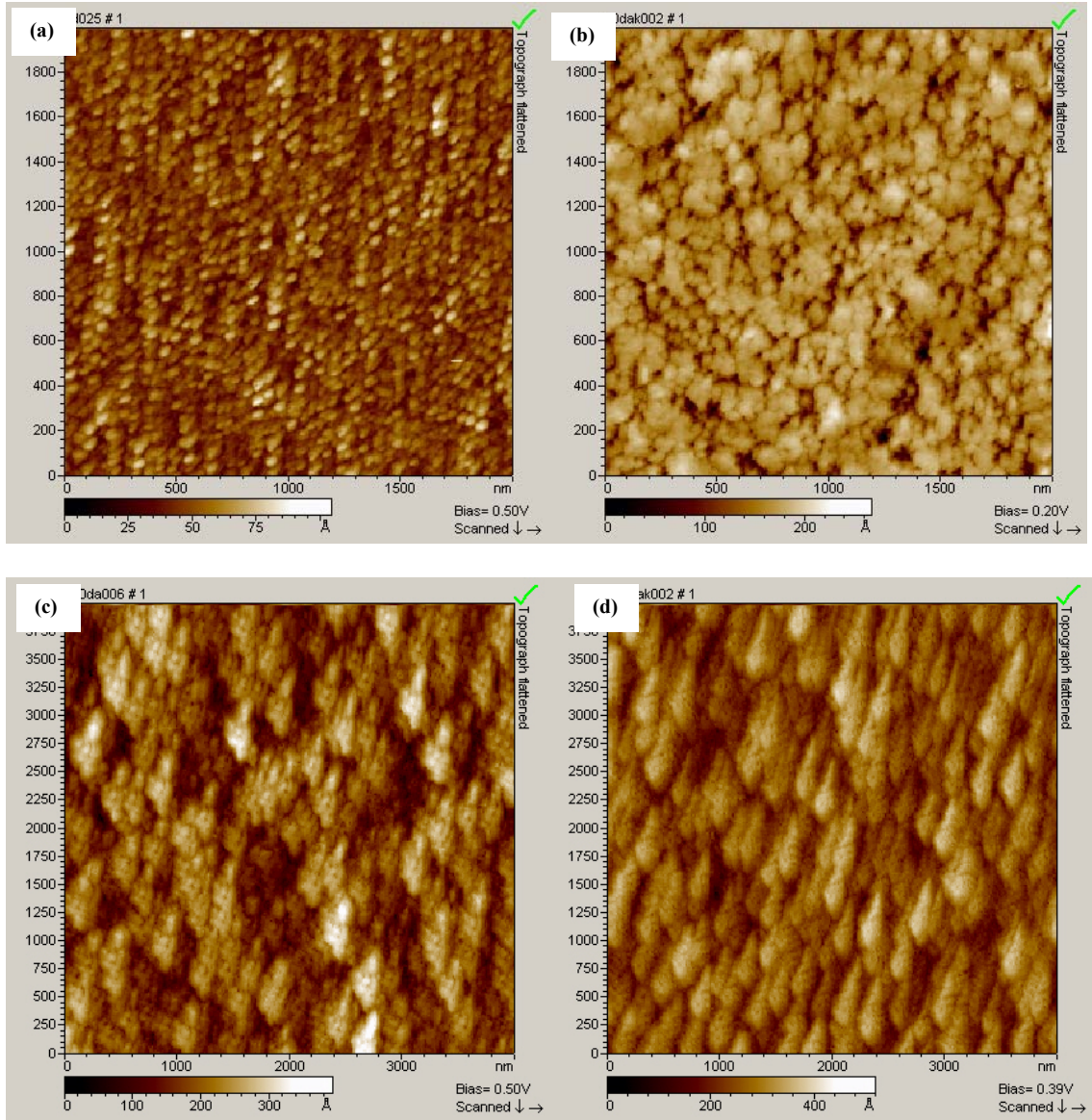
Çözelti pH'sının 5,7 olduğu ortamda, Au(111) elektrot üzerinde kurşunun potansiyel altı depozisyonunun -330 mV'da başladığı ve -425 mV'dan daha negatif potansiyellerde yığın Pb depozisyonunun meydana geldiği Şekil 4.41'den

görülmektedir. Ayrıca Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, kurşunun ve tellürün potansiyel altı depozisyon bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi Şekil 4.50 verilmiştir. Buna göre -330 mV ile -425 mV arasındaki herhangi bir potansiyel aralığında yapılacak elektrodpozisyon sonucu, PbTe filminin atomik seviyede iyi düzenlenmiş tabakalar halinde gelişeceği ileri sürülebilir. Bu yüzden, Au(111) elektrot üzerindeki PbTe'ün elektrodpozisyonu için elektrodpozisyon potansiyeli olarak -350 mV değeri uygulandı.



Şekil 4.50. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde, hücre sıcaklığının 50°C olduğu, 0,1 M asetat tamponu (pH=5,7) çözeltisinde, kurşunun ve tellürün potansiyel altı depozisyon bölgelerine ait voltamogramların aynı ekseninde gösterimi.

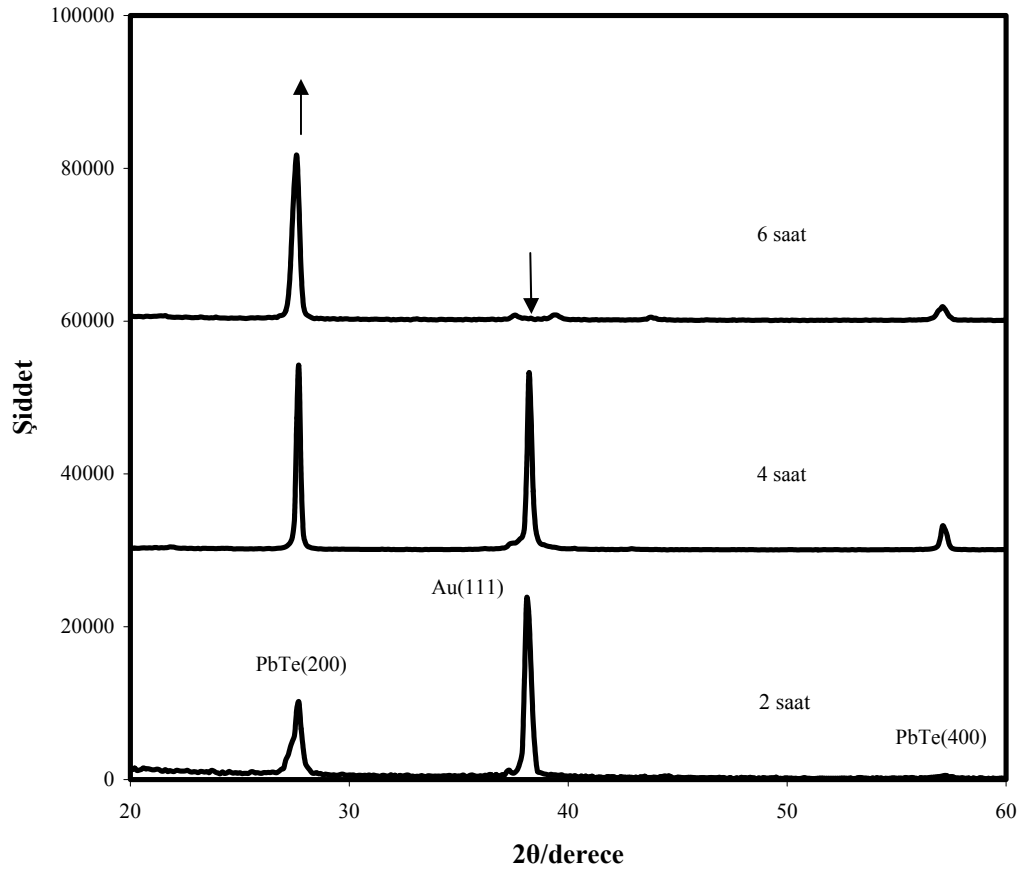
Daha önceleri PbTe'ün elektrokimyasal sentezi için yapılan çalışmalarda, Saloniemi ve grubu Pb^{+2} ve Te^{+4} içeren çözelti pH'sının 9 olduğu ve Froment ve grubu ise pH'nın yaklaşık 1 olduğu çözeltilerde çalışmalarını gerçekleştirdiler (Saloniemi *et. al.* 1998, Saloniemi *et. al.* 200, Beaunier *et. al.* 2002). Çünkü, çözelti pH'sının 2-7 aralığında TeO_2 oldukça düşük çözünürlüğe sahiptir. Bizim çalışmamızda kullandığımız pH değeri 5,7 olup, bu pH değerinde PbTe'ün 50°C sıcaklıkta çözünürlüğü sonucu oluşan Te^{+4} türlerinin konsantrasyonu elektrodpozisyon için yeterli olmaktadır.



Şekil 4.51. Au(111) elektrotlar üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, a) 5 dakika, b) 20 dakika süre ile yapılan PbTe elektrodepozisyonu sonucu elde edilen (2 μm x 2 μm) ve c) 1 saat, d) 2 saat süre ile yapılan PbTe elektrodepozisyonu sonucu elde edilen (4 μm x 4 μm) boyutlarında alınmış STM görüntüleri.

Şekil 4.51’de PbTe filminin gelişimini inceleyebilmek amacıyla Au(111) elektrotlar üzerinde 50°C hücre sıcaklığında, 5 dakika, 20 dakika, 1 saat ve 2 saat süre ile yapılan elektrodepozisyonlar sonucu elde edilen PbTe ince filmlerinin STM görüntüleri verilmektedir. Görüldüğü gibi, Au(111) substrat üzerinde PbTe oluşumu nanopartiküller halinde 3-boyutlu olarak başlamaktadır. Elektrodepozisyon süresinin artışı ile bir araya

gelen partiküller birleşerek bir dizi halinde sıralanıp, PbSe elektrodpozisyonu sonucu oluşan yapılarda olduğu gibi, zincir yapısına benzeyen, oldukça düzenli kristaller halinde düzenlenmektedir.

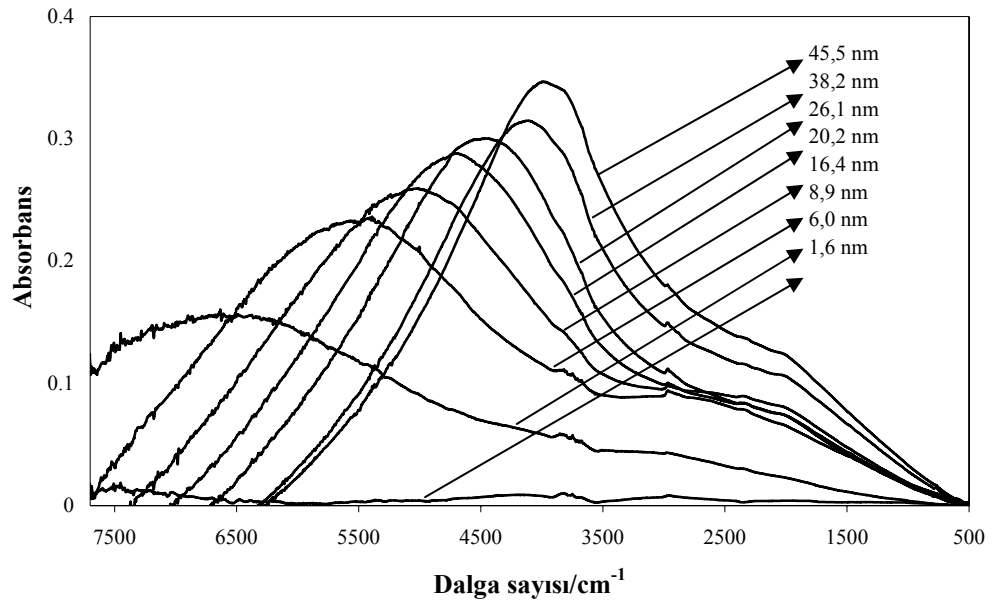


Şekil 4.52. Au(111) elektrot üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında, 2, 4 ve 6 saat elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbTe filmlerine ait X-ışınları kırınimleri. Radyasyon kaynağı: Cu-K α .

Morfolojik incelemelerden elde edilen PbTe kristallerinin oryantasyonunun belirlenebilmesi için X-ışınları kırınımı çalışmaları yapıldı. Au(111) elektrot üzerinde, 50°C hücre sıcaklığında 2, 4 ve 6 saat elektrodpozisyonlar sonucu elde edilen PbTe filmlerine ait X-ışınları kırınimleri Şekil 4.52’de görülmektedir. $2\theta=27,60^\circ$ ’da meydana gelen kırınım pikleri, kübik PbTe(200) ve $2\theta=57,20^\circ$ ’de meydana gelen kırınım pikleri, kübik PbTe(400) yapısına karşılık gelmekte olup, $2\theta=38,30^\circ$ ’deki kırınım pikleri Au(111) substratından kaynaklanmaktadır (ASTM, X-ray Powder Data). Görüldüğü

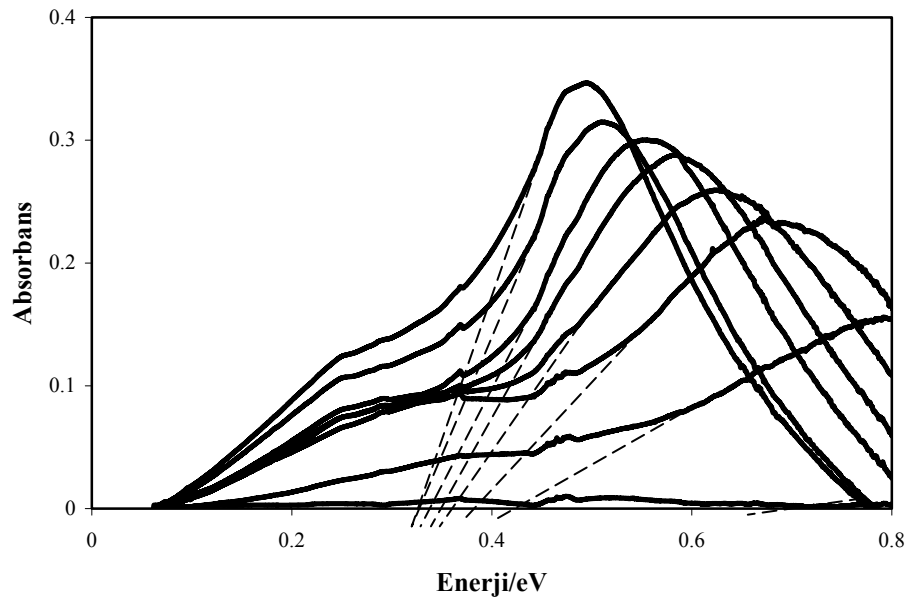
gibi, PbTe Au(111) substrat üzerinde baskın olarak kübik (200) formunda gelişmektedir. PbS ve PbSe elektrodpozisyonunda olduğu gibi, PbTe de kritik film kalınlığından sonra kinetik değil, termodinamik kontrollü olarak gelişmektedir. Elektrodpozisyon süresine bağlı olarak, PbTe film kalınlığının artışı ile birlikte PbTe(200) kırınım pikinin şiddeti artarken, Au(111) substratına ait kırınım pik şiddetinde de azalma gözlenmektedir. Bu da elektrodpozisyon süresinin artışı ile PbTe'ün baskın olarak kübik (200) formunda geliştiğini göstermektedir.

PbTe nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerini açıklayabilmek amacıyla moleküler absorpsiyon çalışmaları yapıldı. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde değişik film kalınlıklarında oluşturulan PbTe nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.53'de verilmiştir.



Şekil 4.53. Polikristalin Au elektrotlar üzerinde PbTe film kalınlığına bağlı olarak alınmış FT-IR spektrumları.

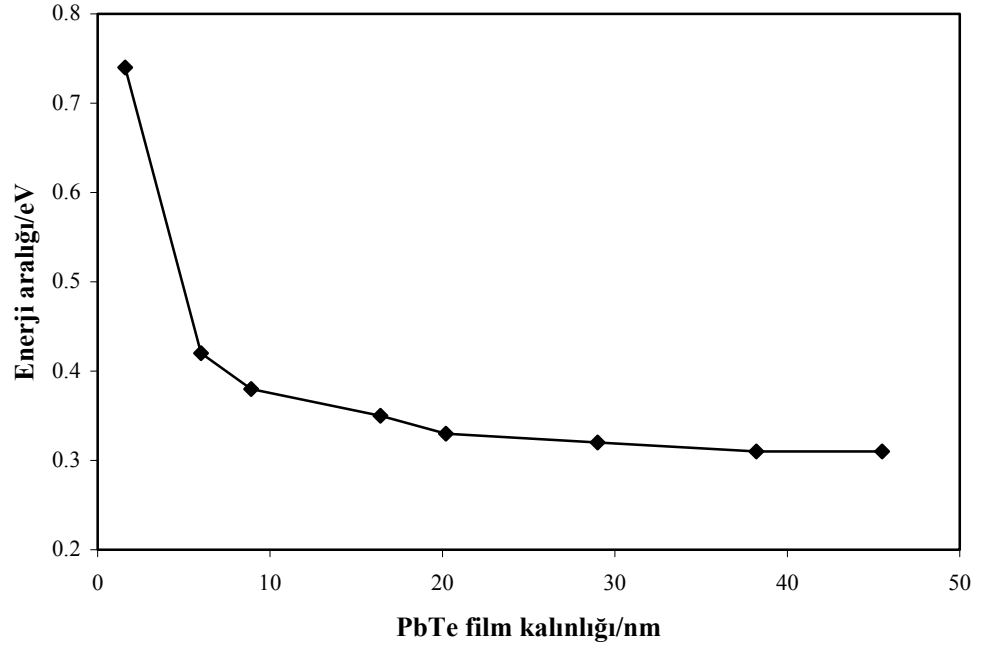
1,6 nm ile 45,5 nm arasında değişen PbTe film kalınlıkları için moleküler absorbsiyon piklerinin başladığı dalga sayısı değerleri, dolayısıyla enerji değerleri değişim göstermektedir. Film kalınlığı 45,5 nm'den 1,6 nm'ye doğru değiştikçe, pik başlangıcı 2500 cm^{-1} değerinden 5950 cm^{-1} 'e kadar kaymaktadır (maviye kayma). şekil 4.54, şekil 4.53'deki dalga sayısı ekseninin enerji eksenine dönüştürülmesi ile elde edilen absorbans-enerji ilişkisini vermektedir.



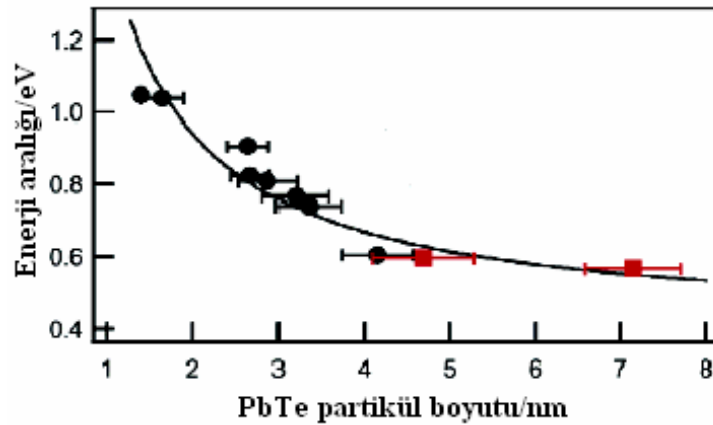
şekil 4.54. PbTe film kalınlığına bağlı olarak optik spektrumun değişimi

Bu absorbans-enerji diyagramlarından elde edilen doğruların enerji eksenine ekstrapole edilerek, karşılıık gelen enerji değerlerinden hesaplanan enerji aralığı değerlerinin PbTe film kalınlığı ile değişimi şekil 4.55'de verilmiştir. şekil 4.55'den de görüldüğü gibi, PbTe film kalınlığının 45,5 nm'den 1,6 nm'ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin 0,31 eV ile 0,74 eV arasında değişmektedir. PbTe film kalınlığının yaklaşık 29 nm'ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra bulk enerji aralığı değeri olan 0.31 eV'a ulaşılmaktadır.

Elde edilen enerji aralığı değerlerinin Nozik ve grubu tarafından yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması ile (Şekil 4.56), sentezlenen en küçük PbTe nanopartikül boyutunun yaklaşık 3,5 olduğu tespit edildi (Murphy *et. al.* 2006).



Şekil 4.55. PbTe film kalınlığına bağlı olarak enerji aralığı değerlerinin değişimi



Şekil 4.56. Nozik ve grubu tarafından daha önce yapılmış olan çalışmada elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbTe partikül boyutu ile değişimini gösteren grafik

5. SONUÇ

Altın substratlar üzerinde sülfür, selenyum ve tellürün elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri teknikleri kullanılarak incelendi. Sülfürün potansiyel altı depozisyon ve desorpsiyonu polikristalin Au substratlarda iki ayrı potansiyelde, iki ayrı redoks çifti ile meydana gelirken, tek kristal forma sahip Au(111) substratlarda tek bir redoks çifti ile meydana gelmektedir. Polikristalin Au elektrotlardaki her iki potansiyel altı depozisyon piki (A1 ve A2), tek kristal Au(111) elektrotlarda ise, tek potansiyel altı depozisyon piki (A2) için kulometri ile hesaplanan yükler, sülfürün % 33 kaplamasına karşılık gelen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısı ile uygunluk göstermektedir. A1/C1 redoks çiftinin polikristalin Au substratlarda gözlenmesine rağmen, tek kristal Au substratlarda mevcut olmayışı, sülfür potansiyel altı depozisyon prosesinin yüzey kristal yapısına oldukça bağımlı olduğunu göstermektedir. Konsantrasyon ve pH bağımlılığı çalışmaları, sülfür potansiyel altı depozisyon prosesinin iki elektron transferine karşılık geldiğini göstermektedir. Kronoamperometrik çalışmalar, gerek polikristalin, gerekse tek kristal Au elektrotlarda sülfür adsorpsiyonunun Langmuir-tip adsorbsiyonla meydana geldiğini gösterdi. Desorbsiyonu ise, Au(111) tek kristal substratlarda tamamiyle 2-boyutlu ani çekirdeklemeye uyum gösterirken, polikristalin Au substratlarda ise Langmuir-tip desorbsiyonla aynı anda meydana gelen 2-boyutlu ani çekirdeklenme söz konusudur. Buna göre; iyi düzenlenmiş sülfür tek atomik tabakalarının polikristalin Au elektrotlarda sülfür desorbsiyonunun yüzey kusurlarından başlamasından dolayı, polikristalin Au substratlara göre, Au(111) tek kristal yüzeylerde daha fazla mümkün olduğu ileri sürülebilir. Au(111) tek kristal elektrot üzerinde C2 pikinin pH'ya bağımlı kronoampeometrik çalışmaları, pH 9-12 arasında çözeltide baskın sülfür türü olan HS⁻'nin diğer sülfür türlerine (S⁻² ve H₂S) göre daha düzenli sülfür tek tabakalarını oluşumunu sağladığını gösterdi.

Selenyumunun Au(111) substratlar üzerinde sınırlı yüzey reaksiyonuna karşılık gelen 3 piki gözlenmiştir (C1-C3). C1 piki için yapılan başlangıç potansiyeline bağımlılığı, konsantrasyon bağımlılığı ve tarama hızı bağımlılığı çalışmalarına göre, reaksiyon iki elektron transferi ile gerçekleşen Se⁺⁶/Se⁺⁴ dönüşümü şeklindedir. C2 pikinin sürekli

olarak C3 pikinin yanında omuz şekline yer alması ve bu pikin akımı çok küçük olması sebebiyle konsantrasyon veya pH bağımlılığı çalışmaları mümkün olmamaktadır. Kalitatif olarak C2 pikinin C1 piki gibi 500 mV'dan daha negatif potansiyelerde gözlenememesi nedeniyle, bu pikin de C1 piki ile aynı davranışı gösterdiği, yani C2 piki potansiyelinde $\text{Se}^{+6}/\text{Se}^{+4}$ dönüşümünün olduğu veya bu potansiyelde Se^0 formunun meydana gelmediği söylenebilir. C3 piki için yapılan kulometri, pH bağımlılığı ve elektrosorbsiyon değerliğinin belirlenmesi çalışmalarından transfer edilen elektron sayısı dört olarak tespit edilmiş olup, C3 pik potansiyelinde Se^{+4} 'ün yüzeye Se^0 şeklinde adsorbsiyonu söz konusudur. C1, C2 ve C3 pikleri yığın depozisyon prosesinden önce meydana gelmelerinden dolayı, potansiyel altı depozisyon pikleri olarak yorumlanabilir, ancak bu piklerin her üçü de selenyum depozisyonu için kabul edilen E^0 (+0,41 V) değerinden daha negatif potansiyelerde meydana geldikleri için, termodinamik olarak potansiyel altı depozisyon pikleri olarak yorumlanamazlar. C4 piki Se'un yığın depozisyon pikidir. Yaklaşık -400 mV değerlerinde gözlenen C5 piki ise, yüzeyde adsorblanan Se^0 'ın, Se^{-2} şeklinde sıyrılmasıdır ve bu pik tarama hızına bağlı olarak tek veya yarılmış olarak gözlenmektedir. Selenyumun voltamogramında üç ayrı sıyrılma piki gözlemlendi. Bu üç pikinin Au(111) tek kristal substrat üzerindeki selenyumun üç farklı çevresinden kaynaklandığı düşünülür; selenyumun Au substrat ile direk teması sonucu oluşan Se tek tabakasının sıyrılması, Se'un Se ile teması sonucu oluşan yığın Se tabakasının sıyrılması, Au yüzeyinde meydana gelen ve belirlenemeyen sitokiyometriye sahip olan Au-Se metaller arası bileşiğin yüzeyden sıyrılması.

Tellürün Au(111) substratlar üzerindeki elektrokimyasal çalışmalarında, potansiyel altı depozisyon prosesi iki redoks çifti için iki ayrı pik ile karakterize edildi. A1 piki ile dönüşümlü olan C1 pikine ait potansiyelde dört elektron transferine karşılık gelen $\text{Te}^{+4}/\text{Te}^0$ reaksiyonunun meydana geldiği ve C1 pikine ait potansiyelerde yapılan kronoamperometrik çalışmalardan elde edilen akım-zaman eğrilerinin BFT modeline fit edilmesi ile 2-boyutlu ani çekirdekleşmenin olduğu tespit edildi. İkinci potansiyel altı depozisyon piki olarak düşünülen ve A2 piki ile dönüşümlü olan C2 piki için yapılan kronoampermetrik çalışmaların BFT modeline fit edilmesi ile Langmuir tip adsorbsiyonun meydana geldiği ve bu sebeple C2 pikinin, C1 piki potansiyelinde elektroaktif tellür türlerinin redüksiyonu sonrası oluşan tek atomik tabakadaki boş

kısımların, aktif tellür türleri tarafından adsorpsiyonu ile doldurulması şeklinde düşünüldü. Ayrıca C2 piki potansiyel altı depozisyon piki olmasının yanı sıra, yığın Te depozisyon piki ile de bir miktar üst üste çakışmaktadır. Tellürün desorbsiyonu, adsorbsiyonu ile karşılaştırılırsa, C1 piki için adsorbsiyon yaklaşık 15 ms gibi çok kısa sürede meydana gelirken, desorbsiyon prosesinin yaklaşık 2000 ms gibi nispeten daha uzun sürede meydana geldiği ve aynı şekilde, C2 piki için adsorbsiyon yaklaşık 20 ms'de meydana gelirken, desorbsiyon prosesinin yaklaşık 500 ms'de meydana geldiği görüldü. Sıyrılma pikleri için yapılan kronoamperometrik çalışmalardan hem A1 hem de A2 sıyrılma piklerinin 2-boyutlu ani mekanizma ile meydana geldiği anlaşıldı. Her iki sıyrılma pikinin de aynı mekanizma ile meydana gelişi, ikinci upd pikinin, birinci upd piki sonucu oluşan yapının düzenlenmesi olduğu tezini de doğrulamaktadır. Depozisyon proseslerinin bu duruma uymamasının sebebi ise C2 upd pikinin yığın depozisyon piki ile üst üste çakışmasından kaynaklanır.

PbS, PbSe ve PbTe ince filmleri yeni bir elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile sentezlenerek, STM, AFM, X-ışınları kırınımı ve moleküler absorpsiyon çalışmaları ile karakterize edildi. Çalışmalar, doymuş PbX (X=S, Se veya Te) iktiva eden çözeltilerden, Au(111) tek kristal elektrotlar üzerinde, PbX'in çözünmesiyle meydana gelen Pb ve X elektroaktif türlerinin her ikisinin de potansiyel altı depozisyon veya sınırlı yüzey reaksiyonun potansiyeline uygun tek bir potansiyelde, potansiyel kontrollü elektroliz yapmak suretiyle PbX ince filmlerinin sentezlenebileceğini gösterdi. Sentezlenen PbS ince filmleri için yapılan STM incelemeleri, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde PbS'ün oluşumunun 2-boyutlu olarak başladığını, ancak artan film kalınlığı ile 2-boyutlu PbS ince filmi üzerinde 3-boyutlu PbS nanopartiküllerinin oluştuğunu gösterdi. AFM incelemelerinden Au(111) tek kristal elektrot üzerinde kübik yapıda ve birbirini 45°C'lik açılarla kesen kristalin PbS yapılarının meydana geldiği belirlendi. PbS kristallerinin ortalama kristal boyutu 200 nm görünmesine rağmen, PbS filminin herhangi bir bölgesine daha yakından bakıldığında görünür parçacık boyutu 20 nm'nin altında olan PbS nanopartikülleri göze çarpmaktadır. X-ışınları kırınımı çalışmalarında $2\theta=30,25^\circ$ 'de kübik PbS(200) yapısına ve $2\theta=38,30^\circ$ 'da Au(111) substratına karşılık gelen iki pik gözlemlendi. PbS film kalınlığının artışına bağlı olarak PbS(200) kırınım pikinin şiddeti artarken, Au(111) substratına ait kırınım pik şiddetinde de azalma

gözlendi. PbS nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerini açıklayabilmek amacıyla yapılan moleküler absorpsiyon çalışmaları ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam elektrotlar üzerinde gerçekleştirildi. PbS film kalınlığı 30,5 nm'den 1,1 nm'ye doğru değiştikçe, pik başlangıcı 3000 nm değerinden 670 nm'ye kadar kaymaktadır (maviye kayma). Ayrıca PbS film kalınlığı arttıkça, filmin renginin sırasıyla kahverengi, menekşe, mavi, gri ve siyah şeklinde değiştiği gözlemlendi. PbS film kalınlığının 30,5 nm'den 1,1 nm'ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin 0,41 eV ile 1,85 eV arasında değiştiği görüldü. PbS film kalınlığının yaklaşık 22 nm'ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra bulk enerji aralığı değeri olan 0,41 eV'a ulaşılmaktadır. Elde edilen enerji aralığı değerlerinin daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması ile sentezlenen PbS nanopartikül boyutlarının yaklaşık 3 nm ile 12 nm arasında değiştiği tespit edildi

PbSe ince filmleri için yapılan STM incelemeleri, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde PbSe oluşumunun 3-boyutlu nanopartiküller halinde başladığını ve artan film kalınlığı ile nanopartiküllerin bir araya gelerek düzenli zincir yapısında geliştiğini gösterdi. X-ışınları kırınımı çalışmalarında $2\theta=29,20^\circ$ de kübik PbSe(200) yapısına ve $2\theta=38,30^\circ$ da Au(111) substratına karşılık gelen iki pik gözlemlendi. PbSe film kalınlığının artmasına bağlı olarak PbSe(200) kırınım pikinin şiddeti artarken, Au(111) substratına ait kırınım pik şiddetinde de azalma gözlemlendi. PbSe nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerini açıklayabilmek amacıyla yapılan moleküler absorpsiyon çalışmaları polikristalin Au elektrotlar üzerinde gerçekleştirildi. PbSe film kalınlığı 35,5 nm'den, 1,4 nm'ye doğru değiştikçe, pik başlangıcı 2180 cm^{-1} değerinden 6000 cm^{-1} 'e kadar kaymaktadır. PbSe film kalınlığının 35,5 nm'den 1,4 nm'ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin 0,27 eV ile 0,75 eV arasında değiştiği görüldü. PbSe film kalınlığının yaklaşık 28 nm'ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra bulk enerji aralığı değeri olan 0,27 eV'a ulaşılmaktadır. Elde edilen enerji aralığı değerlerinin daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması ile sentezlenen PbSe nanopartikül boyutlarının yaklaşık 7 nm ile 20 nm arasında değiştiği tespit edildi

PbTe ince filmleri için yapılan STM incelemeleri, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde PbTe oluşumunun da PbSe elektrodpozisyonunda olduğu gibi 3-boyutlu

nanopartiküller halinde başladığını ve artan film kalınlığı ile nanopartiküllerin bir araya gelerek düzenli zincir yapısına benzer kristaller halinde geliştiğini gösterdi. X-ışınları kırınımı çalışmalarında, baskın olarak $2\theta=27,60^\circ$ 'da kübik PbTe(200) yapısına ve $2\theta=38,30^\circ$ 'da Au(111) substratına karşılık gelen iki pik gözlemlendi. PbTe film kalınlığının artmasına bağlı olarak PbTe(200) kırınım pikinin şiddeti artarken, Au(111) substratına ait kırınım pik şiddetinde de azalma gözlemlendi. PbTe nanopartiküllerinin kuantum sınırlandırma etkilerini açıklayabilmek amacıyla yapılan moleküler absorpsiyon çalışmaları polikristalin Au elektrotlar üzerinde gerçekleştirildi. PbTe film kalınlığı 45,5 nm'den 1,6 nm'ye doğru değiştikçe, pik başlangıcı 2500 cm^{-1} değerinden 5950 cm^{-1} 'e kadar kaymaktadır. PbTe film kalınlığının 45,5 nm'den 1,6 nm'ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin 0,31 eV ile 0,74 eV arasında değiştiği görüldü ve PbTe film kalınlığının yaklaşık 29 nm'ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra bulk enerji aralığı değeri olan 0.31 eV'a ulaşıldı. Elde edilen enerji aralığı değerlerinin daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılması ile, sentezlenen en küçük PbTe nanopartikül boyutunun yaklaşık 3,5 olduğu tespit edildi

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M., Çakal, H., Öztürk, A. E., Demir, Ü. **2001**. Electrochemical Studies of the Effects of pH and the Surface Structure of Gold Substrates on the Underpotential Deposition of Sulfur. *J. Phys. Chem. B.*, 105, 10588.
- Alanyalıoğlu, M., Demir, Ü., Shannon, C. **2004**. Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(111) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561, 21.
- Alivisatos, A. P. **1996**, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*. 271, 933.
- Andrews, R. W., Johnson, D. C. **1975**. Voltammetric deposition and stripping of selenium(IV) at a rotating gold-disk electrode in 0.1M perchloric acid. *Anal. Chem.*, 47, 294.
- ASTM X-ray Powder Data 5-0592.
- Barradas, R. G., Bosco, E. **1985**. A kinetic model of multilayer adsorption in electrochemical phase formation. *J. Electroanal. Chem.* 193, 23.
- Beaunier, L., Cachet, H., Cortes, R., Froment, M. **2000**. Electrodeposition of PbSe epitaxial films on (111) InP. *Electrochemistry Communications*, 2, 508.
- Beaunier, L., Cachet, H., Cortes, R., Froment, M. **2002**. Epitaxial electrodeposition of lead telluride films on indium phosphide single crystals. *J. Electroanal. Chem.*, 532, 215.
- Bewick, A., Thirsk, H. R., Fleischmann, M. **1962**. Kinetics of electrocrystallization of thin films of calomel. *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2200.
- Biegler, T. **1976**. Oxygen reduction on sulfide minerals. 2. Relation between activity and semiconducting properties of pyrite electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 70, 265.
- Birss, V. I., Wright, G. A. **1982**. The potentiodynamic formation and reduction of a silver sulfide monolayer on a silver electrode in aqueous sulfide solutions. *Electrochimica Acta*, 27, 1.
- Bohannon, E. W., Huang, L. Y., Miller, F. S., Shumsky, M. G., Switzer, J. A. **1999**. In situ electrochemical quartz microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of Cu/Cu₂O layered nanostructures. *Langmuir*, 15, 813.
- Bosco, E., Rangarajan, S. K. **1981**. Electrochemical phase formation (ECPF) Nucleation growth vis-a-vis adsorption models. *J. Electroanal. Chem.* 129, 25.
- Bouroushian, M., Loizos, Z., Spyrellis, N., Maurin, G., **1997**. Hexagonal cadmium chalcogenide thin films prepared by electrodeposition from near-boiling aqueous solutions. *Applied Surface Science* 115, 103.
- Buketov, E. A., Ugorets, M. Z., Pashinkin, A. S. **1964**. Solubility products and entropies of sulphides, selenides and tellurides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, 292.
- Cavallini, M., Aloisi, G., Guidelli, R. **1999**. An in-situ STM Study of Selenium Electrodeposition on Ag(111). *Langmuir*, 15, 2993.
- Chen, C. –H., Veseky, S. M., Gewirth, A. A. **1992**. In situ atomic force microscopy of underpotential deposition of Ag on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 451.
- Chen, N., Washburn, N., Gewirth, A. A. **1993**. In-situ atomic-force microscope study of Pb underpotential deposition on Au(111)-Structural-properties of the catalytically active phase. *J. Phys. Chem.*, 97, 9754

- Clavilier, J., Faure, R., Guinet, G., Durand, R. **1980**. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. *J. Electroanal. Chem.*, 107, 205.
- Clifford, A. F. 1957. The Prediction of Solubility Product Constants. *J. Am. Chem. Soc.* 79(20), 5404.
- Conyers, J. L., White, H. S. **1999**. Electrochemical Growth of Ag₂S on Ag(111) Electrodes. Coulometric and X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of the stepwise formation of the first and second monolayers of Ag₂S. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 1960.
- Demir, Ü., Shannon, C., **1994**. A Scanning Tunneling Microscopy study of electrochemically grown cadmium-sulfide monolayers on Au(111). *Langmuir*, 10, 2794.
- Demir, Ü., Shannon, C., **1996**. Electrochemistry of Cd at (root 3x root 3)R30 degrees-S/Au(111): Kinetics of structural changes in CdS monolayers. *Langmuir*, 12, 6091.
- Demir, Ü., Shannon, C., **1996**. Reconstruction of cadmium sulfide monolayers on Au(100). *Langmuir*, 12, 594.
- Evans, D. H., Oconnel, K. M., Peterson, R. A., Kelly, M. J. **1983**. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 60, 290.
- Fendler, J. H. ve Meldrum, F. C. **1995**. The colloid-chemical approach to nanostructured materials. *Adv. Mater.*, 7, 607.
- Flowers, B. H., Wade, T. L., Garvey, J. W., Lay, M., Happek, U., Stickney, J. L. **2002**. Atomic layer epitaxy of CdTe using an automated electrochemical thin-layer flow deposition reactor *J. Electroanal. Chem.* 524, 273.
- Forni, F., Innocenti, M., Pezzatini, G., Foresti, M. L. **2000**. Electrochemical aspects of CdTe growth on the face (111) of silver by ECALE. *Electrochimica Acta*, 45, 3225
- Gautier, C., Breton, G., Averous, M. **1998**. Chemical and Electrochemical Passivation of PbSe Thin Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 512.
- Gao, X., Zhang, Y., Weaver, M. J. **1992**. Adsorption and electrooxidative pathways for sulfide on gold as probed by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy. *Langmuir*, 8, 668.
- Gao, X., Zhang, Y., Weaver, M. J. **1992**. Observing surface chemical-transformations by atomic-resolution scanning tunneling microscopy-sulfide electrooxidation on Au(111). *J. Phys. Chem.*, 96, 4156.
- Gaponenko, S. V. **1998**. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge University Press: New York.
- Gichuhi, A., Boone, B. E., Demir, U., Shannon, C. **1998**. Electrochemistry of S adlayers at underpotentially deposited Cd on Au(111): Implications for the electrosynthesis of high-quality CdS thin films. *J. Phys. Chem. B*, 102, 6499.
- Gomez, R., Yee, H. S., Bommarito, G. M., Feliu, J. M., Abruna, H. D. **1995**. Anion effects and the mechanism of Cu upd on Pt(111)-X-ray and electrochemical studies. *Surf. Sci.*, 335, 101.
- Grozdanov, I., Najdoski, M., Dey., S. K. **1999**. A simple solution growth technique for PbSe thin films. *Materials Letters*, 38, 28.

- Greff, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., Robinson, J. **1985**. Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Ltd., New York.
- Gregory, B. W., Stickney, J. L. **1991**. Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (ECALE). J. Electroanal. Chem., 300, 543.
- Grochowski, E., Thompson, D. A. **1994**. Outlook for maintaining areal density growth-rate in magnetic recording IEEE Trans. Magn., 30, 3797.
- Grundemann, M., Christen, J., Ledentsov, N. N., Böhrer, J., Bimberg, D., Ruvimov, S. S., Werner P., Richter, U., Gosele, U., Heydenreich, J., Ustinov, V. M., Egorov, A. Y., Zhukov, A. E., Kopev P. S., Alferov, Z. I. **1995**. Ultranarrow luminescence lines from single quantum dots. Phys. Rev. Lett., 74, 4043.
- Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition **1985-1986**, p. B-222.
- Hatchett, D. W., Gao, X., Catron, S. W., White, H. S. **1996**. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on Ag(111). Evidence for a Concentration- and Potential-Dependent Surface-Phase Transition. J. Phys. Chem., 100, 331.
- Hatchett, D. W., White, H. S. **1996**. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver. J. Phys. Chem., 100, 9854.
- Hayden, B. E., Nandhakumar, I. S. **1997**. In-situ STM Study of Te UPD Layers on Low Index Planes of Gold. J. Phys. Chem. B., 101, 7751.
- Hayden, B. E., Nandhakumar, I. S. **1998**. In-situ STM Study of CdTe ECALE Bilayers on Gold. J. Phys. Chem. B., 102, 4897.
- Henglein, A. **1989**. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. Chem. Rev., 89, 1861.
- Hens, Z., Kooij, E. S., Allan, G., Grandidier, B., Vanmaekelbergh, D. **2005**. Electrodeposited nanocrystalline PbSe quantum wells: synthesis, electrical and optical properties. Nanotechnology, 16, 339.
- Huang, B. M., Lister, T. E., Stickney, J. L. **1997**. Se adlattices formed on Au(100), studies by LEED, AES, STM and electrochemistry. Surface Science, 392, 27.
- Ishiyama, T., Tanaka, T. **1996**. Cathodic Stripping Voltammetry of Selenium(IV) at a Silver Disk Electrode. Anal. Chem., 68, 3789.
- Ivanou, D. K., Streltsov, E. A., Fedotov, A. K., Mazanik, A. V. **2005**. Electrochemical deposition of nanocrystalline PbSe layers onto p-Si(100) wafers. Thin Solid Films, 487, 49.
- Ivanou, D. K., Streltsov, E. A., Fedotov, A. K., Mazanik, A. V., Fink, D., Petrov, A. **2005**. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si(100) wafers into nanopores in SiO₂/Si(100) structure. Thin Solid Films, 490, 154.
- Jiang, P., Liu, Z. F., Cai, S. M. **2002**. Growing Monodispersed PbS Nanoparticles on Self-Assembled Monolayers of 11-Mercaptoundecanoic Acid on Au(111) Substrate. Langmuir, 18, 4495.
- Kanninen, T., Lindroos, S., Ihanus, J., Leskela, M. **1996**. Growth of lead selenide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique. Journal of Materials Chemistry, 6(6), 983.
- Kazacos, M. S., Miller, B. **1980**. Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition. J. Electrochem. Soc., 127, 869.

- Kolb, D. M. **1978**. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Gerischer, H., Tobias, C. W., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 11, 125.
- Kothiyal, G. P., Ghosh, B. **1990**. On conductivity in lead chalcogenides. *Prog. Cryst. Growth Characth.* 20,313
- Lay, M. D., Varazo, K., Stickney, J. L. **2003**. Formation of Sulfur Atomic Layers on Gold from Aqueous Solutions of Sulfide and Thiosulfate: Studies Using EC-STM, UHV-EC, and TLEC. *Langmuir*, 19, 8416.
- Lister, T. E., Huang, B. M., Herrick II, R. D., Stickney, J. L. **1995**. Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(100). *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 13, 1268.
- Lister, T. E., Stickney, J. L. **1996**. Atomic Level Studies of Selenium Electrodeposition on Gold(111) and Gold(110). *J. Phys. Chem.*, 100, 19568.
- Lister, T. E., Stickney, J. L. **1996**. Formation of the first monolayer of CdSe on Au(111) by electrochemical ALE. *Appl. Surf. Sci.* 107, 153
- Lorenz, W. J., Staikov, G. **1995**. 2 D and 3 D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization-an atomistic view by in situ STM. *Surface Sci.*, 335, 32.
- Maestre, M. S., Amaro, R. R., Munoz, E., Ruiz, J. J., Camacho, L. **1994**. Use of cyclic voltammetry for studying two-dimensional phase transitions: Behaviour at low scan rates. *J. Electroanal. Chem.*, 373, 31.
- Maki, A. H., Geske, D. H. **1960**. Electron-spin resonance of electrochemically generated free radicals-isomeric dinitrobenzene mononegative ions. *J. Chem. Phys.*, 33, 825.
- Malachuk, P. A. **1969**. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal. Chem.*, 41, 1493.
- Markovic, N., Ross, P. N. **1993**. Effect of anions on the underpotential deposition of Cu on Pt(111) and Pt(100) surfaces. *Langmuir*, 9, 580.
- Mathe, M. K., Cox, S. M., Flowers, B. H. Jr. Vaidyanathan, R., Pham, L., Long Pham, Srisook, N., Happek, U., Stickney, J. L. **2004**. Deposition of CdSe by EC-ALE. *Journal of Crystal Growth* 271, 55.
- Martin, H., Vericat, C., Andreassen, G., Creus, A. H., Vela, M. E., Salvarezza, R. C. **2001**. The Kinetics of the (root 3x root 3)R30° Sulfur Lattice Stripping from Au(111): Competitive Desorption-Hole Nucleation and Growth Model. *Langmuir*, 17, 2334.
- Michaelis, R., Zei, M. S., Zhai, R. S. **1992**. The effect of halides on the structure of copper underpotential-deposited onto Pt(111): a low-energy electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Electroanal. Chem.*, 339, 299.
- Molin, A. N., Dikumar, A. I. **1995**. Electrochemical deposition of PbSe thin films from aqueous solutions. *Thin Solid Films*, 265, 3.
- Moller, F. A., Magnussen, O. M., Behm, R. J. **1995**. In-situ STM studies of Cu underpotential deposition on Au(100) in the presence of sulfate and chloride anions. *Phys. Rev. B*, 51, 2484.
- Nanda, K. K., Sahu, S. N. **2000**. One-dimensional quantum confinement in electrodeposited PbS nanocrystalline semiconductors. *Advanced Materials*, 13, 280.
- Nicic, I., Liang, J., Cammarata, V., Alanyalıoğlu, M., Demir, Ü., Shannon, C. **2002**. Underpotential Deposition of Te Monolayers on Au Surfaces from Perchloric

- Acid Solution Studied by Chronocoulometry and EQCM. *J. Phys. Chem. B.*, 106, 12247.
- Murphy, J. E., Beard, M. C., Norman, A. G., Ahrenkiel, S. P., Johnson, J. C., Yu, P., Micic, O. I., Ellingson, R. J., Nozik, A. J. **2006**. PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation. *J. Am. Chem. Soc.*, in press
- Obretenov, W., Schmidt, U., Lorenz, W. J., Staikov, G., Budevski, E., Carnal, D., Muller, U., Siegenthaler, H., Schmidt, E., **1993**. Underpotential deposition and electrocrystallization of metals-An atomic view by scanning tunneling microscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 692.
- Öznülür, T., Erdoğan, İ., Şişman, İ., Demir, Ü. **2005**. Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE Method. *Chem. Mater.*, 17, 935.
- Parvathy, N.N., Pajonk, G.M., Rao, A. V. **1997**. Synthesis and study of quantum size effect, XRD and IR spectral properties of PbS nanocrystals doped in SiO₂ xerogel matrix. *Journal of Crystal Growth*, 179, 249.
- Paul, R. L., Nicol, M. J., Diggle, W., Saunders, A. P. **1978**. Electrochemical behavior of galena (lead sulfide). 1. Anodic-dissolution. *Electrochim. Acta*, 23, 625.
- Piette, L. H., Adams, R. N., Ludwig, P. **1962**. Electron paramagnetic resonance of aromatic and aliphatic nitro anions in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4212.
- Rand, D. A. J. **1977**. Oxygen reduction on sulfide minerals .3. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 83, 19.
- Rodriguez, J. A., Dvorak, J., Jirsak, T., Liu, G., Hrbek, J., Aray, Y., Gonzalez, C. **2003**. Coverage Effects and the Nature of the Metal-Sulfur Bond in S/Au(111): High-Resolution Photoemission and Density-Functional Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 276.
- Saloniemi, H., Kanninen, T., Ritala, M., Leskela, M. **1998**. Electrodeposition of PbTe thin films. *Thin Solid Films*, 326, 78.
- Saloniemi, H., Kanninen, T., Ritala, M., Leskela, M., Lappalainen, R. **1998**. Electrodeposition of lead selenide thin films. *J. Mater. Chem.*, 8, 651.
- Saloniemi, H., Ritala, M., Leskela, M., Lappalainen, R. **1999**. Cyclic electrodeposition of PbS thin films. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2522.
- Saloniemi, H., Kemell, M., Ritala, M., Leskela, M. **2000**. PbTe electrodeposition studied by combined electrochemical quartz crystal microbalance cyclic voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 482, 139.
- Saloniemi, H., Kemell, M., Ritala, M., Leskela, M. **2001**. Electrochemical quartz crystal microbalance study on cyclic electrodeposition of PbS thin-films. *Thin Solid Films*, 386, 32.
- Scharifker, B., Rugeles, R., Mozata, J. **1984**. Electro-crystallization of copper sulfide (Cu₂S.) on copper. *Electrochim. Acta.*, 29, 261.
- Scharifker, B. Ferreira, Z. **1985**. Electrodeposition of lead sulphide. *Electrochimica Acta*, 30, 667.
- Schmitt-Rink, S., Miller, D. A. B., Chemla, D. S. **1987**. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 35, 8113.
- Service, R. F. **2000**. Atom-scale research gets real. *Science*. 290, 1524.

- Sharon, M., Ramaiah, K. S., Kumar, M., Spallart, M. N., Cleent, C. L. **1997**. Electrodeposition of lead sulfide in acidic medium. *J. Electroanal. Chem.*, 436, 49.
- Sorenson, T. A., Varazo, K., Suggs, D. W., Stickney, J. L. **2001**. Formation of and phase transitions in electrodeposited tellurium atomic layers on Au(111). *Surface Science*, 470, 197.
- Springholz, G., Pinczolit, M., Bauer, G., Kang, H. H., Salamanca-Riba, L. **2001**. Phase diagram of lateral and vertical ordering in self-organized PbSe quantum dot superlattice grown MBE. *Journal of Crystal Growth*, 227-228, 1126.
- Streltsov, E. A., Osipovich, N. P., Ivashkevich, L. S., Lyakhov, A. S., Sviridov, V. V. **1998**. Electrochemical deposition of PbSe films. *Electrochimica Acta*, 43, 869.
- Streltsov, E. A., Osipovich, N. P., Ivashkevich, L. S., Lyakhov, A. S. **1999**. Effect of Cd(II) on electrodeposition of textured PbSe. *Electrochimica Acta*, 44, 2645.
- Stringfellow, G. B., **1982**. Epitaxy. *Rep. Prog. Phys.*, 45, 469.
- Sugimoto, T., Dirige, G. E., Muramatsu, A. **1996**. Synthesis of monodisperse CdS and ZnS particles from concentrated solutions of the EDTA-metal complexes. *J. Coll. Int. Sci.*, 180, 305.
- Switzer, J. A., Kothari, H. M., Bohannan, E. W. **2002**. Thermodynamic to kinetic transition in epitaxial electrodeposition. *J. Phys. Chem. B.*, 106, 4027.
- Takahashi, M., Ohshima, Y., Nagata, K., Furuta, S. **1993**. Electrodeposition of PbS films from acidic solution. *J. Electroanal. Chem.*, 359, 281.
- Thielsch, R., Biihme, T., Reiche, R., Schlafer, D., Bauer, H. D., Böttcher, H. **1998**. Quantum-size effects of PbS nanocrystallites in evaporated composite films. *Nanostructured materials*, 10, 131.
- Toney, M. F., Gordon, J. G., Samant, M. G., Borges, G. L., Melroy, O. R., Yee, D., Sorensen, L. B. **1995**. In situ atomic-structure of underpotentially deposited monolayers of Pb and Tl on Au(111) and Ag(111)-A surface X-ray-scattering study. *J. Phys. Chem.*, 99, 4733.
- Torimoto, T., Takabayashi, S., Mori, H., Kuwabata, S. **2002**. Photoelectrochemical activities of ultrathin lead sulfide films prepared by electrochemical atomic layer epitaxy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 522, 33.
- Vaidyanathan, R., Stickney, J. L., Happek, U. **2004**. Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE). *Electrochimica Acta*, 49, 1321.
- Vericat, C., Andreasen, G., Vela, M. E., Salvarezza, R. C. **2000**. Dynamics of Potential-Dependent Transformations in Sulfur Adlayers on Au(111) Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 302.
- Vericat, C., Vela, M. E., Gagob, J., Salvarezza, R. C. **2004**. Sulfur electroadsorption on Au(111). *Electrochimica Acta*, 49, 3643.
- Vertegel, A. A., Shumsky, M. G., Switzer, J. A. **1999**. Epitaxial electrodeposition of lead sulfide on (100)-oriented single-crystal gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, No.21, 3169.
- Wang, Y., Suna, A., Mahler, W., Kasowski, R. **1987**. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *J. Chem. Phys.*, 87, 7315.

- Wang, J. X., Adzic, R. R., Ocko, B. M. **1994**. X-ray-scattering study of Tl-adlayers on the Au(111) electrode in alkaline-solutions-metal monolayer, OH-coadsorption, and oxide formation. *J. Phys. Chem.* 98, 7182.
- Wierse, D.G., Lohrengel, M.M. Schultze, J. W. **1978**. Electrochemical properties of sulfur adsorbed on gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 92, 121.
- Wise, F. W. **2000**. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. *Acc. Chem. Res.* 33, 773.
- Yee, H. S., Abruna, H. D. **1993**. In situ X-ray studies of the underpotential deposition of copper on platinum(111). *J. Phys. Chem.*, 97, 6278.
- Zhang, J. Z. **1997**. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: Effects of size and surface. *Acc. Chem. Res.*, 30, 423.
- Zhang, W., Zhang, L., Cheng, Y., Hui, Z., Zhang, X., Xie, Y., Qian, Y. **2000**. Synthesis of nanocrystalline lead chalcogenides PbE (E=S, Se, or Te) from alkaline aqueous solutions. *Materials Research Bulletin*, 35, 2009.
- Zhang, J. Z. **2000**. Interfacial charge carrier dynamics of colloidal semiconductor nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 7239.
- Zhang, S., Li, J., Wang, Y., Hu, G. **2004**. Dissolution kinetics of galena in acid NaCl solutions at 25-75 degrees C. *Applied Geochemistry*, 19, 835.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Balıkesir’de doğdu. İlk öğrenimini İstanbul, orta öğrenimini Kıbrıs ve lise öğrenimini Edirne’de tamamladı. 1993 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1997 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Analitik Kimya bilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2001 yılında tamamladı. 2001 yılında doktora eğitimine başladıktan sonra, TÜBİTAK ve NSF’e sunulan proje çalışmasını gerçekleştirmek amacıyla 2002-2003 yılları arasında 10 ay süreyle Auburn Üniversitesi (Alabama, ABD)’de araştırmalar yaptı. 1999 yılından beri Araştırma görevlisi olup, araştırma çalışmaları devam etmektedir.

YAYIN LİSTESİ

1. Alanyalıoğlu, M., Çakal, H., Öztürk, A. E., Demir, Ü. "Electrochemical Studies of the Effects of pH and the Surface Structure of Gold Substrates on the Underpotential Deposition of Sulfur" *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 10588.
2. Nicic, I., Liang, J., Cammarata, V., Alanyalıoğlu, M., Demir, Ü., Shannon, C. "Underpotential Deposition of Te Monolayers on Au Surfaces from Perchloric Acid Solution Studied by Chronocoulometry and EQCM " *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12247.
3. Alanyalıoğlu, M., Demir, Ü., Shannon, C. "Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(111) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite" *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 561, 21.