

CdS, CdSe ve CdTe BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN
AYNI ÇÖZELTİDEN ELEKTROKİMYASAL OLARAK Au(111)
ELEKTRODU ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMESİ ve AFM, STM, XRD ve
UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ ile KARAKTERİZASYONU

İlkay ŞİŞMAN
Doktora tezi
Kimya Anabilim dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2006
Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında **İlkay ŞİŞMAN** tarafından hazırlanan bu çalışma **14.04.2006** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fatih KÖLELİ *İmza :*

Üye : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES *İmza :*

Üye : Prof. Dr. Ümit DEMİR *İmza :*

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER *İmza :*

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU *İmza :*

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**CdS, CdSe ve CdTe BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN AYNI
ÇÖZELTİDEN ELEKTROKİMYASAL OLARAK Au(111) ELEKTRODU
ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMESİ ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS
SPEKTROSKOPİSİ ile KARAKTERİZASYONU**

İlkay ŞİŞMAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2006

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

CdS, CdSe ve CdTe BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN AYNI
ÇÖZELTİDEN ELEKTROKİMYASAL OLARAK Au(111) ELEKTRODU
ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMESİ ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ
ile KARAKTERİZASYONU

İlkay ŞİŞMAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Periyodik cetvelin II-VI grubunda yer alan ve bant aralığı enerjileri sırasıyla 2.40, 1.70 ve 1.50 eV olan CdS, CdSe ve CdTe bileşik yarıiletken ince filmleri, her bir elementin potansiyel altı depozisyonuna uygun sabit bir potansiyelde kodepozisyonuna dayanan yeni bir elektrokimyasal yöntem ile sentezlendi. CdS ince filmleri, CdEDTA²⁻ ve Na₂S içeren asidik çözeltilerden, Au(111) üzerine Cd ve S'ün potansiyel altı depozisyon potansiyellerinde elektrodepozit edildi. XRD, STM ve AFM sonuçlarına göre, pH'sı 4.0 olan çözeltiden kodepozisyonu yapılan CdS ince filmlerinin (110) yöneliminde ve hegzagonal yapıda olduğu görülürken, pH'sı 5.0-7.0 olan çözeltilerden elde edilen CdS ince filmlerinin ise (111) yöneliminde ve kübik yapıda olduğu tespit edildi. CdSe ince filmlerinin depozisyonu, Cd'un potansiyel altı depozisyon potansiyeli ile yığın selenyumun indirgenerek yüzeyden uzaklaştığı ve geriye tek atomik tabaka selenyumun kaldığı potansiyelde gerçekleştirildi. CdTe ince filmleri ise asidik çözeltilerden Au(111) üzerine, her iki elementin potansiyel altı depozisyon potansiyelinde elektrodepozit edildi. CdSe ve CdTe ince filmlerinin morfolojik olarak karakterizasyonu STM ve XRD ile yapıldı. XRD sonuçlarına göre CdSe ve CdTe ince filmleri kübik yapıdadır. UV-VIS spektroskopisi sonuçları, bu metotla kuantum alan etkisi gösteren CdS, CdSe ve CdTe ince filmlerinin sentezlendiğini gösterdi.

2006, 182 sayfa

Anahtar kelimeler: CdS, CdSe, CdTe, potansiyel altı depozisyon, elektrodepozisyon, kodepozisyon, STM, AFM, XRD, kuantum alan etkisi.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

ELECTROCHEMICAL GROWTH of CdS, CdSe and CdTe COMPOUND
SEMICONDUCTOR THIN FILMS on Au(111) ELECTRODE from SINGLE
DEPOSITION BATH and CHARACTERIZATION by AFM, STM, XRD and UV-VIS
SPECTROSCOPY

İlkay ŞİŞMAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

CdS, CdSe and CdTe are II-VI compound semiconductor materials with a direct band gap of 2.4, 1.7 and 1.5 eV were synthesised by a new electrochemical process based on the co-deposition at a constant potential, which is determined from the upd potentials of each elements. CdS thin films were electrodeposited on Au(111) electrodes from an weakly acidic (pH between 4.0 and 7.0) aqueous solutions of CdEDTA²⁻ and Na₂S at the upd of Cd and S, which promotes atom by atom growth of a compound semiconductor. XRD, STM and AFM analyses show that the co-deposited CdS thin films in solutions of pH 4.0 and in solutions of pH between 5.0 and 7.0 have a highly preferential orientation along hexagonal (110) and cubic (111) directions, respectively. CdSe thin films were co-deposited from acidic solutions of CdSO₄ and SeO₂ at the upd of Cd and a potential where the bulk Se reduced from the surface, leaving the Se atomic layer. CdTe films were electrodeposited at room temperature on Au(111) electrodes from acidic solutions at the upd Cd and Te. STM and XRD techniques were used for characterization of CdSe and CdTe thin films. X-ray diffraction analyses show that the CdSe and CdTe thin films have a preferential orientation along cubic (111) directions. UV-VIS. spectroscopy measurements indicate that CdS, CdSe and CdTe thin films, electrosynthesised by this method, exhibit a quantum confinement effect.

2006, 182 pages

Keywords: CdS, CdSe, CdTe, underpotential deposition, electrodeposition, co-deposition, STM, AFM, XRD, quantum confinement effect.

TEŞEKKÜR

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

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

XRD ölçümlerinde, yardımlarını esirgemeyen Makine Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU ve Sayın Arş. Gör. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e,

Çalışmalarında, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Kimya Bölümü Başkan Yrd. Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e,

Başta Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ, Sayın Arş. Gör. Murat ALANYALIOĞLU, Sayın Arş. Gör. Tuba ÖZNÜLÜER, Sayın Arş. Gör. İbrahim ERDOĞAN, Sayın Faysal SELİMOĞLU ve Sayın Arş. Gör. Faruk PAK olmak üzere Analitik kimya araştırma grubunda çalışmış yada çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma ve Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN ve Sayın Arş. Gör. Dr. Latif KELEBEKLİ başta olmak üzere Kimya bölümündeki tüm saygıdeğer hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Biyoloji bölümü öğretim elemanlarından, kardeşim Arş. Gör. Turgay ŞİŞMAN'a,

Desteklerini esirgemeyen, anneme, babama, eşime ve çocuklarım Zahid, Ömer ve Zeynep'e,

Teşekkürü bir borç bilirim.

İlkay ŞİŞMAN

Nisan, 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM	84
3.1. Materyaller.....	84
3.1.1. Elektrokimyasal İşlemlerde Kullanılan Materyaller.....	84
3.1.1.a. Elektrokimyasal Hücre.....	84
3.1.1.b. Elektrotlar.....	89
3.1.1.c. Çözücüler.....	95
3.1.1.d. Çözeltiler.....	96
3.1.1.e. Potansiyostat.....	96
3.1.2. Spektroelektrokimyasal İncelemelerde Kullanılan Materyaller	98
3.2. Yöntemler	99
3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	99
3.2.1.1. Voltametri.....	99
3.2.1.1.a. Voltametride Uyarma Sinyalleri.....	100
3.2.1.1.b. Akım-Potansiyel Eğrileri (Voltamogramlar).....	101
3.2.1.1.c. Dönüşümlü Voltametri.....	101
3.2.1.2. Elektroliz.....	104
3.2.2. Absorpsiyona Dayanan Yöntemler.....	105
3.2.2.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible).....	105
3.2.2.2. Yakın İnfrared Bölge Spektroskopisi (NIR)	106
3.2.3. Yüzey analiz Yöntemleri.....	106
3.2.3.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM).....	107
3.2.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	109

3.2.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	111
3.2.4. Elementel Analiz.....	116
3.2.4.1. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS).....	116
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	118
4.1. CdS Elektrodpozisyon Çalışmaları.....	118
4.1.1. Dönüşümlü Voltametri ile CdS Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	119
4.1.2. Farklı pH'larda Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen CdS'ün STM ve AFM ile Morfolojisinin Belirlenmesi.....	127
4.1.3. CdS'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi.....	135
4.1.4. CdS'ün Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	139
4.1.5. CdS'ün Enerji dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) ile Analizi.....	143
4.2. CdSe Elektrodpozisyon Çalışmaları.....	144
4.2.1. Dönüşümlü Voltametri ile CdSe Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	147
4.2.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen CdS'ün STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi.....	149
4.2.3. CdSe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi.....	150
4.2.4. CdSe'ün Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	152
4.3. CdTe Elektrodpozisyon Çalışmaları.....	154
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri ile CdTe Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	158
4.3.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen CdTe'ün STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi.....	161
4.3.3. CdTe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi.....	163
4.3.4. CdTe'ün Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	164
5. SONUÇ.....	167
KAYNAKLAR.....	174
ÖZGEÇMİŞ.....	182

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzey alanı
A	Çekirdekleşme hız sabiti
A	Etkin kütleyle ilişkili bir sabit
$\text{\AA}$	Angstrom
a_B	Bohr uyarma yarıçapı
a^*_{Mads}	Denge şartları altındaki atomların yüzey aktivitesi
a_{Mads}	Adsorplanmış atomların yüzey aktivitesi
C	İletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit
C	Konsantrasyon
c	Işık hızı
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektronun yükü
E_{bin}	Bağlanma enerjisi
E_e	Dengedeki elektrot potansiyeli
E_g	Bant aralığı enerjisi
E_g^*	Değişen bant aralığı enerjisi
E_p	Pik potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
h	Planck sabiti
I_p	Pik akımı
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pc}	Katodik pik akımı
I_t	Tünelleme akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
k_{NT}	Çekirdek oluşum hız sabiti
M	Atom veya molekül ağırlığı
M/ρ	Molekül ağırlığı/tabaka yoğunluğu

m_e	Elektronun kütlesi
m_h	Boşluğun kütlesi
μ	Mikron
n	Elektron sayısı
nm	nanometre
$N_{(t)}$	t anında oluşan çekirdek sayısı
N_0	Deneysel olarak belirlenen aktif bölge sayısı
Q	Yük
r_c	Kritik yarıçap
t	Zaman
t	Film kalınlığı
t_m	Maksimum zaman
V	Potansiyel fark
$\bar{V}$	Molar hacim
ν	Frekans
ν	Tarama hızı
Ψ_{M-S}	Depozit-substrat arası çekim kuvveti
Ψ_{M-M}	Depozit-depozit arası çekim kuvveti
η	Aşırı potansiyel
ΔG_c	Homojen çekirdek için aktivasyon enerjisi
ΔG_{net}	Toplam serbest enerji
$\Delta G_{yığın}$	Yığın halinde adsorplanmış atomların serbest enerjisi
$\Delta G_{yüzey}$	Yüzey atomlarının serbest enerjisi
ΔG_v	Faz oluşumundaki birim hacim başına serbest enerji değişimi
ΔE	Potansiyel altı
ΔV	Aşırı potansiyeldeki değişim
ρ	Yoğunluk
α	Absorpsiyon katsayısı
ϵ	Dielektrik sabiti
λ	Dalga boyu
γ	Molar yüzey serbest enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. (a) İletken, (b) yalıtkan ve (c) yarıiletkenlerde enerji-düzey bant diyagramları.....	2
Şekil 1.2. Yarıiletken tipleri.....	3
Şekil 1.3. n-tipi yarıiletken (As doplanmış Si).....	4
Şekil 1.4. p-tipi yarıiletken (Ga doplanmış Si).....	4
Şekil 1.5. (a) Bir yarıiletken diyot ve (b) sembol ile gösterimi.....	5
Şekil 1.6. (a) Bir GaAs LED'i (b) GaN'den yapılmış bir FET	7
Şekil 1.7. Boyutlarına bağlı olarak yarıiletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine karşı grafikleri.....	11
Şekil 1.8. Bir substrat üzerinde, bir metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları.....	15
Şekil 1.9. ΔG_c 'nin logaritmasının $1/\eta^2$ 'nin logaritmasına karşı grafiği.....	18
Şekil 1.10. Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram (akım-potansiyel grafiği) ve substrat atomları üzerindeki tek (upd) tabakası.....	19
Şekil 1.11. a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi) b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) c) Frank-van der Merve (tabaka-tabaka büyüme) (Lorenz <i>et. al.</i> 1995).....	21
Şekil 1.12. Genişleyen çekirdeğin (disk) kenarlarına atomların katılımı.....	24
Şekil 1.13. Au(111) substratı üzerinde ECALE yöntemiyle oluşturulan CdS bileşik yarıiletkeninin şematik gösterimi.....	26
Şekil 1.14. CdS 'ün upd bölgesinde kodepozisyon yöntemiyle sentezi.....	27
Şekil 2.1. Elektrodpozisyonu yapılan temel inorganik yarıiletkenler (Lincot 2005).....	32
Şekil 2.2. 1 mM Na ₂ S, 0.1 M NaOOCCH ₃ ve 0.01 M KOH içerisindeki Au(111) üzerinde a) hem tek hem de çoklu S tabakaları ve b) sadece tek S tabakasını gösteren dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı: 100 mV s ⁻¹) (Demir and Shannon 1994).....	36
Şekil 2.3. a) 1 mM CdSO ₄ , 1 mM KOH ve 2 mM CH ₃ CO ₂ H içeren çözeltideki S/Au(111) elektrotunun dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 100 mV s ⁻¹). b) CdS/Au(111) yüzey modeli	

(Demir and Shannon1994).....	36
Şekil 2.4. a) 1 M H ₂ SO ₄ içerisindeki Au elektrotun, b) 0.5 M NaClO ₄ içerisindeki Au elektrotun, c) 11 mM Na ₂ S ve 0.5 M NaClO ₄ içerisindeki Au elektrotun, d) sülfüre maruz bırakılıp sonra 0.5 M NaClO ₄ içersine alınan Au elektrotun ve e) sülfüre maruz bırakıldıktan sonra sülfürik asit içersine alınan Au elektrotun dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 5 mV s ⁻¹) (Colletti <i>et. al.</i> 1994).....	38
Şekil 2.5. a) Au elektrot üzerinde 10 mM CdSO ₄ 'ın ve b) S'ün UPD'si ile kaplı Au elektrot üzerindeki 10 mM CdSO ₄ 'ın dönüşümlü voltamogramları (Colletti <i>et. al.</i> 1994).....	39
Şekil 2.6. Üç aşamalı CdS nanokristal sentezinin şematik gösterimi (Anderson <i>et.al.</i> 1997).....	40
Şekil 2.7. Porlu CdS filminin SEM fotoğrafı ve XRD'si (Jiang <i>et. al.</i> 2001).....	44
Şekil 2.8. Film kalınlığına karşılık değişen bant aralığı değerleri (Gichuhi <i>et.al.</i> 2002).....	44
Şekil 2.9. Sadece 0.001 M Na ₂ S ve 0.1 M EDTA içeren çözeltiden Au elektrot üzerinde alınmış voltamogram ile (soldaki) sadece 0.05 M Pb ²⁺ ve 0.1 M EDTA içeren çözeltiden Au elektrot üzerinde alınmış voltamogramın (sağdaki) aynı eksen üzerinde gösterimi (Öznülüer <i>et.al.</i> 2005).....	45
Şekil 2.10. CdSe depozisyon akış şeması (Kressin <i>et.al.</i> 1991).....	49
Şekil 2.11. a) Au üzerinde Se çözeltisinin dönüşümlü voltametrisi, b) Au üzerinde Cd çözeltisinin dönüşümlü voltametrisi ve c) Se/Au üzerinde Cd çözeltisinin voltametrisi (tarama hızları 5 mV/s'dir) (Lister and Stickney 1996).....	52
Şekil 2.12. 25 °C'de 0.1 M (NH ₄) ₂ SeSO ₃ , 2.15 M (NH ₄) ₂ SO ₃ ve 4.5 M NH ₃ içeren çözeltinin Au üzerindeki potansiyometrik polarizasyon eğrisi (5 mV/s) (Kutzmutz <i>et.al.</i> 2001).....	57
Şekil 2.13. 1 mM SeO ₂ ve 0.100 M HClO ₄ içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir)	

(Alanyalioglu <i>et.al.</i> 2004).....	61
Şekil 2.14. 3 ile 24 Cd tabakasının oksidatif ve ardışık olarak Se tabakalarının redüktif sıyrılmalarını gösteren doğrusal taramalı voltamogramlar (Loglio <i>et.al.</i> 2005).....	62
Şekil 2.15. Polikristalin Au elektrot üzerinde a) 0.05 M H ₂ SO ₄ 'e ait, b) 0.05 M CdSO ₄ + 0.05 M H ₂ SO ₄ 'e ait ve c) 0.137 mM TeO ₂ + 0.05 M H ₂ SO ₄ 'e ait voltamogramlar ile d) polikristalin Au elektrotun, 0.137 mM TeO ₂ + 0.05 M H ₂ SO ₄ 'e maruz bırakıldıktan sonra 0.05 M H ₂ SO ₄ içerisindeki voltamogramı (tarama hızı = 5 mV/s) (Gregory <i>et.al.</i> 1990).....	69
Şekil 2.16. Au(111) üzerinde 0.4 mM TeO ₂ ve 10 mM H ₂ SO ₄ içeren çözeltiye ait dönüşümlü voltamogram (tarama hızı = 10 mV s ⁻¹) (Hayden and Nandhakumar 1997).....	71
Şekil 2.17. Depozisyon potansiyelinin ve büyüme oranının film kompozisyonuna etkisi (Lepiller <i>et.al.</i> 2000).....	74
Şekil 2.18. pH'sı 2.1 olan, 20 mM H ₂ SO ₄ ve 0.25 mM HTeO ₂ ⁺ içeren çözeltide, Au(111) elektrodunun 5mV/sn. tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (Sorenson <i>et. al.</i> 2001).....	75
Şekil 2.19. Depozisyon (akışkan) hücresi, potansiyostatı, bilgisayarı ve azot gazı tesisatı ile komple bir EC-ALE çalışma sistemi (Flowers <i>et.al.</i> 2002).....	78
Şekil 2.20. EC-ALE'de kullanılan akışkan hücreler (Flowers <i>et.al.</i> 2002).....	80
Şekil 2.21. a) Tellürün pH'ı 2.0 ve b) pH'ı 10.2 olan ortamlardaki dönüşümlü voltamogramları (Flowers <i>et.al.</i> 2002).....	80
Şekil 2.22. CdTe tek tabakalarının kesit modelleri (Varazo <i>et.al.</i> 2002).....	81
Şekil 2.23. Au(111) elektrotu üzerinde 0.25 mM TeO ₂ ve 0.10 M HClO ₄ çözeltisinin UPD bölgesine ait dönüşümlü voltamogram (tarama hızı: 0.100 V/s) (Nicic <i>et.al.</i> 2002).....	82
Şekil 3.1. İki elektrotlu bir elektroliz hücresi.....	85
Şekil 3.2. Standart hidrojen referans elektrot.....	87
Şekil 3.3. a) Çalışmalarımızda kullandığımız kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre	

ve b) hücre standı.....	88
Şekil 3.4. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot	90
Şekil 3.5. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ölçeğindeki görüntüsü.....	93
Şekil 3.6. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi.....	94
Şekil.3.7. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller.....	95
Şekil 3.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	97
Şekil 3.9. Dönüşümlü voltamerede zamana bağlı potansiyel değişimi.....	100
Şekil 3.10. Tipik bir voltamogram gösterimi.....	103
Şekil 3.11. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik görünüşü.....	108
Şekil 3.12. 5.0 M KCN ve 2.0 M NaOH içerisinde elektrokimyasal olarak aşındırılma yoluyla elde edilen bir Pt-Ir (%70-30) tip (Mayer <i>et al.</i> 2001).....	109
Şekil 3.13. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunun şematik görünüşü.....	111
Şekil 3.14. Bir X-ışını tüpü.....	113
Şekil 3.15. a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	115
Şekil 4.1. 50 mM CdSO ₄ ve 0.1 M KCl içeren çözeltideki Au(111) elektrot üzerinde, 100 mV/s tarama hızında alınmış ve Cd'un upd'sini ve sıyrılmasını gösteren dönüşümlü voltamogram.....	120
Şekil 4.2. 50 mM CdSO ₄ ve 0.1 M KCl içeren çözeltideki Au(111) elektrot üzerinde, 100 mV/s tarama hızında alınmış ve Cd'un yığın depozisyonunu ve sıyrılmasını gösteren dönüşümlü voltamogram.....	120
Şekil 4.3. pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na ₂ S. 9H ₂ O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO ₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi.....	121

- Şekil 4.4. pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 0.050 M CdSO₄. 8/3 H₂O içeren çözeltideki Au(111) elektrotu üzerinde, kadmiyumun upd ve yığın depozisyon ve bunların sıyrılmalarını gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı:100 mV/s).....122
- Şekil 4.5. pH'sı 5.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi.....123
- Şekil 4.6. pH'sı 5.0 olan 0.15 M EDTA ve 0.050 M CdSO₄. 8/3 H₂O içeren çözeltideki Au(111) elektrotu üzerinde, kadmiyumun upd ve yığın depozisyon ve bunların sıyrılmalarını gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı:100 mV/s).....124
- Şekil 4.7. pH'sı 6.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi.....125
- Şekil 4.8. pH'sı 7.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi.....126
- Şekil 4.9. Au damlası üzerinde elde edilen Au(111) yüzeyinin (10 nm x 10 nm) boyutlarındaki STM görüntüsü.....128
- Şekil 4.10. pH'sı 4.0 olan CdEDTA²⁻ ve S²⁻ içeren çözeltiden tek kristal Au(111) substrat üzerinde, -440 mV'ta, a) 1 dakika ((1000x1000) nm²), b) 5 dakika ((1000x1000) nm²) ve c) 15 dakika ((2000x2000) nm²) süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan STM görüntüleri.....129

Şekil 4.11. pH'sı 4.0 olan CdEDTA ²⁻ ve S ²⁻ içeren çözeltiden tek kristal Au(111) elektrot üzerinde, -440 mV'ta, a) 30 dakika, b) 50 dakika, c) 2 saat ve d) 3 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler (3000x3000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	130
Şekil 4.12. CdEDTA ²⁻ ve S ²⁻ içeren ve pH'sı 5.0 olan çözeltiden tek kristal Au(111) elektrot üzerinde, -520 mV'ta, a) 1 dakika b) 5 dakika ve c) 10 dakika süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan STM görüntüleri (Bütün görüntüler (2000x2000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	131
Şekil 4.13. pH'sı 5.0 olan CdEDTA ²⁻ ve S ²⁻ içeren çözeltiden tek kristal Au(111) substrat üzerinde, -520 mV'ta, a) 35 dakika, b) 50 dakika, c) 1.5 saat ve d) 3 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler (3000x3000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	132
Şekil 4.14. pH'sı 6.0 olan CdEDTA ²⁻ ve S ²⁻ içeren çözeltiden tek kristal Au(111) substrat üzerinde, -570 mV'ta, a) 30 dakika ve b) 1 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler (3000x3000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	133
Şekil 4.15. pH'sı 7.0 olan CdEDTA ²⁻ ve S ²⁻ içeren çözeltiden tek kristal Au(111) elektrot üzerinde, -615 mV'ta, a) 20 dakika ve b) 1 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler (3000x3000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	133
Şekil 4.16. pH'ı 4.0 olan ortamda, -440 mV'ta (a) 1 saat ve (b) 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumları.....	136
Şekil 4.17. pH'ı 5.0 olan ortamda, -520 mV'ta (a) 1 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumları.....	137
Şekil 4.18. pH'ı 6.0 olan ortamda, -570 mV'ta 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumu.....	138
Şekil 4.19. pH'ı 7.0 olan ortamda, -615 mV'ta 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumu.....	138
Şekil 4.20. pH 5.0 çözeltisinden -540 mV'ta elde edilen CdS ince filmlerinin ITO kaplı cam substrat üzerinde zamana bağlı olarak alınan UV-VIS-NIR	

absorpsiyon spektrumları.....	140
Şekil 4.21. CdS'ün farklı depozisyon süreleri için $(Ah\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.....	141
Şekil 4.22. pH'sı 5.0 olan ortamdan depozit edilen CdS'ün bant aralığının film kalınlığına bağlı olarak değişimi.....	143
Şekil 4.23. pH'sı 5.0 olan ortamdan depozit edilen CdS'e ait EDS spektrumu	143
Şekil 4.24. 1 mM SeO ₂ , 0.100 M H ₂ SO ₄ ve 0.25 M Na ₂ SO ₄ içeren pH'ı 2.5 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir).....	148
Şekil 4.25. pH'sı 2.5 olan ve 0.25 mM SeO ₂ , 100 mM CdSO ₄ , 0.100 M H ₂ SO ₄ ve 0.25 M Na ₂ SO ₄ içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -550 mV'ta a) 1 dakika b) 5 dakika c) 15 dakika ve d) 25 dakika süresince yapılan potansiyel kontrollü elektroliz sonucu oluşan CdSe'a ait STM görüntüleri (Bütün görüntüler (2000x2000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	150
Şekil 4.26. pH'sı 2.5 olan ve 0.25 mM SeO ₂ , 100 mM CdSO ₄ , 0.100 M H ₂ SO ₄ ve 0.25 M Na ₂ SO ₄ içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -550 mV'ta (a) 1 saat, (b) 3 saat ve (c) 5 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdSe'a ait XRD spektrumları.....	151
Şekil 4.27. Farklı sürelerde depozit edilen CdSe'un UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumları.....	153
Şekil 4.28. CdSe'un farklı depozisyon süreleri için değişen bant aralığı değerleri.....	153
Şekil 4.29. CdSe'un bant aralığının film kalınlığına bağlı olarak değişimi.....	154
Şekil 4.30. 0.5 mM TeO ₂ ve 0.100 M HClO ₄ içeren ve pH'ı 2.5 olan çözeltideki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı(Tarama hızı: 0.100 V/s).....	159
Şekil 4.31. 0.5 mM TeO ₂ ve 0.100 M HClO ₄ içeren ve pH'ı 2.5 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun üzerinde tellürün upd ve yığın depozisyonunu gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı 0.100 V/s'dir).....	159
Şekil 4.32. 0.5 mM TeO ₂ , 100 mM CdSO ₄ ve 0.100 M HClO ₄ içeren ve pH'ı 2.5 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun üzerinde tellürün ve kadmiyumun upd depozisyonunu gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı 0.100V/s'dir).....	160

Şekil 4.33. 0.5 mM TeO ₂ , 100 mM CdSO ₄ ve 0.100 M HClO ₄ içeren ve pH'ı 2.5 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir).....	161
Şekil 4.34. pH'sı 2.0 olan ve 0.25 mM TeO ₂ , 100 mM CdSO ₄ , 0.100 M HClO ₄ içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -400 mV'ta a) 1 dakika, b) 15 dakika ve c) 60 dakika süresince yapılan elektrodepozisyon sonucu oluşan CdTe'a ait STM görüntüleri (Bütün görüntüler (2000x2000) nm ² ölçeğinde alınmıştır).....	162
Şekil 4.35. pH'sı 2.0 olan ve 0.5 mM TeO ₂ , 125 mM CdSO ₄ , 0.100 M HClO ₄ içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -400 mV'ta 4 saat süreyle elektrodepozisyon sonucunda elde edilen CdTe'e ait XRD spektrumu.....	163
Şekil 4.36. ITO kaplı cam substrat üzerine zamana bağlı olarak depozit edilen CdTe'ün UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumları.....	164
Şekil 4.37. CdTe'ün farklı depozisyon süreleri için değişen bant aralığı değerleri.....	165
Şekil 4.38. CdTe'ün bant aralığının film kalınlığına bağlı olarak değişimi.....	166

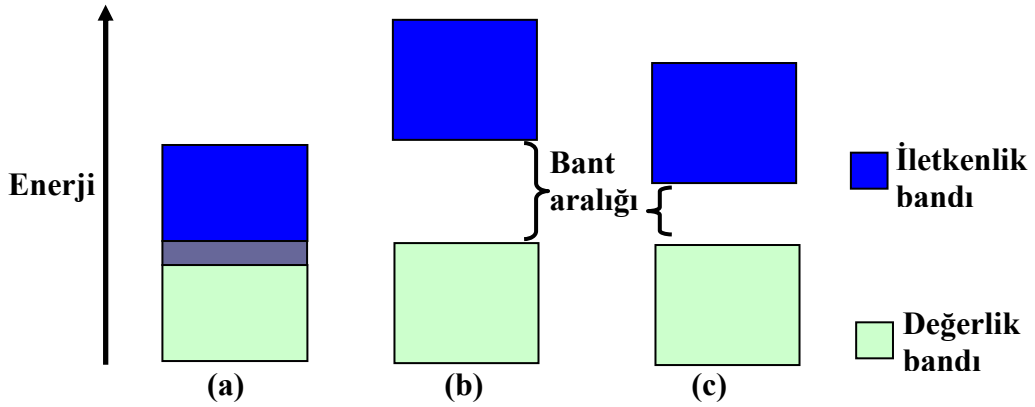
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Polikristalin Au üzerinde Cd ve Te'ün UPD ve sıyrılmalarına ait veriler (Gregory <i>et.al.</i> 1990).....	69
Çizelge 3.1. Şekil 3.5'teki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi	95

GİRİŞ

İletkenliği sıcaklığın ve katkı atomlarının yoğunluğu ile değişebilen maddelere yarıiletken madde denmektedir. Bilindiği üzere maddeler iletkenliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üçe ayrılırlar (şekil 1.1). Metaller, elektrik ve ısı iletkenlikleri çok iyi olduğu için iletken sınıfı teşkil ederler. Isıtılan veya belirli dalga boylarında ışığa maruz bırakılan metaller enerji yayar. Metallere metal özelliklerini veren, metal kristalini oluşturan atomları birbirine bağlayan metalik bağdır. Metallerin değerlik elektronlarının az olması ya da boş orbitallerinin (yörüngelerinin) çok olması, birbiriyle etkileşime giren atom sayısının çok olmasına imkan verir. Böylece her bir atomun değerlik elektronu komşu atomların çevresinde boş yörüngeler bulur ve oralarda dolaşarak bu atomları birbirine bağlar. Diğer bir ifadeyle, metal atomlarını kristal içinde bir arada tutan yöneltmemiş bir çeşit ortaklaşa bağdır. Bu bağa da metalik bağ denmektedir. Metalik bağ oluşumu modern bağ kuramına göre açıklanmaktadır. Buna göre metal atomları birbiriyle etkileştiğinde aynı sayıda düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller (değerlik bandı) ve yüksek enerjili anti bağlayıcı moleküler orbitaller (iletkenlik bandı) oluşur. Elektronlar her ne kadar düşük enerjili orbitale girmeyi tercih etseler de yan yana gelebilen atomlar çok sayıda olacağı için söz konusu bantlar birbirine girer ve kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar (şekil 1.1.a). Böyle bir bant enerji bakımından süreklilik göstereceği için, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronunun çok düşük sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden öbürüne rahatlıkla geçebileceği aşıkardır. Metallerdeki değerlik elektronları bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için elektrik iletkenliğini çok iyi sağlayabilmektedirler. Bir metalin bir ucundan elektronlar gönderildiğinde, giriş noktasındaki elektronların bir kısmı yeni gelen elektronlarla yer değiştirir. Yer değiştiren elektronlar komşu elektronları ileriye iterek yeni konumlar alır ve bu etki metal boyunca iletilerek elektronlar diğer uçtan dışarı atılncaya kadar devam eder. Böylece akım iletilmiş olur. Ancak metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalır. Çünkü artan sıcaklıkla kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlar, aralarından geçmeye çalışan elektronların hareketini engeller. Metallerin aksine ametaller yalıtkanır (şekil 1.1.b). İletken maddelerde örtüşen bantlar yalıtkan maddelerde örtüşmez. Yalıtkan özellik

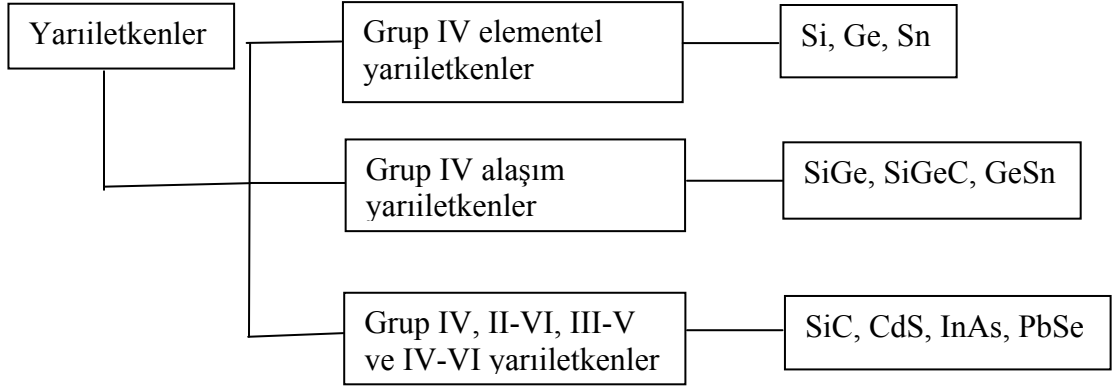
gösteren elementlerde enerji düzeyleri elektronlarla hemen hemen dolu durumdadır. Dolayısıyla, elektronların değerlik bandı içinde serbestçe hareket edebilme imkanı olmadığı gibi, bir üst düzeydeki bant ile bir örtüşme de olamayacağından, iletkenlik bandına geçemezler. Kısaca yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden bir bant aralığı (band gap) ile ayrılmış durumdadır. Yarıiletkenlerde ise değerlik bandı ile iletkenlik arasında yine bir bant aralığı vardır (şekil 1.1.c). Ancak, bu enerji aralığı elektronların ısı enerjisi olarak geçebilecekleri kadardır. Diğer bir deyişle, yarıiletkenlerin çoğu 0 K de yalıtkan gibi davranırken, 298 K de (oda sıcaklığında) iletken gibi davranır. Dolayısıyla metallerin aksine yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artar. Sonuç olarak, uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı boşluklar (hole), değerlik bandında kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini sağlar. İletkenlik bandına geçen elektronlar da iletkenliği sağlarlar.



Şekil 1.1. (a) İletken, (b) yalıtkan ve (c) yarıiletkenlerde enerji-düzye bant diyagramları.

Yarıiletkenlerin özdirençleri (oda sıcaklığında), 10^{-2} ile 10^9 ohm.cm arasındadır. Buna karşın özdirenci 10^{14} ohm.cm den büyük olan maddeler yalıtkan olurlar. Bant aralığı genişliğine göre ise, yaklaşık olarak 0-4 eV arasındaki bant aralığı değerlerine sahip maddeler yarıiletken kabul edilmektedirler. Yarıiletkenler genellikle üç ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır (şekil 1.2). Görüldüğü gibi bu sınıflandırma (organik yarıiletkenler hariç) inorganik elementleri kapsamaktadır. Bazı katkı maddeleri ve örgü bozuklukları bir yarıiletkenin elektrik özelliklerini çok şiddetli etkiler (katkılama ya da doping). Katkılama işlemi sonucuna göre n-tipi ve p-tipi adı verilen iki farklı yarıiletken elde edilebilir. Eğer Si içine, periyodik cetvelin 5. grup elementlerinden As ilave

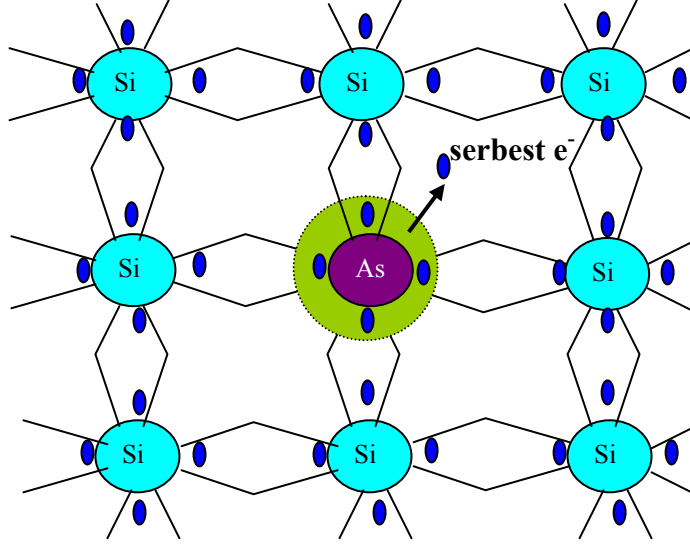
edilirse, her arsenik atomu, bir Si atomu yerini alacak ve 4 elektronuyla kovalent bağ teşkil edecek, ancak 5. valens elektronu serbest kalıp iletkenliği temin edecektir (şekil 1.3). İletkenlik (-) yükü ile temin edildiği için n-tipi yarıiletken ismini alır.



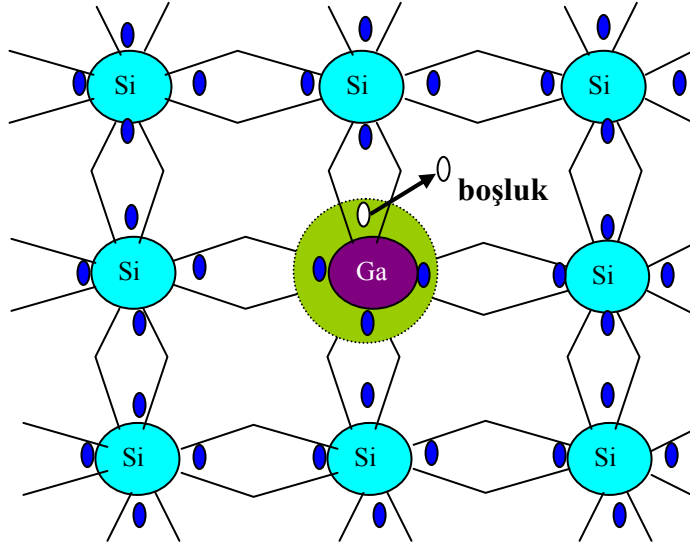
Şekil 1.2. Yarıiletken tipleri.

Eğer Si içine, 3. grup elementlerinden Ga ilave edilirse, her galyum atomu, bir Si atomu yerini alacaktır. Galyumda kovalent bağ için 3 elektron mevcuttur ve komşu atomdan bir elektron kopararak bağ oluşturur. Böylece komşu atomda bir boşluk (hol) oluşacaktır. Bu ise elektron hareketine sebep olur (şekil 1.4). Bu tipe ise p-tipi yarıiletken denmektedir. Yarıiletkenlerin günümüzde birçok kullanım alanı mevcuttur. Bir p-tipi yarıiletken ile n-tipi yarıiletken birleştirilirse bir yarıiletken diyot elde edilmiş olur (şekil 1.5). Bu yapıda ilk anda, n ve p tipi bölgeler içerisindeki serbest elektronlar ve boşluklardan eklem yüzeyine yakın olanlar hareketlenerek birleşmeye başlarlar. Bunların birleşmesi ile iki madde arasındaki eklem yüzeyi çevresinde potansiyel engel adı verilen ve adından da anlaşılacağı gibi akım geçişine engel olan bir set oluşur. Bu durum gerçekleşirken aynı zamanda p tipi maddedeki negatif yükler n tipi maddedeki elektronları kendi bulundukları bölgede eklem bölgesinden dışa doğru iter (aynı tipteki yükler birbirini iterler). Benzer şekilde n tipi maddedeki pozitif yükler de p tipi maddedeki boşlukları kendi bulundukları bölgede yine eklem yüzeyinden dışa doğru iter. Böylece eklem yüzeyinde bir potansiyel seti oluşmuş olur ve boşluklar ile serbest elektronlar dış yüzeylerde toplanır. p ve n maddelerinin dış yüzeylerine birer elektrot bağlanıp da diyot olarak kullanılmaları söz konusu olduğu zaman p bölgesinin ucu (+)

kutup yani anot, n bölgesinin ucu da (-) kutup yani katot olur. İşte elektronik devrelerde yaygın olarak kullanılan diyot elemanının yapısı bu şekilde oluşturulmaktadır. Bir devrede diyotun doğru ve ters polarizasyonu, yani bağlanması

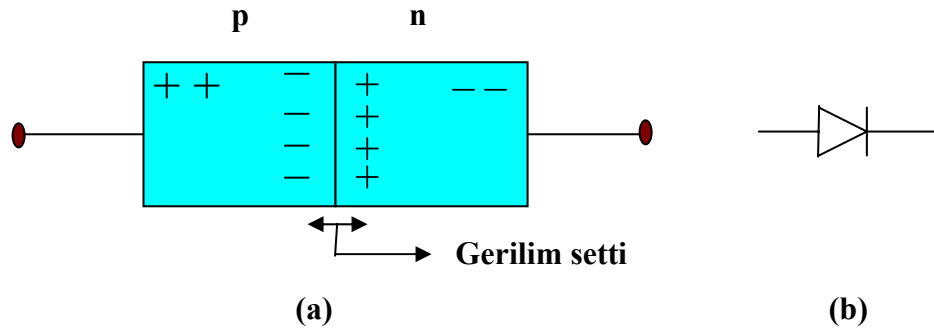


Şekil 1.3. n-tipi yarıiletken (As doplanmış Si).



Şekil 1.4. p-tipi yarıiletken (Ga doplanmış Si).

söz konusu olabilir. Normalde diyot hiçbir gerilim kaynağına veya devreye bağlı değilken yukarıda anlatıldığı gibi oluşan dahili potansiyel engelinden dolayı yalıtkan, yani akım geçirmeyen durumdadır. Eğer diyot doğru polarizasyon ile gerilim kaynağına bağlanırsa yani diyotun + (anot) ucu gerilim kaynağının + ucuna ve diyotun - (katot) ucu da gerilim kaynağının - ucuna bağlanırsa diyot iletme geçer yani üzerinden akım geçirmeye başlar. Bunun tersine diyot ters polarize edilirse yani anoduna gerilim kaynağının - ucu ve katoduna gerilim kaynağının + ucu bağlanırsa diyot ters bağlı olarak yalıtkan olarak kalır ve üzerinden akım geçirmez. Sonuç olarak diyot bir anahtar gibi davranır. Doğru yöndeki bağlantıda akım geçirir ve ters bağlantıda ise kapalı anahtar görevi görür ve akım geçirmez.



Şekil 1.5. (a)Bir yarıiletken diyot ve **(b)** sembol ile gösterimi.

Yukarıda anlatılan diyotlar birinci tip standart diyot olup, daha çok doğrultucu ya da anahtar olarak kullanılırlar. İkinci tip diyot olarak, Zener diyot sayılabilir. Zener diyot standart diyotların ters delinme gerilimi esasıyla çalışır. Regüle devrelerinde çıkış gerilimini sabit tutmak amacıyla kullanılırlar. Üçüncü tip olarak ışık yayan diyotlar sayılabilir (LED, Light Emitting Diode). Işık yayan flamansız yarıiletken (diyot) lambalara LED denir. 2-20 mA gibi çok az bir akımla çalıştıklarından bir çok elektronik devrede kullanılmaktadırlar. Doğru polarizasyon altında ışık yayarlar. Işık, bir yarıiletkende, p tipi madde içine enjekte edilen bir elektronun boşluk ile birleşmesi ya da n tipi madde içine enjekte edilen bir boşluğun elektronla birleşmesi sonucunda, elektronların enerji kaybının ışıma olarak ortaya çıkması ile elde edilir. LED'ler normal koşullarda yaklaşık 100.000 saat boyunca ışık verebilirler. Genellikle elektronik

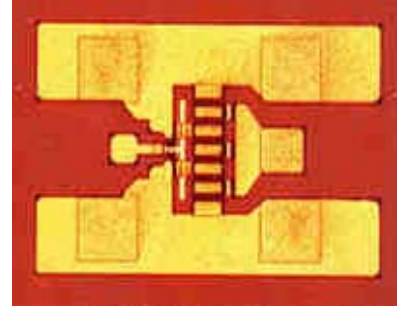
devrelerde ve sayısal sistemlerde gösterge olarak kullanılırlar. Günümüzde genellikle GaAs bileşik yarıiletkeninden yapılmış LED'ler kullanılmaktadır (şekil 1.6.a).

Aslında ticari yarıiletkenlerin üretimi 1940'ların sonlarına doğru Bell Laboratuvarı araştırmacıları tarafından transistörün bulunmasıyla başlamıştır. Bu tarihe kadar radyo ve televizyon alıcılarında kullanılan vakumlu tüplerin yerini böylece transistör almıştır. Bulunmasından sonra, transistörün kullanım alanı gittikçe genişlemiş ve önce radyolar, daha sonra da TV amplifikatörü gibi birçok elektronik asistemde kullanılmaya başlanmıştır. Transistörler günümüz teknolojisinin gelişiminde büyük rol oynayan elektronik elemanlardır. Yarıiletken teknolojisine dayalı tüm elemanlarda transistör yapısı esas alınmaktadır. Günümüzde geliştirilen en hızlı mikroişlemcilerin bile kaç milyon transistörden oluştuğu belirtilerek tanımlanmasına zaman zaman ihtiyaç duyulmaktadır. Diyot yapısını oluşturan p ve n tipi maddeler transistör yapısının da temelini oluşturmaktadır. En basit haliyle p ve n tipi maddeler pnp veya npn sırasıyla birleştirilerek bir transistör oluşturulabilir. Bir transistör üç uçlu bir elemandır ve bu uçlar emiter, beyz ve kollektör olarak adlandırılır. Eğer transistöre gerilim uygulanmaz ise diyot yapısında olduğu gibi p ve n maddelerinin eklem yüzeylerinde gerilim setti oluşmuş olur. Bu gerilim setleri n maddesindeki yani beyz bölgesindeki elektronların p maddelerine yani emiter ve kollektör bölgelerine geçmelerini ve aynı zamanda emiter ve kollektör bölgelerindeki hollerin de beyz bölgesine geçmelerini engeller. Bundan dolayı da transistörler de ilk anda diyotlar gibi yalıtkan durumdadırlar. Transistörü ilettime geçirmek için doğru polarize etmek gerekmektedir. Transistörü ilettime sokabilmek için beyz bölgesine polarizasyon uygulamak yani transistörü tetiklemek gerekecektir. Özetle, tüm bu olaylar sonucunda her iki gerilim settinin de yıkılması ile transistör ilettime geçmiş olacaktır. Sonuç olarak transistör doğru polarize edildiğinde ilettime geçmektedir ve bu olay beyz bölgesine uygulanan sinyal ile sağlanmaktadır. Bu durum aynı zamanda transistörün anahtar olarak kullanıldığının bir göstergesidir. Şimdiye kadar bahsedilen transistör, yapısal olarak bipolar adlandırılan tiptedir. Bir transistör genel olarak anahtarlama elemanı ya da akım yükseltici olarak görev yapmaktadır. Aynı zamanda FET (Field Effect Transistor), yani alan etkili transistörler de bulunmaktadır. FET üzerinden geçen akım, yapısı gereği uygulanan gerilim ile

kontrol edilir. Özetle, transistör ile FET arasında bir karşılaştırma yapılacak olursa, transistörler akım, FET'ler ise gerilim kontrollü devre elemanlarıdır. FET'ler günümüzde, osilatör devrelerinde, televizyonda VHF yükseltgeçlerinde, vericilerde vb. kullanılmaktadırlar (şekil 1.6.b).



(a)



(b)

Şekil 1.6. (a) Bir GaAs LED'i (b) GaN'den yapılmış bir FET

Temelde mantık devreleri olarak adlandırabileceğimiz mantık (logic) devreleri bilgisayarı oluşturan en temel bileşenlerdir. Bilgisayarın içerisinde ana kartı ve diğer kartlar üzerinde yer alan pek çok entegrelerin içerisinde bu sistemler (devreler) yer almaktadır. Mantık sistemler 1 ve 0'lardan oluşan ikilik sayı sistemi ile ifade edilir. Yani bir mantık devresinde sinyal ya vardır ya da yoktur. Bu durum her sayı sisteminde olduğu gibi ikilik sistemde de şu şekilde geçerlidir: ikilik sayı sistemi 0 ve 1 olmak üzere 2 adet sayıdan oluşmaktadır ve elde birimi olarak 2 düşünülmektedir. Bu işlem mantığı bilgisayarın temel yapısını oluşturmaktadır. En temel noktadan bakacak olursak biz bilgisayarı kullanırken çalıştığımız tüm programlar ve işletim sistemleri bilgisayarın fiziksel donanım parçaları ve işlemcisi üzerinde 1'ler ve 0'lardan oluşan bu tip işlemler yaptırmaktadır. Bu işlemlerin gerçekleşmesini sağlayan elemanlara da mantık kapısı (logic gate) adı verilmektedir. Mantık kapısı adı verilen elemanlar, entegre denilen bütünleşik yapıların içerisinde yer almaktadırlar ve her türlü elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yapıları da yarıiletken elemanlardan (diyot ve transistör gibi) oluşmaktadır.

Transistörler ve doğrultucu diyotlar gibi güneş pilleri de, yarıiletken maddelerden yapılırlar. Yarıiletken maddelerin güneş pili olarak kullanılabilmesi için yine n ya da p tipi katkılanmaları gereklidir. Yukarıda da bahsedildiği üzere, p-tipi madde ile n-tipi madde bir araya getirilirse temas bölgesinde bir kavşak ya da eklem bölgesi diyebileceğimiz bir set oluşur. Söz konusu yapının güneş pili olarak çalışması için eklem bölgesinde fotovoltaiik dönüşümün sağlanması gerekir. Yarıiletkenlerin sahip oldukları bant aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman (örneğin güneş enerjisi), enerjisini valens bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece, elektron-boşluk çifti oluşur. Bu olay, PN güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Bu şekilde güneş pili, elektronları n bölgesine, holleri de p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır. Birbirlerinden ayrılan elektron-hol çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Bu süreç, yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Yarıiletken özellik gösteren birçok madde arasında güneş pili yapmak için en elverişli olanlar, Si, GaAs, CdS, CdTe gibi maddelerdir. Özellikle CdTe görünür ışınlarını %90 mertebesinde absorplar. Güneş pillerinin kullanım alanlarının başında aydınlatma ve haberleşme gelmektedir. Örneğin, bir güneş pili yerleşim merkezlerine uzak yerlerdeki GSM vericilerinin ve radyo istasyonlarının enerjilerini karşılamak için ideal çözümdür. Şebeke bağımlılığından, jeneratörlerin bakım ve işletme masraflarından kurtarır.

Günümüzde sensörlerin yapımında da yarıiletkenler karşımıza çıkmaktadır. Gün ışığı– hareket sensörleri, infrared algılayıcı ile ışığa duyarlı direncin uygun elektronik elemanlarla bir araya gelmesinden oluşur. Bu sensörler hareket eden cismi algılayarak, devreyi açıp kapamaya yarayan anahtarlardır. Söz konusu ışığa duyarlı direncin fabrikasyonu için genellikle kullanılan malzemeler, yüzeye gelen ışık ile direnci değişen CdS ve CdSe'dur.

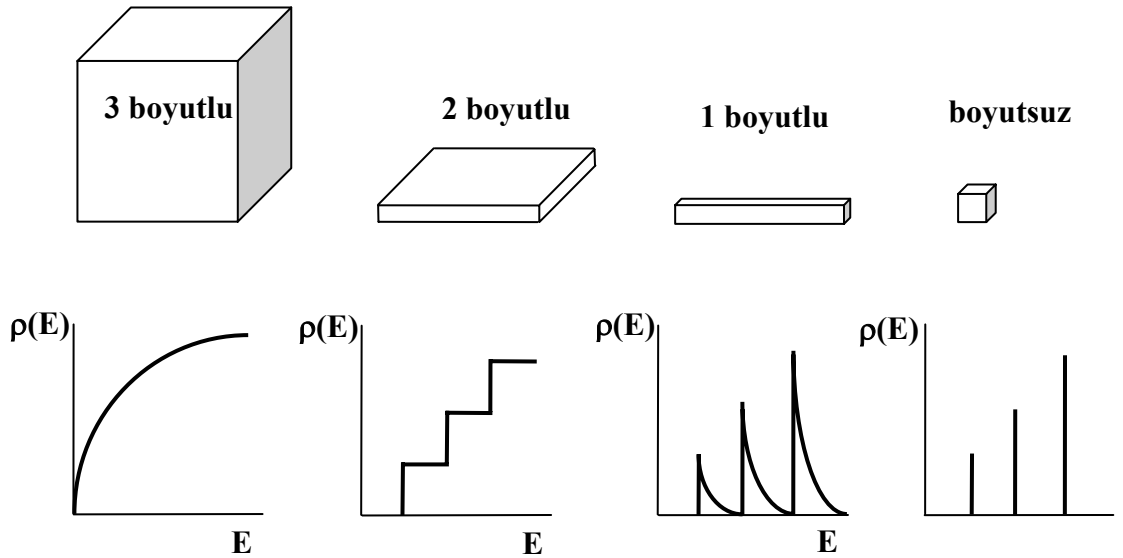
Transistörün bulunmasından günümüze yarıiletken işleme tekniklerindeki gelişmeler, birim alan başına devre eleman yoğunluğunun her iki yılda katlanarak devam

etmektedir. Son on yıldaki gelişmeler genel olarak entegre devre yoğunluğunun, her yılda iki katına çıktığını göstermektedir. Bir zamanlar ölçüler milimetre ve milimetrekare olarak verilirken şimdi mikron ve mikrometre standart ölçü haline gelmiştir. Devrenin boyutları küçüldükçe ve yoğunluk arttıkça, söz konusu alan üzerine yerleştirilen eleman sayısı da büyük ölçüde artmaktadır. Bu da maliyetlerin gittikçe düşmesi, verimin artması anlamına gelmektedir. Nitekim 1970’lerde ortalama 50 elemanlı devreler oluşturulurken, 1980’lerde bu sayı 100 binlere çıkmıştır. Yine 1970’lerde bir “bit”, yani tek parça entegre devre üzerine bir evet veya hayır kararını yüklemenin maliyeti bir peni iken 1980’ler ortalarında bir sent’in binde birinden daha aza düşmüştür. 1990’larda yarıiletken materyaller ihracatında, ABD, Avrupa, Japonya ve G. Kore’nin pazar payları sırasıyla %26.7, %22.5, %17.9 ve %10 civarında gerçekleşmiştir.

Söz konusu bileşik yarıiletkenlerin tek kristal ince filmlerin sentezi günümüzde hem teknolojik hem de bilimsel bakımdan optoelektroniklerdeki ve yüksek verimli güneş pillerindeki birçok uygulamalarından dolayı çok önemlidir (Hull *et.al.* 1991). 2000 yılında Fizik alanında Nobel ödülü kazanan Zhores I. Alferov bunu güzel bir şekilde açıklamaktadır (Alferov 2001): “Şimdi artık modern katı-hal fiziği yarıiletken heteroyapılar olmadan düşünülemez.” Özellikle yukarıda da bahsedildiği üzere periyodik cetvelin II-VI gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu bileşik yarıiletkenler, dedektörler, güneş pilleri ve fotovoltaikler gibi cihazlarda kullanılmaktadır (Ede *et. al.* 2001, Ozaki *et. al.* 1996, Duffy *et. al.* 2000, Peter *et. al.* 1999, Touskova *et. al.* 1997 ve Gamboa *et. al.* 1999). Ancak söz konusu materyallerle ilgili çalışmalar onların daha çok boyutu ile ilgilidir. Çünkü boyutları değiştirilen materyallerin elektronik özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden günümüzde 1 ile 100 nm arasındaki boyutlara sahip inorganik nanomateriyaller (metal, yarıiletken ya da yalıtkan) kimyasal araştırma alanlarının en heyecan vericilerindendir (Murphy 2002). Son yıllarda yapılan çalışmalar ise 10 nm’nin altındaki çaplara sahip oldukça küçük nanopartiküllerin yapımı ve karakterizasyonu üzerinedir (Henglein 1988). Bu çalışmalar günümüzde yeni bir alanın, yani nanoteknolojinin doğmasını sağlamıştır. Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların

anlaşılması, kontrolü ile bu boyutlarda fonksiyonel malzemelerin, araçların, ve sistemlerin geliştirilmesi ve üretimidir. Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı kusurları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi, kimya biliminin de nanoteknolojiye yönelmesini sağlamıştır. Bu teknoloji sayesinde gelecekte nanocihazların minimum boyutu, basit şekli ve yüksek performansı gibi avantajlarından dolayı çok büyük ölçekli entegrasyon sistemlerinde, entegre optik sistemlerinde, otomatik sistemlerde, robotlarda, mikro hava taşıtlarında ve iletişim sistemlerinde kullanılacağı beklenmektedir (Xiang *et. al.* 2004). Söz konusu nanopartiküllerin bant aralıklarının, yığın (bulk) bant aralığı değerlerinden büyük olması başka bir deyişle bant aralığı değerlerinin partikül boyutu azaldıkça artması onların en önemli özelliğidir. Buna göre bir yarıiletkenin elektronik yapısı yani bant aralığı, boyutunun değiştirilmesiyle değiştirilebilir. Boyutun orbitallerin enerjisi üzerine yaptığı bu etki “kutudaki tanecik” modeli ile açıklanmaktadır (Brus 1986). Bu modele göre bir elektron içeren kutu en küçük kutudur ve enerji seviyeleri birbirine göre en uzaklarda yer alır. Şöyle ki bir katının bantları, atomik enerji seviyelerinin merkezi civarındadır ve bantların genişliği en yakın komşusuyla arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlıdır. Moleküler kristallerde en yakın komşu etkileşimi zayıf olduğundan katıdaki bantlar dardır ve sonuçta nanokristal düzeyde, optik ve elektriksel özelliklerde çok büyük değişim beklenmez. Materyalin boyutu arttıkça önce bandın merkezi sonrada sınırları genişler. Buna göre, metallerde Fermi seviye bandın merkezinde ve ilgili enerji seviyesi aralığı oldukça küçük olduğundan çok küçük boyutlarda bile elektriksel ve optik özellikler süreklilik gösterir (Cohen *et. al.* 1987). Yarıiletkenlerde ise Fermi seviye, sınırları düşük enerjili optik ve elektriksel özelliklere sahip bantların arasındadır. Bundan dolayı on binlerce atom büyüklüğüne kadar boyutlardaki yarıiletkenlerde optik uyarılmalar materyalin boyutuna bağlıdır. Boyut küçüldükçe elektronik uyarılmalar yüksek enerjilere kayar ve osilatör direnci çok küçük geçişlere kadar yoğunlaşır. Bu kuantum hapsolme, elektronik hallerin yoğunluğundaki değişimlerin sonucu ortaya çıkar (şekil 1.7) (Alivisatos 1996). Bir kuantum kuyusundaki elektron ve boşluk çiftleri, en düşük kuantum seviyesinde (taban durumu) bulunacaktır. Özetle, elektron-boşluk çiftinin osilatör direnci, klasik kuantum fiziğine göre boyut küçüldükçe artacaktır.

Nanopartiküllerin göstermiş olduğu bu özelliğe kuantum alan etkisi denmektedir. Tanecikler doğal olarak sadece yarı iki boyutlu bir sistem olan kuyu içinde hareket edebileceklerdir. Boyut küçüldükçe söz konusu seviyeler birbirinden ayrılacak ve belirgin hale gelecektir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki optik geçişler ise sadece bu sınırlı enerjilerde meydana gelecektir. Partikül boyutunun en önemli özelliği, kuantum alan etkisi nedeniyle tanecik boyutunun azalmasıyla elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının önemli derecede mavi absorpsiyon dalga boyuna kaymasıdır. Bu elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumlardaki bariz farklılıklar, özellikle partikül boyutunun Bohr yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda göze çarpmaktadır (Alivisatos *et al.* 1988). Şekil 1.7'ye bakılacak olursa, yığın materyalin (3 boyutlu) enerjisinin sürekli olduğu görülürken, boyutları gittikçe küçülen (2, 1 ve 0 boyutlu) materyallerin enerjilerinin ise giderek kesikli hale geldiği (kuantlaştığı) açıkça görülmektedir. Nanopartiküllerin erime noktaları, örneğin CdS'de olduğu gibi, partikül büyüklüğüne bağlıdır ve önemli derecede yığın erime sıcaklığından daha küçüktür (Goldstein *et al.* 1992).



Şekil 1.7. Boyutlarına bağlı olarak yarı iletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine karşı grafikleri

Söz konusu yarıiletken nanokristallerin bir diğer önemli özelliği ise yüzeylerinin hacimlerine göre oldukça büyük olmasıdır. Doğal olarak da optik ve elektriksel özellikleri yüzey atomlarından kaynaklanır. Bu noktada söz konusu materyallerin kararlı olabilmesi için yüzeylerinin pasive edilmesi gereklidir. Bu amaçla değişik teknikler kullanılmaktadır. Nanokristal pasive edildiğinde direkt olarak boyutun etkisi gözlenebilir (Liu *et. al.* 1986).

Sonuç itibariyle nanoyapılar, yığın hallerinden farklı olarak, dalga fonksiyonlu elektronların çok yönlü hareket alanlarını kısıtlayarak onların tek yönlü hareket etmelerini sağlarlar (Jackson *et. al.* 1996). Böylece dalga fonksiyonuna sahip elektronların söndürücü girişim sayısının azaltılması sağlandığından, nano ölçekli cihazlar kısa zaman ve yüksek frekans gibi avantajlara sahip olurlar. Bu da elektronik cihazlarda daha hızlı data transferi ve daha fazla kayıt yoğunluğu sağlar.

Yarıiletken nanokristallerin gelecekte sağlık ile ilgili bilimlerde (biyolojik ortamlardaki floresans araştırmalarında), informasyon ve iletişim teknolojilerinde (ışık saçan diyotlarda (LED), tek elektronlu cihazlarda) ve enerji ile ilgili uygulamalarda (yeni güneş pillerinde) kullanılacağı öngörülmektedir (O'Brien 2002).

Günümüzde süspansiyon halindeki kolloidal yarıiletken nanokristallerin üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur (Henglein 1989 ve Bawendi *et. al.* 1990). Oysa süspanse haldeki nanokristaller, eğer iletken ya da yarıiletken katı yüzeylere immobilize edilmezlerse hiçbir şekilde teknolojik uygulamalarda kullanılamazlar (Hsiao *et. al.* 1997). Bu durum, katı haldeki filmlerin ve nanokristallerin önemini ayrıca ortaya koymaktadır.

İnce filmlerin kalitesi epitaksiyel olup olmamalarına bağlıdır. Epitaksi (Sze 1981), tek kristal substrat üzerine tek kristal filmlerin oluşumudur. O halde epitaksiyel filmler yüksek kalitededir. Görüldüğü gibi epitaksiyel filmler için tek kristal depozitin yanı sıra tek kristal substrat ta gereklidir. Herhangi bir tip materyal, içerisindeki düzenli bir

bölgenin büyüklüğüyle karakterize edilir. Düzenli bölge, atom ya da moleküllerin iyi bir şekilde düzenlendiği ya da tekrarlanabilirliğe sahip oldukları özel bir hacimdir. Amorf materyaller yalnızca birkaç atom ya da molekülün oluşturduğu düzenli yapılar içerir. Daha çok rasgele bir düzenlenmeye sahiptirler. Oysa polikristal materyaller bir çok atomik ya da moleküller boyutlardaki düzenlenmelere sahiptirler. Bu düzenli bölgelerin (tek kristal bölgeler), birbirlerine göre yönelimleri ve büyüklükleri farklıdır. Bu tek kristal bölgeler, taneler (grain) olarak adlandırılır ve tane sınırlarıyla ayrılırlar. Tek kristal materyaller ise, materyalin tamamında yüksek derecede bir düzenlenmeye ya da düzenli geometrik tekrarlanabilirliğe sahiptirler. Polikristal yapılarda olduğu gibi birden fazla farklı kristaller arasındaki sınırlar, materyalin elektriksel karakteristiğini (verimini) azaltma eğilimini gösterdikleri için tek kristal forma sahip materyaller, polikristal materyallerden elektriksel özellik bakımından üstünlük gösterirler. Gerçek kristaller sonsuz büyüklükte olmadıklarından, sonunda bir yüzeyde sonlanırlar. Yarıiletken aygıtlar bir yüzeyde ya da yakınında üretilirler. Bu yüzden yarıiletken film üretiminde kullanılan substratların yüzey özellikleri, aygıtların karakteristiğini etkilerler. Çünkü birçok depozit substratın yönleniminde büyür. Bazen de büyüme kinetiği gereği farklı yönleniminde de büyüyebilirler. Neticede gerek substratın tek kristal olması gerekse uygulanan metodun özelliği gereği filmler tek kristal halde büyürlerse teknolojiye kullanım alanı bulurlar.

Günümüzde bileşik yarıiletken ince filmleri sentezlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD) (Fainer *et. al.* 1996), buhar faz epitaksi (VPE) (Suntola *et. al.* 1990) ve moleküler demet epitaksi (MBE) (Cheon *et. al.* 1997) metotları bu amaçla kullanılan metotlardandır. Bu metotlardan CVD'nin bileşim kontrolünün kolay olması, yüksek büyüme oranı gibi avantajları yanı sıra, 800-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklar gerektirmesi gibi dezavantajı da vardır. MBE tekniğinde, substrat normal olarak 400–800 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında tutulur. Bu sıcaklık aralığı diğer proseslere göre nispeten daha düşük sıcaklıklardır. Yarıiletken ve dopant atomları substrat yüzeyine buharlaştırılır. AlGaAs gibi üçlü bileşik kompleksleri, kristal bileşiminde arzu edilen ani değişikliklerin olduğu GaAs gibi substratlar üzerinde büyütülebilir. Bu yapılar lazer diyotlar gibi optiksel aygıtlarda

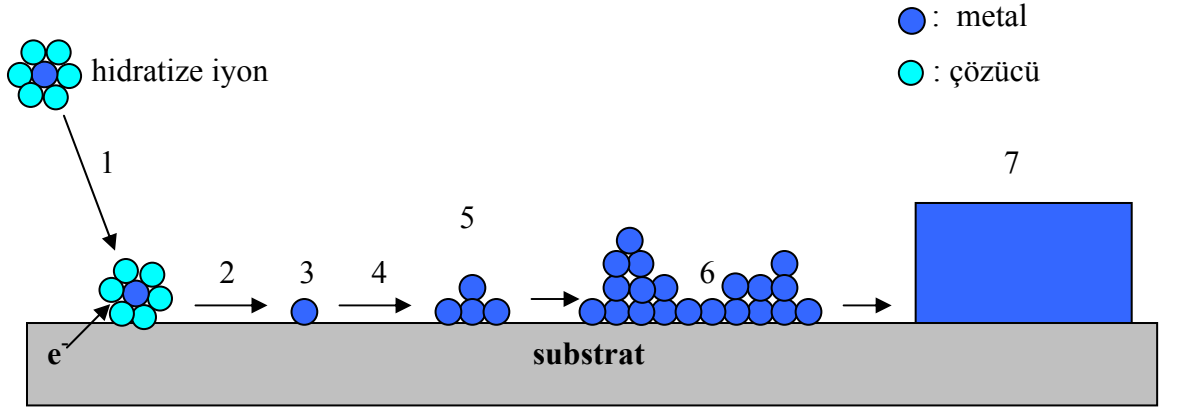
oldukça faydalıdır. MBE ve VPE metotları aslında atomik tabaka epitaksi (ALE) (Suntola 1977) denilen tekniğin uygulamalarıdır. ALE'nin temelinde, bir depozitin her bir tabakasını oluşturmak için yüzey sınırlı reaksiyonların kullanımı yatmaktadır. Böylece her depozisyonda bir atomik tabakadan fazlası depozit edilmeyecek ve sonuçta yapı iki boyutlu tabakalar halinde büyüyecek, yani film epitaksiyel olacaktır. Aynı zamanda bu teknikle çevrim sayısına göre istenilen kalınlıklar da filmler de elde edilmektedir. MBE ve VPE metotlarında epitaksiyel büyüme gerçekleşmesi için, diğer bir deyişle yüzey sınırlı reaksiyonların kontrol edilebilmesi için genellikle depozisyon yüksek sıcaklıklarda ve yüksek vakum altında yavaş yapılır. Ama yüksek sıcaklıklarda yapılan depozisyon esnasında tabakalar arası difüzyon olacağı için oluşan yapıda kusurlar oluşur. Ayrıca proseslerin oldukça karmaşık cihazlar gerektirmesi ve yüksek vakum altında çalıştırılması bu metotların asıl dezavantajlarıdır. Ancak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu metotlara alternatif olarak ince film sentezinde kullanılan elektrokimyasal sentez ya da elektrodepozisyon tekniğinin ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında araba tamponlarında, dekoratif kaplamada ve metal kontaklarında kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. Son zamanlarda ise oldukça büyük ölçekli entegrasyon (ULSI) çiplerinin yüksek kalitede bakır ara bağlantıları Si üzerinde elektrokimyasal olarak yapılmaktadır (Andricacos 1999). Bir elementel depozitin kalitesi depozisyon oranının, yüzey difüzyonunun, değişen akımın ve substrat yapısının bir fonksiyonudur. Bir bileşik ince filmin elektrodepozisyonu ise bunların hepsini gerektirmediği gibi hatta sonuçta oluşan filmler de stokiometrik olmaktadır. İdeal şartlar altında, kütle transfer ve akım oranları ayarlanabilirse birebir stokiometriye sahip bir bileşik elde edilir (Stickney 2001).

Elektrokimyasal sentez yöntemlerindeki birçok önemli elektrot reaksiyonu ya metal depozisyonunda olduğu gibi çözeltideki iyonların indirgenmesinin bir sonucu olarak ya da anodik bir film oluşturmak için elektrotun oksidasyonu ve anyonlarla ardışık reaksiyonu ile katı bir fazın oluşumunu içerir. Bu tür elektrot prosesleri elektrokristalizasyonla açıklanır. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon ise; difüzyonla yüzeye gelen çözelti iyonlarının elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak

katı faz oluşturmastır. Elektrokristalizasyon 7 basamaktan oluşur (şekil 1.8) (Harrison *et. al.* 1977):

1. Elektrot yüzeyine çözeltideki iyonların difüzyonu
2. Elektron transferi
3. Çözücü moleküllerinin kısmen ya da tamamen sıyrılması sonucu atomların yüzeyde adsorplanması
4. Adsorplanan atomların yüzey difüzyonu
5. Tamamen düz bir yüzey üzerinde veya yabancı bir yüzey üzerinde kritik çekirdekleri oluşturmak için adsorplanan atomların kümeleşmesi
6. Çekirdek etrafında adsorplanan atomların birleşmesi
7. Depozitin kristalografik ve morfolojik özelliklerinin gelişimi



Şekil 1.8. Bir substrat üzerinde, bir metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları

Bu prosesin buhar fazdan homojen çekirdeklemeye benzediği göz önüne alınacak olursa; çekirdek ile elektrot arasındaki temas alanı çok küçüktür ve küçük küresel damlacıklar elektrot üzerinde oluşur. Eğer elektrot prosesi genel olarak;



şeklinde ise , dengedeki elektrot potansiyeli E_e , Nernst eşitliği ile verilir:

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

Başka bir deyişle elektrot üzerindeki bir yüzey fazı ve onunla temasta bulunan bir çözelti fazı arasındaki denge, dönüşümlü elektrot potansiyeli (E_e) ile tanımlanabilir. Şayet söz konusu denge potansiyel değerinden büyük bir potansiyel, elektrota uygulanırsa (aşırı potansiyel, η) elektrokristalizasyon olur (Söz konusu potansiyelin uygulandığı depozisyona da aşırı potansiyel depozisyonu (OPD) denmektedir). Yani elektrokristalizasyonu yürütücü kuvvet, elektrot potansiyelinin aşırı potansiyel olarak bilinen denge değerinden sapması ile karşılanır.

$$\eta = E - E_e \quad (1.8)$$

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

$$\frac{a_{\text{Mads}}}{a_{\text{Mads}}^*} = \exp \left[- \frac{nF\eta}{RT} \right] \quad (1.9)$$

Burada a_{Mads} , adsorplanmış atomların yüzey aktivitesi; a_{Mads}^* , denge durumunda yüzey aktivitesini göstermektedir. Buna göre, elektrot yüzeyindeki dairesel çekirdeklerin, toplam serbest enerjisi, ΔG_{net} ;

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta G_{\text{yığın}} + \Delta G_{\text{yüzey}} \quad (1.10)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada, $\Delta G_{\text{yığın}}$ ve $\Delta G_{\text{yüzey}}$ değerleri aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G_{\text{yüzey}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (1.11)$$

$$\Delta G_{\text{yığın}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (1.12)$$

Faz oluşumundaki molar hacim başına serbest enerji değişimi (ΔG_v),

$$\Delta G_v = \frac{nF\eta}{\bar{V}} \quad (1.13)$$

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

$$\Delta G_v = \frac{nF\rho\eta}{M} \quad (1.14)$$

(1.11), (1.12) ve (1.14) ifadeleri, denklem (1.10)'da yerine konulacak olursa, ΔG_{net} için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta G_{\text{net}} = \frac{4\pi r^3 \rho n F \eta}{3M} + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.15)$$

Burada ΔG_{net} , toplam serbest enerji değişimi; M , molekül ağırlığı; γ , molar yüzey serbest enerjisi; ρ , tabaka yoğunluğu; n , elektron sayısını; F , faraday sabitini ve η , aşırı gerilimi gösterir.

Çekirdekler sabit olarak geliyorsa çekirdek yarıçapı, kritik yarıçaptan büyük olmalıdır. Kritik yarıçap r_c 'den daha küçük yarıçapa sahip merkezler bu yüzden kararsızdır. Enerji bariyerinin aşıldığı bir sistemde sıcaklık düzensiz olarak değişiyorsa, çekirdek yarıçapı kritik yarıçaptan büyük olacaktır. Bu yüzden ΔG_c homojen çekirdek için aktivasyon

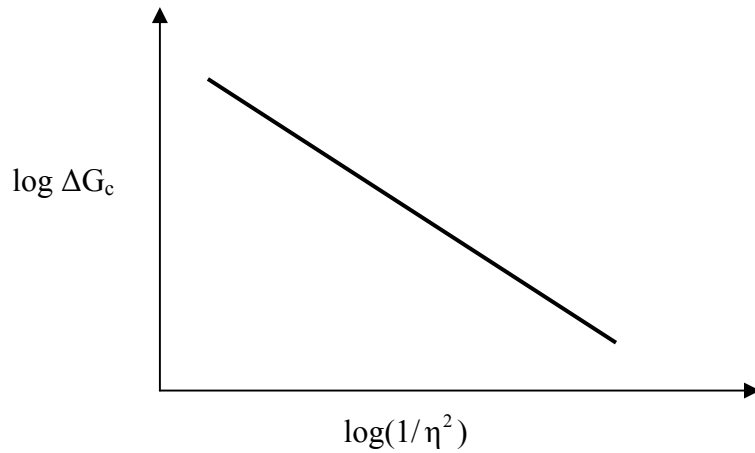
enerjisi olarak düşünülür. Burada kritik yarıçap ve kritik serbest enerji aşırı potansiyele bağlıdır. Denklem (1.15)'in diferansiyeli, serbest enerji eğrilerindeki maksimumlar için gerekli olan ifadeleri verir:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\rho^2 n^2 F^2 \eta^2} \quad (1.16)$$

$$r_c = \frac{-2M\gamma}{nF\eta} \quad (1.17)$$

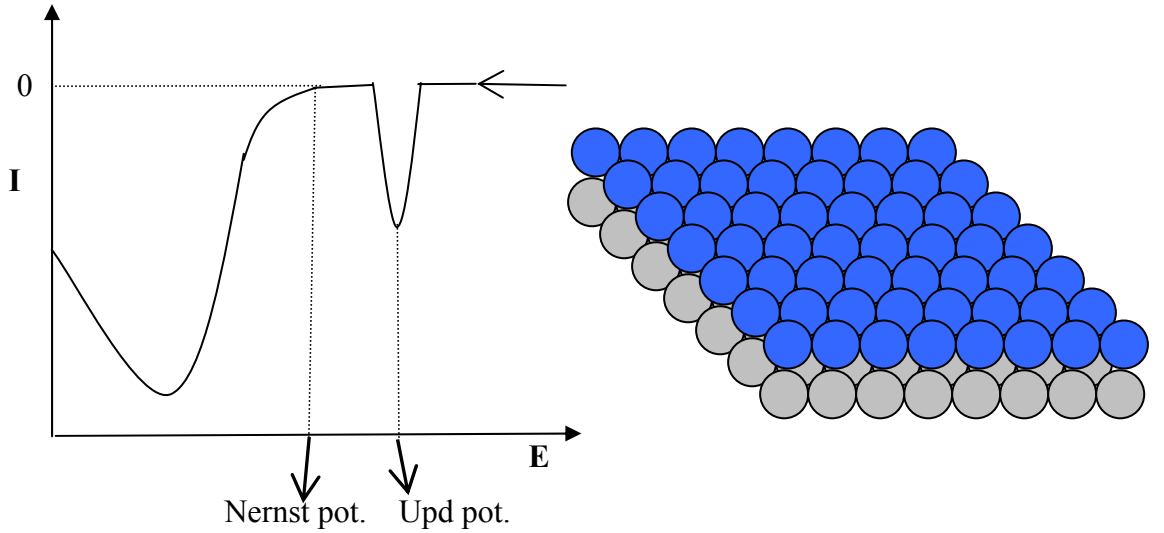
Burada, ΔG_c ve r_c sırasıyla kritik çekirdeğe ait kritik serbest enerji ve kritik yarıçaptır. Çekirdek yarıçapı, çekirdek sabit olarak geliştiğinde, kritik yarıçap (r_c) olarak tanımlanır.

Elektrokimyasal çekirdekleşmenin klasik teorisi, serbest aktivasyon enerjisinin aşırı potansiyelin tersinin kareköküne bağlı olduğunu gösterir (Şekil 1.9). Bu durum bir metal için elektrot (veya Nernst) potansiyelinden daha negatif potansiyellerin uygulanması demektir.



Şekil 1.9. ΔG_c 'nin logaritmasının $1/\eta^2$ 'nin logaritmasına karşı grafiği.

İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı düşünceye göre bir metal için yukarıdakinin aksine Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde de elektrodpozisyon gerçekleşmektedir. Buna göre bir metalin yabancı bir metal substrat üzerinde Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde bir atomik tabakasının depozisyonuna potansiyel altı depozisyon (UPD) (Kolb 1978) denir. Görüldüğü gibi Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyellerde substrat üzerinde depozit olan metal atomları üst üste gelerek üç boyutlu bir yığın (bulk) oluştururken (şekil 1.8), upd potansiyelinde yapılan depozisyon neticesinde uygulanan potansiyel gereği substrat üzerinde metalin sadece tek bir atomik tabakadan ibaret (iki boyutlu) depoziti oluşmaktadır (şekil 1.10). Ancak bu noktada upd'nin bazı ametaller için de geçerli olduğunu (S, Te) ama hala bazı metaller için söz konusu olmadığını söylemek gerekir. Upd yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için, metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Buradan upd'nin adsorpsiyon kontrollü olduğu ortaya çıkmaktadır. Uygulanan potansiyel, bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini engeller. Oysa yığın (üç boyutlu) depozit olan metal atomları difüzyon kontrollü oldukları için üst üste rahatlıkla gelebilirler.



Şekil 1.10 Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram (akım-potansiyel grafiği) ve substrat atomları (●) üzerindeki tek upd tabakası (●).

Görüldüğü gibi herhangi bir metalin elektrokimyasal depozisyonunda sadece uygulanan potansiyele bağlı olarak birbirinden farklı upd ve yığın (opd) yapıları oluşmaktadır. Aslında (genel olarak) metal elektrodepozisyonu iki basamakta gerçekleşir. Yabancı bir substrat (S) üzerinde bir metalin (M) elektrokimyasal depozisyonundaki ilk basamak; çözeltideki metal iyonlarının yüzeyde adsorplanmasıdır. İkinci basamak; çekirdek büyümesi ile metal tek tabakasının gelişimidir. Depozit-substrat kristalografik uyumsuzluğu kadar iki metal atomu arasındaki çekim kuvveti (Ψ_{M-M}) ve substrat ile metal atomu arasındaki çekim kuvveti (Ψ_{M-S}), tabaka oluşumunu ve büyümesini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu konuda farklı çekirdek oluşum ve gelişim mekanizmalarının Volmer-Weber, Stranski-Krastanov, Frank-van der Merwe tarafından açıklandığı bilinmektedir (Lorenz *et. al.* 1995). Buna göre genel olarak metallerin elektrodepozisyonu için yakın denge koşullarında iki sınırlayıcı durum söz konusudur.

1. Volmer-Weber mekanizmasına göre aşırı potansiyel (opd) bölgesinde metal atomları arasındaki çekim kuvveti, metal atomu ile substrat arasındaki çekim kuvvetine göre çok daha büyük ($\Psi_{M-M} \gg \Psi_{M-S}$) olduğundan substrat yüzeyine gelen atomlar yüzeyde değil, adsorplanan atomun üzerinde tabakalaşacak ve sonuçta üç boyutlu ada büyümesi gerçekleşecektir (Şekil 1.11.a). Depozit-substrat uyumsuzluğundan bağımsız ve düşük oranda adsorplanan atom içeren bu ada büyümesindeki aşırı gerilim,

$$\eta = E - E_{M/M}^{Z+} < 0 \quad (1.18)$$

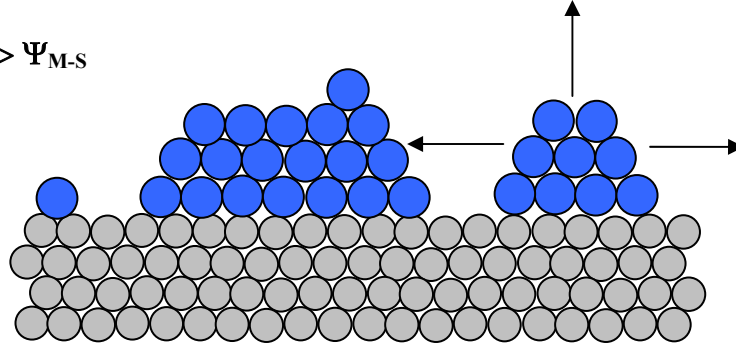
eşitliği ile verilmektedir. Burada E dengedeki elektrot potansiyeli, $E_{M/M}^{Z+}$ ise Nernst denge potansiyelidir. Bu durumda oluşan film substratla mukayese edildiğinde, birim alan başına daha yüksek yüzey enerjisine sahiptir.

2. $\Psi_{M-M} \ll \Psi_{M-S}$ ve $\Psi_{M-M} \leq \Psi_{M-S}$ olması durumunda ise, substrat üzerinde düzenli iki boyutlu (2-D) bir veya birkaç metal tabakasının oluşumu UPD bölgesinde meydana

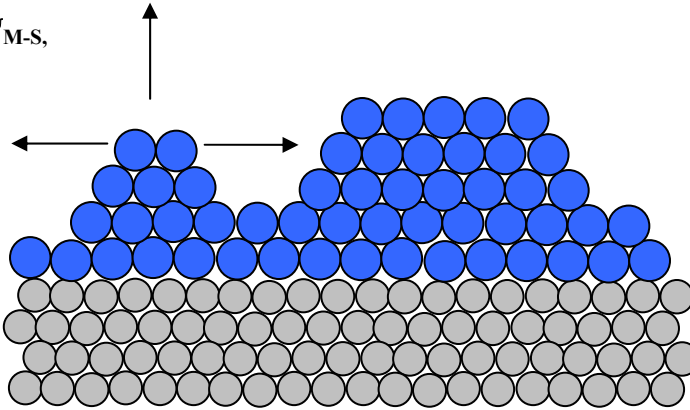
gelir. ΔE 'nin (Nernst denge potansiyelinden daha düşük potansiyel) büyüklüğüne ve örgü uyumsuzluğuna bağlı olarak iki mekanizma söz konusudur.

$$\Delta E = E - E_{M/M^{z+}} > 0 \quad (1.19)$$

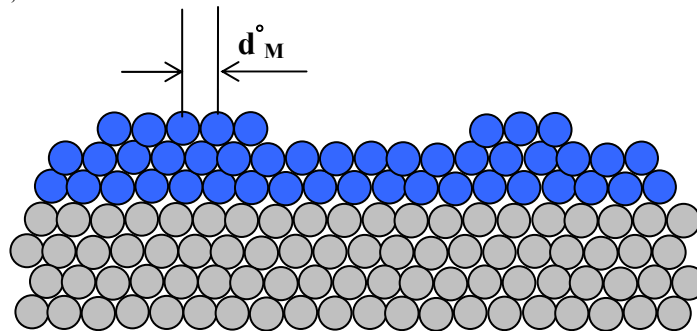
a) $\Psi_{M-M} \gg \Psi_{M-S}$



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



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



Şekil 1.11. a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi) b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) c) Frank-van der Merve (tabaka-tabaka büyüme) (Lorenz *et. al.* 1995).

Stranski-Krastanov mekanizması küçük ΔE ve nispeten yüksek örgü uyumsuzluğuna sahip sistemlerde baskındır ve yüksek yüzey bozukluğu içerir. Yüzey-atom arasındaki çekim kuvveti fazla olduğundan yüzeyde çok sayıda çekirdek oluşur. Bu mekanizmada üç boyutlu (3-D) adalar ya önceden depozit edilen iki boyutlu (2-D) metal tabakalarının üzerinde ya da yapısal dalgalanmalar (değişimler) vasıtasıyla adsorplanmış iki boyutlu faz içerisinde oluşur (Şekil 1.11.b). Büyük ΔE ve küçük uyumsuzluğa sahip sistemlerde Frank-van der Merwe mekanizmasına uygun iyi düzenlenmiş iki boyutlu metal tabakalaşması meydana gelir. Şekil 1.11.c’de görüldüğü gibi, tabaka- tabaka büyümenin sağlandığı bu tür sistemler aynı zamanda düşük yüzey bozukluğu içerir. Görüldüğü gibi opd bölgesindeki depozisyonlarda tek tip mekanizma mevcut iken upd bölgesinde uygulanan potansiyelin büyüklüğüne göre farklı mekanizmalar mevcuttur.

Faz gelişimiyle ilgili prosesler, yüzeydeki merkezlerde atomların birleşmesini içerir. Gerçek bir kristal yüzeyi, bir atomun bağlanabileceği birbirinden farklı merkezlerin zengin bir biçimdeki dizilimine sahiptir. Genelde, tek kristal forma sahip yüzeyler atomik seviyede tamamen düz olup, yapısal kusurları içermezler. Tek formlu kristal yüzeyde atomların farklı bölgelerde adsorplanabileceği ilk kez Stranski tarafından önerilmiştir (Stranski 1928). Stranski teorisine göre, etkin temas yüzeyi sayısına bağlı olarak büyüme safhasının gerçekleşebileceği beş bölge vardır. Etkin temas yüzeyi sayısı en fazla olan bölgeler depozisyon için en favori bölgelerdir. Çünkü aktif bölge olarak adlandırılan bu bölgeler en kararlı yapıya sahiptir.

İyi bir elektrodpozisyon, temas yüzey sayısının yüksek olduğu bölgelerde olur. Adsorpsiyon için tercih edilen bu bölgelere aktif bölgeler denir. En basit yaklaşımla çekirdekleşme ile yüzeyde sabit merkezlerin oluştuğu kabul edilir. Bewick, Fleischmann ve Thirsk (BFT) tarafından önerilen bu teoriye göre başlangıçta oluşan çekirdeklerin toplam miktarı; elektrot potansiyeline ve sabit potansiyelde tercih edilen veya aktif bölgelere (tek atomik çukurlar, köşe bölgeler veya boşluklar vb.) bağlı olduğundan dolayı yüzeyde kararlı çekirdek oluşum oranının düzenli bir kinetik takip etmesi

beklenir (Bewick *et. al.* 1962). Buna bağılı olarak da bu oluşum oranı, yüzeydeki aktif bölgelerin (N_0) bir fonksiyonu olarak izah edilir.

$$N_{(t)} = N_0 \{1 - \exp(-At)\} \quad (1.20)$$

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

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

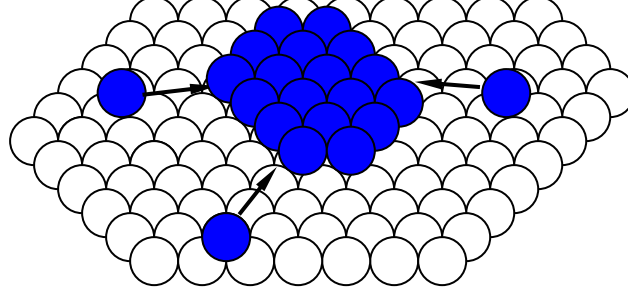
$$N_{(t)} = N_0 \quad (1.21)$$

Diğer taraftan At 'nin küçük değerleri için; $\exp(-At) \approx 1 - At$ ve $1 - \exp(-At) = At$ olacağından, çekirdekleşme bölgelerinin sayısı ($N_{(t)}$):

$$N_{(t)} = N_0 At \quad (1.22)$$

olacaktır. Yukarıda verilen son iki eşitlikte belirtilen bu iki sınırlayıcı durum sırasıyla instantaneous (ani) ve progressive (yavaş yavaş artan) çekirdekleşmeye uygunluk gösterir. Her iki durumda da depozitin büyümesi; bir atom veya bir molekül kalınlığında, disk şeklinde düşünülen büyüme merkezlerinin çekirdekleşmesini içerir. Bu büyüme merkezleri genişler ve tek tabaka depozit oluşturmak için birleşir ve daha sonraki tabakalar yeni oluşan yüzeyde büyüme merkezlerinin yeniden çekirdekleşmesini gerektirir. Sonradan gelen atomlar ve moleküller ise merkezlerin genişleyen kısımlarına katılırlar (şekil 1.12). Elektrokristalizasyon prosesinde hız belirleyici basamak, genişleyen büyüme merkezlerinin (diskler) kenarlarına atom veya moleküllerin katılımı olarak kabul edildiği için söz konusu iki proses önemlidir. Ani çekirdekleşmede çok

sayıda ancak nispeten küçük çekirdekler oluşurken yavaş yavaş artan proseste az sayıda nispeten büyük çekirdekler oluşur.



Şekil 1.12. Genişleyen çekirdeğin (disk) kenarlarına atomların katılımı

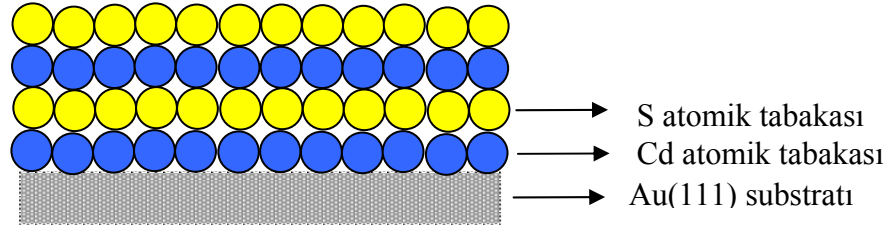
Elektrodepizasyonu en çok çalışılan bileşikler, periyodik cetvelin II-VI gruplarındaki elementlerdir. Söz konusu grup bileşiklerinin elektrodepizasyonunda, çok iyi sonuçlar alınan kodepozisyon (co-deposition) (Gobrecht *et. al.* 1963, Hodes *et. al.* 1976, Panicker *et. al.* 1978 ve Tomkiewicz *et. al.* 1982) tekniği kullanılmaktadır. Kodepozisyonda filmi oluşturan elementleri içeren tek bir çözeltiden aynı anda ve aynı potansiyelde depozisyon yapılır. Günümüzde BP Solar şirketi kodepozisyon tekniği ile CdTe tabanlı fotovoltaikler üretmektedir. Kodepozisyonda metal konsantrasyonuna karşın ametal konsantrasyonu çok düşük tutularak depozisyonun ilk aşamalarında yüzeyde bileşik oluşumu sağlanır. Diğer elektrodepizasyon tekniklerine göre nispeten hızlı ve pratik olan kodepozisyonda en önemli nokta çözelti kompozisyonunun ve depozisyon potansiyelinin kontrolüdür (Lokhande 1987 ve Murase *et. al.* 1999).

Bir diğer elektrokimyasal metot ise çöktürme tekniğidir (Panson 1964). Bu tekniğe göre reaktantlardan biri elektrot yüzeyinde diğeri de çözeltide olmak şartıyla elektrodepizasyon yapılır. Örneğin, sülfür ihtiva eden çözeltiye bir kadmiyum elektrot batırılarak oksidasyon yapılır ve elektrot yüzeyinde CdS çökelekleri oluşturulur (Miller *et. al.* 1978). Elde edilen film yüksek kalitede olmasına rağmen istenilen kalınlığa proses gereği ulaşamamaktadır.

Standart elektrodpozisyon metotları amorf ve polikristal oluşturma eğilimi gösterirler. Polikristal depozitlerin oluşumu için bazı temel nedenler vardır. Bunlar: bir bileşik yarıiletkenin elektrodpozisyonunda çekirdek oluşum ve büyümesi, düzenli substrat yapısının olmayışı, substrat ile depozit arasındaki örgü uyumu ve substrat, çözücü, reaktant ve elektrolit safsızlıklarıdır.

Elektrokimyasal tekniklerden bir diğeri de, Stickney ve grubu tarafından bulunan, elektrokimyasal atomik tabak epitaksi (EC-ALE) olarak bilinen metottur (Gregory and Stickney 1991). MBE ve VPE ile filmler epitaksiyel olarak ALE (atomik tabak epitaksi) metoduna göre büyütölmektedir. ALE'nin temelinde bir depozitin her bir atomik tabakasını oluşturan yüzey sınırlı reaksiyonlar yatmaktadır. Elektrokimya daki yüzey sınırlı reaksiyonlar ise potansiyel altı depozitler (upd) olarak bilinmektedir. Buna göre EC-ALE, ALE'nin elektrokimyasal analogudur. Diğeri bir deyişle, EC-ALE, upd ve ALE'nin bir kombinasyonudur. EC-ALE metoduna göre filmi oluşturan elementlerin atomik tabakaları ardışık olarak kendi çözeltilerinden sırasıyla substrat yüzeyine (oda sıcaklığında ve açık hava basıncı altında) elektrodpozit edilir. Herhangi bir metalin potansiyel altı depozisyonu tek kristal forma sahip bir yüzeyde oluşturulduğu zaman depozit genellikle epitaksiyaldir. Birçok upd tabakası inert bir atmosfer, destekleyici elektrolit veya UHV sistemi içine daldırıldığında kararlıdır. Bütün bu özelliklerinden dolayı EC-ALE'de potansiyel altı depozisyon, elektrokimyasal ortamdan düzenli atomik tabakaları hazırlamak için kullanılır. 30'dan fazla metal çifti üzerinde çalışılan bu olayın aynı zamanda çok yaygın olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda bu yöntem hem depozisyonun atomik seviyede kontrolünün yapılabilmesi hem de oluşturulan film kalınlığının kesin kontrolünün sağlanabilmesi gibi özelliklerden dolayı da diğeri sentez yöntemlerinden ayrılır (Osaka *et. al.* 1995). Tabaka tabaka depozisyonun gerçekleştirildiği EC-ALE yöntemiyle CdS ince filminin oluşumu şekil 1.13'deki gibi şematize edilebilir. Burada CdS tek tabakaları çıplak Au(111) elektrotu üzerinde S atomlarının atomik tek tabakasının depozisyonunu (upd) izleyen (S-Au(111) yüzeyinde) Cd'un upd'si ile sağlanır. Yani Cd'un potansiyel altı elektrodüksiyonu, S'ün potansiyel altı elektrokoksidasyonu ile ardışıktır. Buradaki atomik tek tabakalardan ibaret yapı ilk tabaka olarak adlandırılır. Aynı yöntemle tabaka sayısı giderek artırılarak istenilen kalınlığa sahip ince film halinde bileşik yarıiletken sentezi mümkündür. Bu

metotta, atomik tabakaların sırasıyla depozitlenmesiyle iki boyutlu filmler oluşturulmaktadır. Elde edilen filmlerin tavlama (anneal) işlemine tabi tutulmadan kristallendiği alınan XRD verileriyle de kanıtlanmıştır. Ancak, EC-ALE’de depozisyon işlemi süresince elektrotun farklı iki çözeltiye daldırılması, birinden çıkarılıp diğerine batırılmadan önce elektrotun her seferinde yıkanması işlemi; zaman, potansiyel ve çözelti veya saf su kaybına yol açmaktadır.

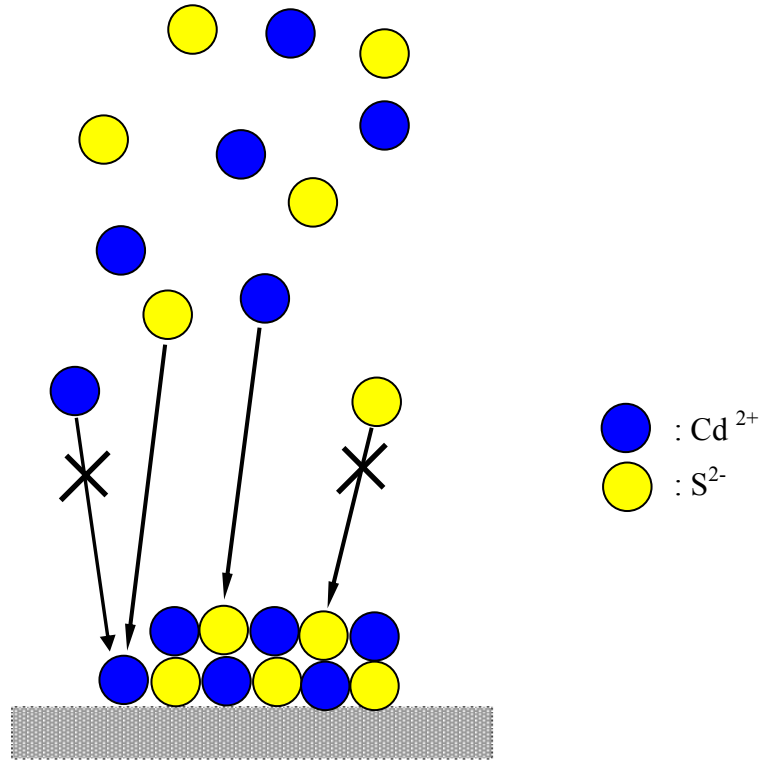


Şekil 1.13. Au(111) substratı üzerinde EC-ALE yöntemiyle oluşturulan CdS bileşik yarıiletkeninin şematik gösterimi

Her ne kadar elektrokimyasal bir yöntem olmamasına rağmen Nicolau tarafından geliştirilen ve EC-ALE’ye çok benzeyen ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) (Nicolau 1985) yöntemine de değinmek gerekir. Bu metotla substrata herhangi bir potansiyel uygulanmadan film bileşimlerinin ayrı çözeltilerine substratın ardışık olarak daldırılıp, bir müddet bekletilmesi ile yüzeyde adsorbe olan iyonların bileşik yarı iletken ince film yapıları sağlanır. Atomik seviyede film kontrolü yapılabilirken kalın filmler elde edilemez. Ayrıca EC-ALE için geçerli olan dezavantajların hepsi SILAR için de mevcuttur.

EC-ALE’ye alternatif olarak filmi oluşturan bileşimlerini içeren çözeltiden, uygun bir upd potansiyelinde elektrodpozisyon yapılırsa bahsedilen dezavantajların hiç biri mümkün olmayacak ve elde edilen filmler de yüksek kalitede olacaktır. Bu düşünce doğrultusunda Demir ve grubu tarafından geliştirilen ve EC-ALE’ye göre hiç potansiyel kaybı olmadan, çok daha kısa sürede ve depozisyon çözeltisini değiştirmeksizin bileşik yarıiletken ince filmler sentezlenmektedir (Öznülür *et. al.* 2005). Aynı çözeltide bulunan iyonların her ikisinin de elementel hale geçeceği upd potansiyelinde potansiyel kontrollü depozisyon yapıldığında, her bir elementin atomik tabakaları yerine her bir

elementin atomları birbiriyle birebir eşleşerek bileşik oluştururlar (şekil 1.14). Çünkü uygulanan potansiyel (upd) gereği aynı elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomu gelemeyecektir. Bu proses, depozisyon süresi ile öngörülen kalınlığa kadar devam ettirilebilir. Bu metot, kısaca upd ile kodepozisyonun kombinasyonudur.



Şekil 1.14. CdS 'ün upd bölgesinde kodepozisyon yöntemiyle sentezi

Ancak tam bu noktada bir metal ile ametal, bir arada olduğu takdirde aralarında herhangi bir kimyasal etkileşim olmaması gerekir. Ya da metal iyonu çözeltinin pH'sına göre çözücü iyonlarıyla etkileşebilir. Bunların önüne geçmek için söz konusu metal iyonu kompleksleştirilir. Örneğin CdEDTA^{2-} kompleksi, kompleks yaptığı bütün pH'larda S^{2-} ile hiçbir şekilde kimyasal olarak etkileşmeyeceği için, az çözünen CdS çökeleğini de vermeyecektir. Eğer Cd^{2+} ile TeO_2 ya da SeO_2 depozit edilecekse ortamın pH'ı nötr ya da bazik olduğunda çözelti fazında $\text{Cd}(\text{OH})_2$ çökmemesi için yine EDTA ya da başka bir kompleksleştirici ile Cd^{2+} 'nin çözeltide kompleks halinde tutulması sağlanmalıdır. Ancak, Cd^{2+} ile TeO_2 ya da SeO_2 içeren çözelti asidik yapırsa türlerin aralarında herhangi bir kimyasal etkileşim olmayacaktır. Buna göre CdSe ve CdTe

elektrodepozisyonunda ortam asidik yapılırsa herhangi bir metal kompleksleştiricisine gerek kalmayabilir.

Bu tez çalışması kapsamında CdS, CdTe ve CdSe bileşik yarıiletkenlerinin upd bölgesinde elektrodepozisyonu (kodepozisyon) yapılırken bu noktaya dikkat edilmiştir. CdS, CdSe ve CdTe ince filmlerinin elektrokimyasal depozisyonunda literatürde birbirinden çok farklı sentez yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler tezin 2. bölümünde verilmiş olup, tez konusunun seçimi noktasında kısaca karşılaştırma yapmak gerekir. Özetle, her bir elementin tabaka tabaka depozitinin (upd) sağlandığı ECAL yöntemi, depozit kalitesi bakımından başarılı olup, zaman ve çözelti kaybı bakımından uygun değildir. Buna karşın oldukça geniş oranda kullanılan kodepozisyon yönteminde ise genellikle metalin upd'sine uyulurken, ametalin upd'si dikkate alınmamıştır. Ayrıca depozisyon çözeltisinin kompozisyonu ve depozisyon potansiyeli önemli iki kriter olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların yanı sıra depozisyonun, hem elektrokimyasal hem de kimyasal sağlandığı metotlar da vardır. Kodepozisyon metodu, eğer depoziti oluşturan her iki elementin upd'sine (her iki elementin atomik tabakalarını elde etmek için) uyulduğu takdirde ve depozisyon çözeltisinin pH'sı ve kompozisyonu ayarlandığı takdirde, diğer metotlara göre daha uygun bir metot olacaktır. Bu noktalara dikkat edilerek, PbS'ün elektrodepozisyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Öznülür et.al. 2005). Upd bölgesinde kodepozisyonun gerçekleştirilmesi için her şeyden önce depoziti oluşturacak olan türlerin çözelti ortamında kimyasal olarak etkileşmemeleri gerekir. CdSe ve CdTe'ün depozisyonunda, aynı ortamlarda (asidik), Cd^{2+} ile SeO_2 'in ya da Cd^{2+} ile TeO_2 'in kimyasal olarak etkileşmeleri söz konusu değilken, Cd^{2+} ile Na_2S çözeltileri kimyasal olarak etkileşerek CdS halinde çökelek verirler. Bunun üstesinden gelmek için, bir metal kompleksleştiricisi (EDTA) kullanılmıştır. Böylece kodepozisyon metoduna göre sülfür kaynağı olarak ilk kez Na_2S çözeltisini kullanılmış oldu. Ancak $CdEDTA^{2-}$ kompleksi, pH'sı 4.0'ın altındaki çözeltilerde kararlı değildir. Ayrıca CdS elektrodepozisyon çalışmalarına bakıldığında bazik ortamların pek tercih edilmediği görülmektedir. Çünkü depozisyon çözeltisindeki hidrojen iyonu konsantrasyonu ile oluşacak filmin kalınlığı ve tane boyutunun doğru orantılı olduğu bilinmektedir (Yamaguchi et.al. 1998). Buna göre CdS'ün, depoziti oluşturan her iki elementin upd

potansiyellerindeki kodepozisyonu ile eldesi için pH'sı 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 olan çözelti ortamları kullanılmıştır. pH'ları artan çözeltilerin, depozisyon potansiyellerinin de arttığı görüldü. Çünkü pH arttıkça, Na₂S çözeltisinin her birim pH başına denge potansiyeli negatife kayarken (Demir and Shannon 1994), CdEDTA²⁻ kompleksinin (kararlılık sabiti artacağından) potansiyeli de negatife kaymaktadır. Buna karşın pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen filmin, pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda elde edilen filmlerden yapısal bakımdan farklı olduğu STM, AFM ve XRD sonuçlarına göre tespit edilmiştir. Artan pH ile uygulanan depozisyon potansiyelinin artması ve buna mukabil akım yoğunluğundaki değişim neticesinde oluşan yapılar farklılaşmıştır. Ayrıca çözelti ortamındaki anyonların, düşük potansiyele sahip elektrot ile yüksek potansiyele sahip elektrotta adsorpsiyon derecesi aynı olmayacağı için oluşacak filmin yapısı da o oranda değişecektir. Alınan deneysel sonuçlar pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen CdS filminin hegzagonal olduğunu gösterirken, pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda elde edilen CdS filmlerinin ise kübik olduğunu göstermektedir. Bu duruma çok benzeyen potansiyel farklılığının uygulandığı çarpıcı bir çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışmada, yüksek depozisyon potansiyelinde elde edilen CdS'ün XRD ölçümlerine göre (111) ya da (002) yapısında (c-eksenli yönlenime sahip) olduğu gösterilirken, düşük depozisyon potansiyelinde ise XRD ölçümlerine göre ise (111) ya da (002) pikinin tamamen kaybolduğu ve elde edilen yapının (110) ya da (220) yapısına (a-eksenli yönlenime) sahip olduğu gösterilmektedir (Nishino *et.al.* 1999). Söz konusu çalışmada bu duruma bir açıklık kazandırılmamıştır. Sonuç olarak, elde edilen filmlerin artan pH ve depozisyon potansiyeli ile kalınlıklarının ve tane boyutlarının azaldığı görülmüştür.

Söz konusu metotla, CdSe elektrodepozisyonunda daha önce denenmemiş yaklaşımlarla elektrodepozisyon yapıldı. Cd'un upd potansiyelinin, Se'un upd davranışı gösteren yüzey sınırlı reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyele göre oldukça negatif bölgede kaldığı bilinmektedir. Öte yandan yapılan çalışmalara bakıldığında Se'un upd davranışı gösteren yüzey sınırlı reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyelde, 3 atomik tabaka selenyumun depozit olduğu görülmektedir (Mathe *et.al.* 2004). Zaten, literatürde bundan dolayı selenyumun atomik tabakaları halinde depozisyonu için önerilen metotlar

içerisinde selenyumun upd bölgesinde depozisyonu ile tek atomik tabakasının elde edilemeyeceğine dair çalışmalar vardır (Lister and Stickney 1996). Buna göre selenyum, yığın depozisyon bölgesinde depozit edilmekte, daha sonra H_2Se çıkışının olduğu potansiyelde elektrodun tutulmasıyla yığın selenyum sıyrılmakta ve geriye bir atomik tabakadan ibaret selenyum kalmaktadır. Söz konusu H_2Se gazının çıkışında yığın selenyum sıyrılırken, selenyumun bir atomik tabakası sıyrılmadan elektrot yüzeyinde kalmaktadır. Buna karşın, CdSe'un kodepozisyonu ile ilgili çalışmaların çoğunda selenyumun yığın depozisyonu yapılmış olup, sonrasında H_2Se çıkışı yapılmamıştır. Bunun yanı sıra ECALE tekniği ile selenyumun yığın depoziti yapılmış, sonra gaz çıkışı potansiyeli ile bir atomik tabaka selenyum eldesi yapılmıştır. Ancak daha önce belirttiğimiz gibi, ECALE'ye göre daha avantajlı olması nedeniyle, kodepozisyonu tercih edilmektedir. Bu yapılan çalışmaların hiç birisinde direkt olarak H_2Se çıkışının olduğu potansiyelde CdSe'un depozisyonunun yapıldığına dair bir bilgi bulunmamaktadır. Biz asidik çözeltielerde, CdSe elektrodepozisyonunu, direkt olarak H_2Se gazının çıktığı potansiyelde gerçekleştirdik. Söz konusu potansiyelin, kadmiyumun upd potansiyeli ile çakıştığı görülmektedir. STM görüntülerine göre, elde edilen filmin zamanla iki boyutlu büyüme gösterdiği, daha sonra ise sıkı istiflenmiş zincirimsi hale geldiği görülmüştür. XRD verilerine göre elde edilen yapı, kübik (111) yapısındadır.

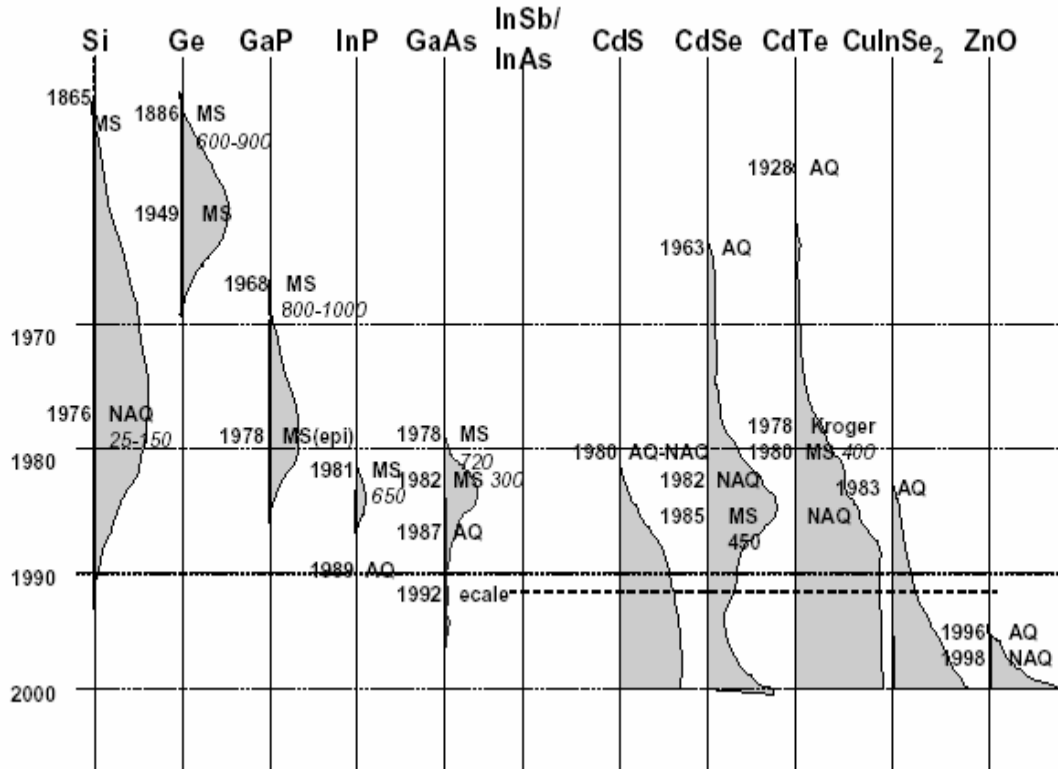
CdTe elektrodepozisyonunu ise kodepozisyon metoduna göre depoziti oluşturan her iki elementin upd potansiyellerinde gerçekleştirdik. Öncelikle bugüne kadar yapılan CdTe kodepozisyon çalışmalarında, önceden de belirttiğimiz gibi sadece kadmiyumun upd potansiyeline dikkat edildiğini görmekteyiz. Zaten asidik bir ortamda TeO_2 'in upd'sinin, kadmiyumun upd potansiyeline göre pozitifte olduğu bilinmektedir. TeO_2 'in bazik ortamdaki upd'si ise (pH'ya bağlılığından dolayı) oldukça negatif potansiyellerde olup, kadmiyumun upd'si ile uyum halindedir. Ancak, elementel Te, pH'sı 7 ve üzerindeki çözeltielerde kararlı değilken, pH'sı 7 ve altında olan çözeltielerde kararlıdır. Tellürün homojen depozitlerinin oluşumunda bu önemlidir. Çok asidik olmayan, pH'sı itibariyle zayıf asidik bölgede olan ($3 < pH < 6$) çözeltielerde, belki Cd ile Te'un upd'leri çakışabilir. Ancak tellür, sadece pH'sı 3.0'den küçük olan sulu ortamlar

ile pH'sı 13'ten büyük olan sulu ortamlarda yeterince çözünmektedir (Lepiller *et.al.* 2000). Vedel ve grubunun yaptığı bir çalışmaya göre, CdTe oluşumu tamamen difüzyon kontrollü olmayıp, depozisyonda HTeO_2^+ 'nin adsorpsiyonu da etkin rol oynamaktadır. Başlangıçta adsorbe olan HTeO_2^+ ile çözelti fazındaki Cd^{2+} yer değiştirir. Bunun sonucu olarak da Te(IV)'ün redüksiyon potansiyeli negatife kaymakta ve limit akım azalmaktadır. Sadece HTeO_2^+ bulunan ortamda (pH 1.5) alınan voltamogramdaki pik ile HTeO_2^+ bulunan ortama Cd^{2+} eklendiği zaman alınan voltamogramdaki pik karşılaştırıldığında, hem HTeO_2^+ hem de Cd^{2+} içeren ortamdaki pikin diğer ortamdakine göre küçüldüğü ve negatif potansiyele kaydığı görülür (Sella *et.al.* 1986). Daha sonra böyle bir elektrot yüzeyinde, CdTe oluşumu daha negatif potansiyellerde gerçekleşir. Biz de, CdTe elektrodepozisyonunu, her iki elementin upd potansiyellerini yukarda anlatıldığı şekilde tespit ederek gerçekleştirdik. Buna göre pH'sı 2.0 olan ortamda (alınan dönüşümlü voltamogramlar ışığında), upd potansiyellerinin çakıştığı uygun bir potansiyelde CdTe elektrodepozisyonu sağlandı. Elde edilen CdTe filmlerinin önce tabakalar halinde büyüdüğü görülürken, depozisyon süresi artırıldığında ise yapının üç boyutlu hale geldiği görüldü. Alınan XRD ölçümlerine göre elde edilen CdTe, kübik (111) yapısındadır. Bugüne kadar yapılmış olan CdTe'e ait kodepozisyon çalışmalarının (biri hariç) tamamında, XRD ile karakterize edilen CdTe yapılarının, depozisyon esnasında çözelti sıcaklığının (suyun kaynama noktasına yakın) yüksek sıcaklıklarda tutulması ile elde edildiği görülmektedir. Hatta oda sıcaklığında depozit edilen CdTe'ün amorf olduğu bilinmektedir (Panicker *et.al.* 1978). Bu bakımdan, CdTe depozisyonunu oda sıcaklığında gerçekleştirmemiz çok önemli bir gelişmedir.

Elde edilen CdS, CdSe ve CdTe ince filmlerinin, depozisyon süresi kısaltıkça absorpsiyon ölçümlerine göre bant aralığı değerlerinde artış görülmüştür. Söz konusu maviye kayma yaklaşık olarak 0.2 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum, bu metotla kuantum alan etkisi gösteren CdS, CdSe ve CdTe ince filmlerinin elde edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca EDS ölçümlerine göre sentezlenen CdS filmlerinin birebir stokiyometriye (Cd/S:1) sahip olduğu tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Lincot (2005) yaptığı istatistiksel çalışmalar neticesinde yarıiletken ince filmler ve nanoyapıların sentezinde elektrodpozisyonun kullanımının genişlemekte olan bir metot haline geldiğini belirtmektedir. 2000 yılına kadar elektrodpozisyonu yapılan temel inorganik yarıiletkenler tarih, çözücü ve eğilimlere (tekniklere) göre şekil 2.1.de bir yol haritası şeklinde verilmektedir.



Şekil 2.1. Elektrodpozisyonu yapılan temel inorganik yarıiletkenler. Gri bölgeler araştırma yoğunluklarını vermektedir (MS: Eriyik tuz depozisyonu, AQ: Sulu çözelti, NAQ: Susuz çözelti) (Lincot 2005).

CdTe'nin elektrodpozisyonu (şekle bakıldığında) diğerlerine göre çok fazla sayıda görülmektedir. Ancak şu anda bu yöndeki eğilim CuInSe₂ elektrodpozisyonuna kaymış durumdadır. Yarıiletken oksitler içinde ise günümüzde en çok çalışılan ZnO'dır.

Kolb, tek (atomik) tabaka metal elektrodpozisyonu üzerine önemli araştırmalar yapmıştır (Kolb 1978). Aslında giriş bölümünde değinilen bu konu çalışmamızın dayandığı temel ilkelerden biri hatta en önemlisi olması nedeniyle çok önemlidir. Kolb özetle yabancı metal substratlar üzerine tek (atomik) tabaka metal depozisyonuna potansiyel altı depozisyon (UPD) adını vermiştir. Buna göre söz konusu potansiyel altı depozisyon (UPD), yığın (bulk) depozisyonun başladığı Nenst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde olmaktadır. Çekirdekleşme genellikle ilk tek tabaka üzerinde gerçekleşmektedir. İlk tabaka substrattan etkilendiği için yapının büyümesi de bu durumdan etkilenmektedir. UPD bölgesine ait dönüşümlü voltamogramlar, adsorpsiyon izotermi hakkında bilgi vermektedir. UPD bölgesindeki adsorpsiyon genellikle Langmuir tip olmaktadır. Özetle UPD'nin adsorpsiyon kontrollü, yığın depozisyonun ise difüzyon kontrollü bir proses olduğu belirtilmektedir. Bu metotla termodinamik ve kinetik data kolayca elde edilebildiği gibi reaktif türlerin miktarları belirlenebilmektedir. Bunun yanı sıra adsorbe türlerin yüzey konsantrasyonu elektrosorpsiyonda ölçülen yük ile belirlenebilmektedir. Son olarak Kolb'ün çalışmasında polikristalin altın elektrotlar üzerinde Pd, Ag, Cu, Hg, Pb, Cd, Bi, Tl, Sb, Sn ve Zn'nun UPD'sinin var olduğu belirtilmiştir.

Kröger (1978), metalik ya da yarıiletken alaşım bileşiklerin katodik depozisyonuna açıklık getirdi. Buna göre bir depoziti oluşturan komponentlerin aralarındaki etkileşim, depozisyon potansiyelini, diğerine göre daha az soy olan komponentin depozisyon potansiyelinden pozitif kaydırmaktadır.

İletken bir substrat üzerine metal kalkojenitlerinin susuz ortamdan katodik depozisyonu için ilk kez genel bir metot, Fawcett ve Baranski tarafından ortaya konmuştur (Baranski and Fawcett 1980). Bu tekniğin temeli, metalin çözünen tuzu ile elementel kalkojenitin uygun bir katot üzerine akım kontrolü altında metal kalkojenitin depozisyonuna dayanmaktadır. Bu teknikle CdS, HgS, PbS, Tl₂S, Bi₂S₃, Cu₂S, NiS, CoS ve CdSe başarılı bir şekilde depozit edilmiştir. Bu teknikle, çözünmüş halde elementel sülfür ve CdCl₂ içeren ve sıcaklığı 110⁰C olan dimetil sülfoksit (DMSO) çözeltisinden Pt elektrot üzerine 2.5 mA/cm²'lik akım altında iyi kalitede CdS elektrodpozit edilmiştir.

Sülfürün UPD'sine ait ilk çalışmalar, Hamilton ve Woods (1983) tarafından yapılmıştır. Söz konusu çalışmada, Au üzerine depozit olan sülfürün substrata bağlanarak kararlı hale geldikleri gösterilmiştir.

Fatas ve grubu ise CdS ince filmlerini, DMSO ve propilen karbonat içeren ortamdan paslanmaz çelik ve SnO₂ substratları üzerine elektrodpozisyonunu gerçekleştirdiler (Fatas *et. al.* 1987). Elde edilen filmlerin kalınlığı, tane boyutu ve morfolojisi ise XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir.

Stickney, materyallerin epitaksiyel elektrodpozisyonu için elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE) adını verdiği yeni bir metot ortaya koymuştur (Gregory and Stickney 1991). O zamana kadar yapılan elektrodpozisyon çalışmalarıyla polikristalin ve genellikle üç boyutlu materyaller elde edilmekte idi. Oysa bu teknikle depozit yapısı ve kompozisyon, yüzey kimyasıyla kontrol edilmektedir. Giriş bölümünde değinildiği üzere ECALE'deki reaksiyonlar UPD reaksiyonlarıdır. Bu metotla 1.0 mM CdSO₄ + 1 M NaClO₄ (pH=2.9) ve 0.505 mM TeO₂ + 0.10 M HClO₄ (pH=1.3) çözeltileri kullanılarak ilk kez Au üzerinde elektrokimyasal olarak CdTe elde edilmiştir.

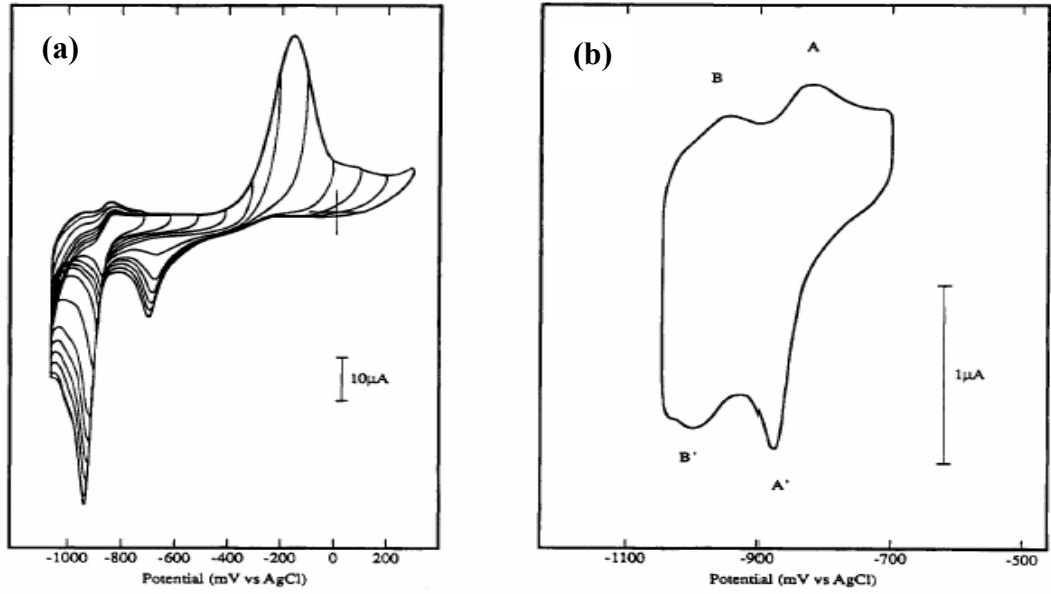
CdS filmlerinin elektrodpozisyonunda literatürde çoğunlukla sülfür kaynağı olarak Na₂S₂O₃'ün kullanıldığı kodpozisyon çalışmaları mevcuttur. Morris ve Vanderveen'in bir çalışmaları CdS polikristalin filmlerinin, içerisinde 0.2 M CdCl₂ ve 0.01 M Na₂S₂O₃'ün (pH=2) bulunduğu 90⁰C sıcaklıktaki sulu çözeltiden periyodik puls elektroliz yöntemi ile ITO üzerine depozit edildiği ifade edilmektedir (Morris and Vanderveen 1992). Elde edilen hegzagonal polikristalin filmlerin tane boyutunun 56 nm olduğu belirtilmektedir.

Sitrat ile kompleks halindeki kadmiyum çözeltilisinin elektrokimyasal davranışı Ku ve Lai tarafından incelendi (Lai and Ku 1992). Sonuç olarak, çözelti pH'sının ve sitratın,

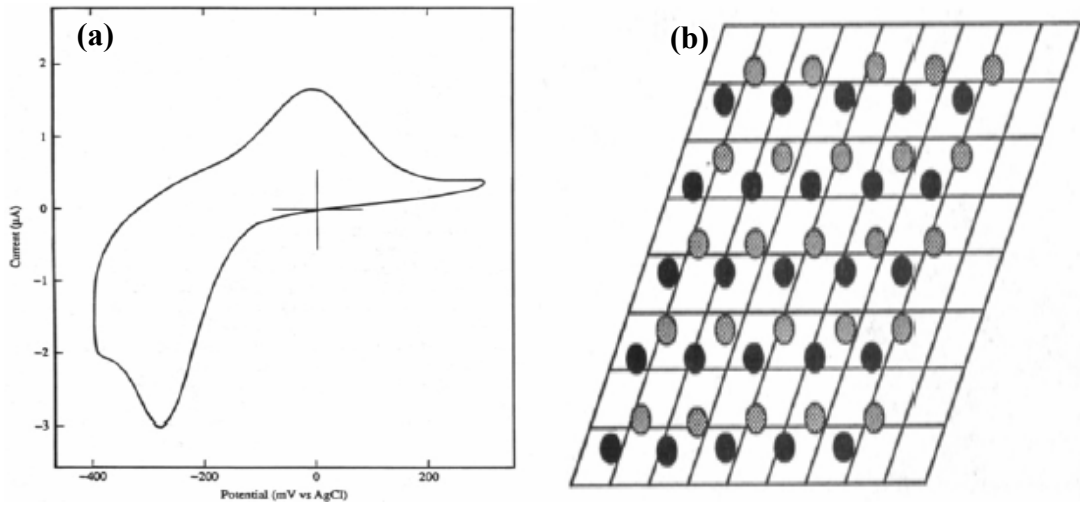
reaksiyon kinetiklerini ve kütle transfer parametrelerini çok kuvvetli etkilediği tespit edilmiştir.

İlk kez tek kristal Au(111) üzerinde CdS tek tabakalarının elektrokimyasal sentezi ve STM ile yapısal karakterizasyonunun, Demir ve Shannon tarafından yapıldığı görülmektedir (Demir and Shannon 1994). Yapılan çalışmada, sülfür depozisyonu, 1 mM Na₂S, 0.1 M NaOOCCH₃ ve 0.01 M KOH içeren çözeltiden yapılırken, Cd depozisyonu ise 1 mM CdSO₄, 1 mM KOH ve 2 mM CH₃COOH içeren çözeltiden yapıldığı belirtilmektedir. S ve Cd atomları bu çözeltilerden ardışık olarak Au(111) üzerine depozit edilmiştir. Sülfür içeren çözeltide Au(111) elektrotu üzerinde -1050 mV ile 200 mV arasında (Ag/AgCl'ye karşı) tarama yapılırsa, anodik yönde -860 mV'ta tek tabaka sülfürün, -160 mV'ta ise birçok tabakadan ibaret (yığın) sülfür atomlarının depozisyonunun gerçekleştiği görülmektedir (şekil 2.2.a). -1050 mV ile -700 mV'lar arasında dönüşümlü voltamogram alındığında ise tek tabaka sülfür atomlarının depozisyonu ve sıyrılmasına ait voltamogram görülmektedir (şekil 2.2.b). Sıyrılmaya ait pik akımı, 100 mVs⁻¹'in altındaki tarama hızıyla lineer bir bağımlılık gösterirken 150 mVs⁻¹'in üzerindeki tarama hızının kareköküyle lineerlik göstermektedir. Söz konusu pikin düşük tarama hızlarında sahip olduğu yük 187 $\mu\text{C cm}^{-2}$ olmaktadır. Ayrıca bu çalışmada, değişen her birim pH başına (pH 6-12 aralığında) sülfürün denge potansiyelinin 28 mV kaydığı belirtilmektedir. Au(111) üzerindeki S kaplanması yaklaşık 0.4 ML'a tekabül etmektedir. Au(111) üzerindeki herhangi iki sülfür atomu arasındaki mesafe (0.50 nm), herhangi iki Au atomu arasındaki mesafeden (0.29 nm) büyük olup, burada ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-S/Au(111) yapısı gözlenmiştir. Daha sonra bu yapı üzerine Cd elektrokimyasal olarak upd potansiyelinde depozit edilmiştir. Bu yapı üzerinde Cd'a ait alınan voltamogram incelendiğinde göre Cd'un depozisyon pik potansiyelinin (çıplak Au(111) üzerindekiye göre) bir miktar negatife kaydığı gözlenmiştir (şekil 2.3.a). Redüktif yük ise 240 $\mu\text{C cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Sıyrılmaya ait pik akımı 100 mVs⁻¹'in altındaki tarama hızıyla lineer iken, 100 mVs⁻¹'in üzerindeki tarama hızının kareköküyle lineerlik göstermektedir. Oluşan CdS/Au(111) yapısında birbirine komşu iki atom arası mesafe 0.43 nm olmaktadır. Oysa yığın CdS'de bu

mesafe 0.413 nm'dir. Sonuç olarak, CdS'ün 6'lı simetrik yapı şeklinde oluştuğu belirlenmiştir (şekil 2.3.b).



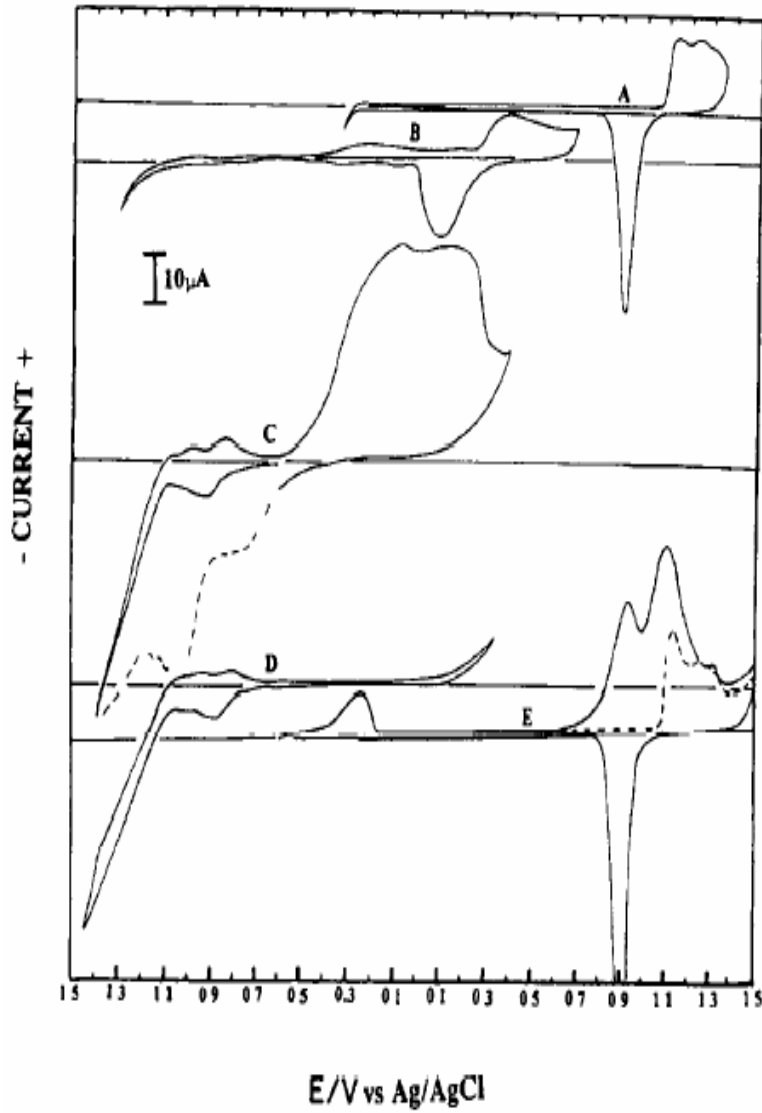
Şekil 2.2. 1 mM Na_2S , 0.1 M NaOOCCH_3 ve 0.01 M KOH içerisindeki $\text{Au}(111)$ üzerinde **a)** hem tek hem de çoklu S tabakaları ve **b)** sadece tek S tabakasını gösteren dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı: 100 mV s^{-1}) (Demir and Shannon 1994).



Şekil 2.3. **a)** 1 mM CdSO_4 , 1 mM KOH ve 2 mM CH_3COOH içeren çözeltideki $\text{S}/\text{Au}(111)$ elektrotunun dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 100 mV s^{-1}). **b)** $\text{CdS}/\text{Au}(111)$ yüzey modeli (Demir and Shannon 1994).

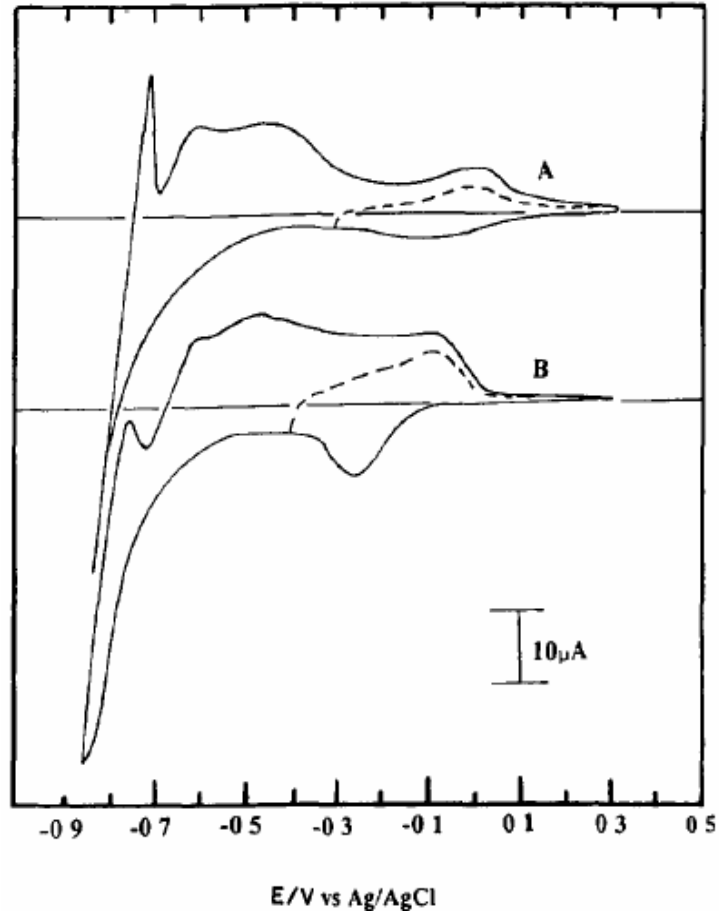
Stickney ve grubu polikristalin Au üzerinde sülfürün oksidatif UPD'sini ve bundan yararlanarak ECALE tekniğine göre epitaksiyel CdS elektrodepozisyonunu incelemiştir (Colletti *et. al.* 1994). Yaptıkları çalışmada, Se^{2-} ve Te^{2-} çözeltilerine göre oldukça kararlı olan S^{2-} çözeltisinin oksidatif UPD'si ile ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{e}^-$) CdS elde edilişi anlatılmaktadır. Bu çalışmada sülfür kaynağı olarak 0.5 M NaClO_4 içeren ve 2.5 veya 11 mM Na_2S çözeltisi (pH=11) ve Cd kaynağı olarak ta 0.5 M Na_2SO_4 içeren 10 mM CdSO_4 (pH=5.9) çözeltisi kullanılmıştır. Sülfür içeren çözeltide, -600 mV'tan daha pozitif potansiyellere gidilmediği sürece sülfürün sadece oksidatif UPD'si ve sıyrılması gerçekleşirken, daha pozitiflere gidildiğinde ise yığın depozisyon ve sıyrılması da görülmektedir. Söz konusu oksidatif UPD piki -900 mV'ta, sıyrılma piki ise -800 mV'ta görülmektedir (şekil 2.4.c). Sülfürün yığın depozisyonu ve sıyrılması ise -600 mV'tan önce olmamaktadır. Bundan dolayı sülfür içeren çözeltiye Au elektrot batırılır (o anda elektrot hemen sülfür ile kendiliğinden kaplanır), çıkarılır, yıkanır ve sülfür içermeyen bir çözeltide (pH=11) -600 mV'ta tutulursa sadece sülfürün tek tabaka depoziti yüzeyde kalır. Bu çalışmada Au elektrot üzerinde sülfür tek tabakası bu şekilde elde edilmiştir. Bu işlemten sonra alınan ve sadece sülfürün oksidatif UPD ve sıyrılmasını veren voltamogram bunu kanıtlamaktadır (şekil 2.4.d). Eğer sülfüre maruz bırakılan elektrotun voltamogramı sülfürik asit içeren bir çözeltide alınırsa oksidasyon prosesi hızlı olacak yani daha pozitif potansiyellerde gerçekleşecektir (şekil 2.4.e). Çıplak Au elektrot üzerinde Cd'un voltamogramı alındığında, -100 mV'ta UPD, -700 mV'ta ise yığın piki görülmüştür (şekil 2.5.a). Aynı voltamogram sülfürün UPD'si ile kaplı Au üzerinde alındığında ise Cd'un UPD pikinin negatife kaydığı görülmüştür (şekil 2.5.b). sonuç itibariyle ECALE tekniğine göre önce -600 mV'ta sülfürün UPD depozisyonu sonra -600 mV'ta Cd'un UPD depozisyonu yapıldığında CdS elde edilmektedir. Bu şekilde 50 tabaka CdS elde edilmiştir.

Moskovits ve arkadaşları anodik alüminyum oksit (AAO) filmlerinin porlarında 1 μm uzunluğa ve 9 nm çapa sahip CdS nanotellerini basit elektrokimyasal bir teknikle sentezlemişlerdir (Routkevitch *et.al.* 1996). Depozisyon, 0.055 M CdCl_2 ve 0.19 M elementel sülfür içeren ve sıcaklığı 100-160 $^\circ\text{C}$ olan DMSO çözeltisinden yapılmış olup, elde edilen stokiyometrik yapının, hegzagonal olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.4. a) 1 M H_2SO_4 içerisindeki Au elektrotun, b) 0.5 M NaClO_4 içerisindeki Au elektrotun, c) 11 mM Na_2S ve 0.5 M NaClO_4 içerisindeki Au elektrotun, d) sülfüre maruz bırakılıp sonra 0.5 M NaClO_4 içerisine alınan Au elektrotun ve e) sülfüre maruz bırakıldıktan sonra sülfürik asit içerisine alınan Au elektrotun dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 5 mV s^{-1}) (Colletti *et. al.* 1994).

Demir ve Shannon (1996) bir çalışmalarında elektrokimyasal olarak elde edilen CdS tek tabakalarındaki yapısal değişimlerin kinetiğini incelemişlerdir. Buna göre Cd'un UPD'sine ait voltametri elektrolit kompozisyonuna ve pH'ya bağımlılık göstermektedir. Ayrıca $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-S/Au(111)}$ üzerindeki Cd'un elektrokimyası, Au(111) üzerindeki Cd'un voltametrisine göre de farklılık göstermektedir.



Şekil 2.5. a) Au elektrot üzerinde 10 mM CdSO_4 'ın ve b) S'ün UPD'si ile kaplı Au elektrot üzerindeki 10 mM CdSO_4 'ın dönüşümlü voltamogramları (Colletti *et. al.* 1994).

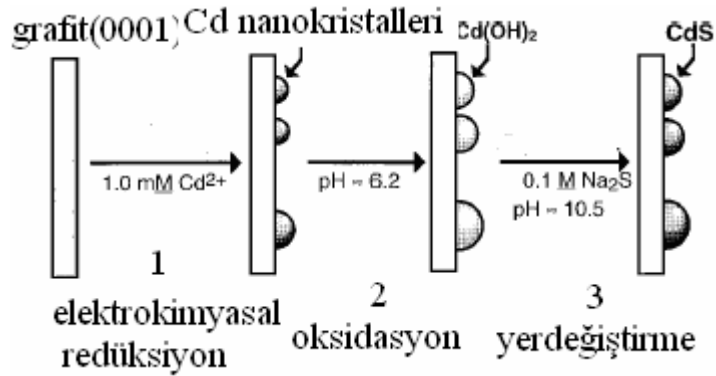
Buna göre Au(111) üzerindeki Cd'un UPD piki $122 \mu\text{C cm}^{-2}$ iken S/Au(111) üzerindeki Cd'un UPD piki $192 \mu\text{C cm}^{-2}$ olmaktadır. Bu farklılık belki çıplak Au üzerinde Cd'un UPD prosesi esnasında Cd ile Au arasında alaşım oluşması nedeniyle olabilir. Bilindiği üzere Au(111) üzerinde S tek tabakası için belirlenen yük $187 \mu\text{C cm}^{-2}$ 'dir. Buna göre her iki elementin eşit miktarları depozitlenmektedir. Cd'un UPD pikinin (v) tarama hızıyla değil de, $v^{2/3}$ ile lineer olduğu görülmüş olup, benzer özellik sıyrılma pikinde de tespit edilmiştir. Bu sonuçlar bir çekirdeklenme ve iki boyutlu büyüme mekanizmasıyla oluşan ve sıyrılan tek tabakanın belirgin özelliği olarak ifade edilmektedir. Cd tek tabakasının oluşumu ve sıyrılması, çekirdeklenme ve iki boyutlu büyüme ile birleşmiş Langmuir adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Başlangıç tabakasının

büyüme mekanizması yüksek kalitede materyallerin ve ince filmlerin sentezinde anahtar görevi görmesi bakımından bu çalışma ve sonuçları önemlidir.

Literatürde elektroaktif türlerin metal elektrotlar üzerinde adsorpsiyonunu ele alan çalışmalar da vardır (Schmicker 1996). Buna göre yığın depozisyon ile UPD sıyrılmasına ait (desorpsiyon) pikler arasındaki potansiyel farkı, çözelti konsantrasyonundan etkilenmemektedir. Öte yandan, bir atom öncelikle substratın temas yüzeyi en fazla olan kısımlarına (aktif bölgeler) adsorbe olur. Adsorpsiyon sırası azalan temas yüzeyi sayısı ile orantılı bir şekilde ilerler. UPD tabakaları iki boyutlu büyümeyi gerektirir. Eğer çekirdek oluşum hız sabiti (k_{Nt}) $\gg 1$ ise ani çekirdekleşme olur. Yani yüzeydeki çekirdekleşme merkezleri ya da aktif yerler kadar çekirdekler oluşur. Eğer $k_{Nt} \ll 1$ ise çekirdekleşme yavaş olacağı için aktif yerlerden daha az sayıda çekirdekler oluşur.

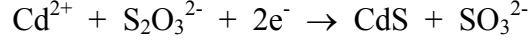
Penner ve grubu bir elektrokimyasal/kimyasal (E/C) metot ile grafit üstünde epitaksiyel, belirli boyutlarda CdS nanokristalleri sentezlediler (Anderson *et.al.* 1997). Metot üç aşamadan oluşmaktadır (şekil 2.6):

1. Cd metal nanokristalleri elektrokimyasal olarak elektrot üzerine depozitlenir.
2. Elektrot yüksek pH'lara alınarak yüzeydeki Cd depozitleri $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 'e çevrilir.
3. Elektrot Na_2S içeren bazik çözeltiye alınarak CdS elde edilir.



Şekil 2.6. Üç aşamalı CdS nanokristal sentezinin şematik gösterimi (Anderson *et.al.* 1997).

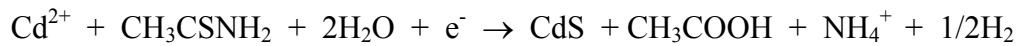
pH'ı 2.5 olan ve CdCl_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeren ortamdan (90°C) CdS 'ün katodik kodepozisyonunu Sasikala ve arkadaşları ITO üzerinde yaptılar (Sasikala *et.al.* 1997). Söz konusu komponentlerin bulunduğu ortamdaki net reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu ifade edilmektedir:



Bu çalışmada yüksek kalitedeki CdS filmleri ITO üzerine -0.6 V'ta elde edilmiştir. XRD verilerine göre ise filmlerin polikristalin hegzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir.

Lokhande ve Lade ise CdS ince filmlerinin elektrodepzisyonunu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CdSO_4 , EDTA ve etilen glikolden ibaret susuz ortamda 90°C 'de gerçekleştirmişlerdir (Lade and Lokhande 1997). EDTA burada $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile CdSO_4 arasında çözeltide herhangi bir kimyasal etkileşim olmaması için kullanıldı. Bu şekilde hegzagonal CdS filmleri elde edilmiştir.

Yamaguchi ve arkadaşları, 0.05 M CdCl_2 ve 0.10 M CH_3CSNH_2 (tiyoasetamid, TAA)'in 70°C sıcaklıktaki asidik çözeltilerinden (pH:1.4-4.6) CdS ince filmlerini elektrokimyasal olarak depozit ettiler (Yamaguchi *et.al.* 1998). Bu iki komponent çözeltide Cd-TAA kompleksini meydana getirmekte ve elektrodepzisyon bu kompleksten olmaktadır. Bu metotla her ne kadar çözelti fazında kimyasal olarak bir miktar CdS oluşsa da elektrotta kimyasal olarak CdS oluşmamaktadır. 0.05 M CdCl_2 'ün ITO üzerinde alınan voltamogramına göre -0.7 V'lar (SCE) civarında redüksiyonu, görülürken, TAA'nın 0.0 V ile -0.75 V arasında elektroaktif olmadığı görülmüştür. Buna göre CdS oluşum mekanizması aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:

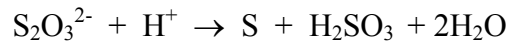


Bu çalışmada şu sonuçlar alınmıştır:

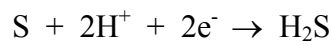
1. Çözeltinin pH'ı (2.4) ve depozisyon süresi sabit (3 saat) tutulup, -0.4 V, -0.5 V ve -0.6 V'larda elektrodpozisyon yapıldığında film kaplanma oranının potansiyelle lineer olduğu görülmüştür.
2. Çözeltinin pH'ı (4.6) ve depozisyon potansiyeli sabit (-0.65 V) tutulup, 2, 3 ve 4 saatlik sürelerde elektrodpozisyon yapıldığında film kalınlığının ve tane boyutunun süreyle doğru orantılı olarak arttığı tespit edildi. Bunun için alınan XRD verilerine göre artan süreyle CdS'e ait piklerin şiddeti artarken ITO'ya ait piklerin şiddeti azalmaktadır.
3. Depozisyon potansiyeli (-0.65 V) ve süresi sabit (3 saat) tutulup, pH'ları 1.6, 2.0, 2.4, 2.8 ve 4.6 olan çözeltilerden elektrodpozisyon yapıldığında film kalınlığının ve ortalama kristal çaplarının azalan pH ile (proton redüksiyonunun artmasından dolayı) arttığı görülmüştür.

Lade ve arkadaşlarının başka bir çalışmalarında ise CdS ince filmlerinin elektrodpozisyonunu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CdSO_4 ve EDTA içeren çözeltiden 70°C 'de gerçekleştirmişlerdir (Lade *et.al.* 1998). Ortamın pH aralığı 5-6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen polikristalin hegzagonal filmlerin bant aralığı değeri 2.42 eV olarak ölçülmüştür.

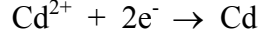
Nishino ve grubu, CdS polikristalin filmlerini, oda sıcaklığında pH'ı 3.1 olan CdSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeren çözeltiden ITO üzerine elektroliz ile elde etmişlerdir (Nishino *et.al.* 1999). Bilindiği üzere $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ asidik ortamda bozunarak elementel sülfüre gider:



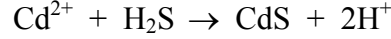
Oluşan elementel sülfür de indirgenerek H_2S 'ye dönüşür:



Ortamdaki diğer komponent olan Cd^{2+} ise aynı anda metalik Cd' a indirgenir:



Ancak ortam asidik olduğu için baskın proses H_2S oluşumudur ve CdS oluşumu, Cd^{2+} ile H_2S 'in reaksiyonu ile olur:

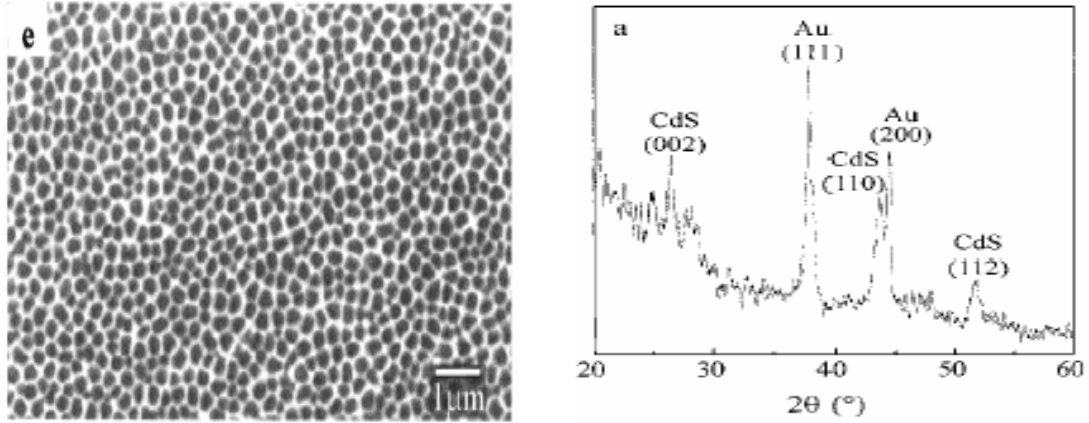


Ortamın pH'sı ne kadar düşük olursa o kadar elementel sülfür meydana gelir. Oluşan elementel sülfürde çözelti fazında kolloid oluşturur ve bu kolloidler filmin yapısına girerek filmin kalitesini düşürür. Bu çalışmada pH nispeten yüksek tutularak (pH:3.1) bu olumsuz durum azaltılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada uygulanan iki farklı depozisyon potansiyeli neticesinde iki farklı yapıya sahip CdS elde edilmiştir. Buna göre depozisyon potansiyeli -1.0 V olduğunda XRD datasına göre baskın (110) ya da (220) piki ile karakterize edilen a-eksenli CdS elde edilirken, depozisyon potansiyeli -1.2 V olduğunda XRD datasına göre baskın (002) ya da (111) piki ile karakterize edilen c-eksenli CdS elde edilmiştir.

Kalıp kullanılarak yapılan porlu CdS filmlerinin elektrodpozisyonuna Wang ve grubunun çalışması iyi bir örnektir (Jiang *et. al.* 2001). Bu çalışmada, Au(111) üzerindeki porlu anodik alümina oksit (AAO) kalıbı üzerine pH'ı 5.4 olan ve 0.5 M CdSO_4 , 0.1 M EDTA ve 0.5 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeren çözeltiden 70°C sabit sıcaklık altında elektrodpozisyon yapılmıştır. Elde edilen porlu filmlerin, EDS (enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi) ve XPS (x-ışınları fotoelektron spektroskopisi) ölçümlerine göre stokiyometrilерinin 1:1 oranında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca söz konusu filmler, SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve XRD ile karakterize edilmiştir (şekil 2.7). XRD verilerine göre oluşan CdS filminin hegzagonal formda olduğu belirlenmiştir.

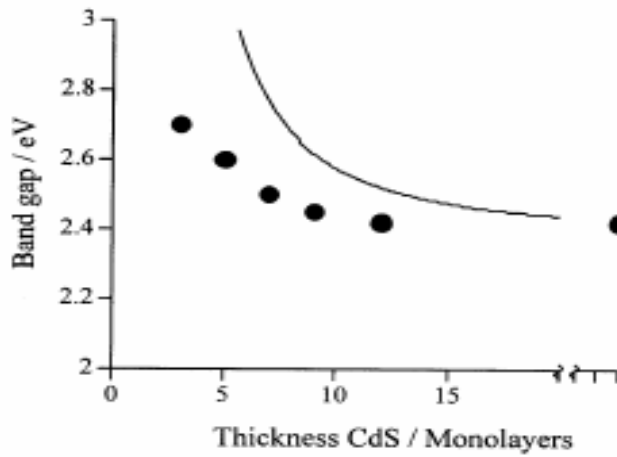
Shannon ve grubu yaptıkları bir çalışmada, EC-ALE tekniğine göre büyütülen CdS filmlerinin, film kalınlığına bağlı olarak bant aralığı (band gap) değerlerinin değişimini incelediler (Gichuhi *et.al.* 2002). Karakterizasyon için rezonans Raman saçılma ve

taramalı tünelleme spektroskopisi (STS) kullanılmıştır. Buna göre film kalınlığı azaldıkça bant aralığı değerinde maviye kayma gözlenmiştir. (şekil 2.8).



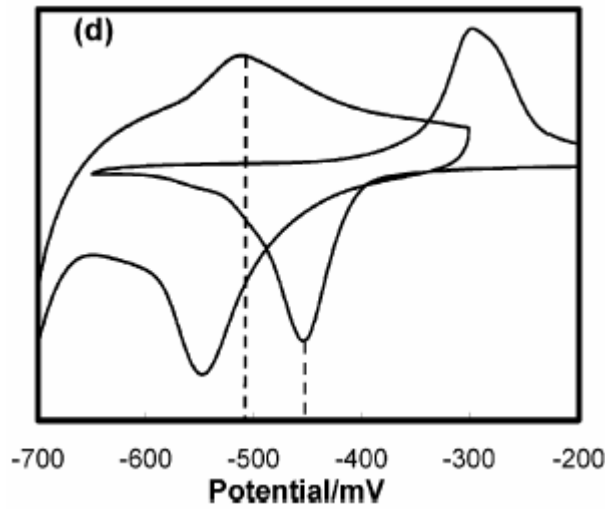
Şekil 2.7. Porlu CdS filminin SEM fotoğrafı ve XRD'si (Jiang *et. al.* 2001).

Buna göre üç tek tabakadan ibaret CdS filminin bant aralığının 2.7 eV olduğu tespit edilmiştir. Bu da yığın bant aralığı değerinden (2.4 eV) yaklaşık 0.3 eV'luk bir maviye kayma demektir. Sonuç olarak, bu teknikle kuantum alan etkisi gösteren CdS filmleri sentezlenmiştir.



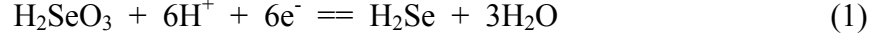
Şekil 2.8. Film kalınlığına karşılık değişen bant aralığı değerleri (Gichuhi *et.al.* 2002).

Demir ve grubu tek kristal PbS'ü, Pb^{2+} , S^{2-} ve EDTA içeren zayıf asidik bir çözeltiden her iki komponentin UPD potansiyellerine uygun tek bir potansiyelde Au(111) üzerine depozit etmişlerdir (Öznülür *et.al.* 2005). EDTA, Pb^{2+} ve S^{2-} arasında çözelti fazında kimyasal olarak PbS çökeleğinin engellenmesi için kullanılmıştır. Sadece S^{2-} ve EDTA içeren çözeltinin voltamogramı alındığında, sülfürün UPD ve sıyrılmasına ait piklerin pozitif potansiyellere kaydığı (sülfürün UPD'sinin pH'ya göre değişmesinden dolayı) görülmektedir. Aynı şekilde sadece Pb^{2+} ve EDTA içeren çözeltinin voltamogramı alındığında, kurşunun UPD'sine ait pikin negatif potansiyellere kaydığı belirlenmiştir ($PbEDTA^{2-}$ kompleksinin indirgenmesinin, Pb^{2+} nin indirgenmesine göre farklı enerji ya da potansiyel gerektirmesinden dolayı). Söz konusu voltamogramlar aynı eksen üzerinde karşılaştırıldığında (şekil 2.9) sülfürün oksidatif UPD piki ile kurşunun UPD piki arasındaki potansiyel aralığı PbS oluşumu için uygun bir aralık olmaktadır. Bu şekilde tek kristal kübik PbS elde edilmiştir.

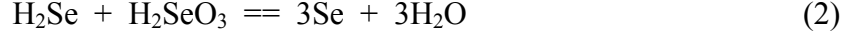


Şekil 2.9. Sadece 0.001 M Na_2S ve 0.1 M EDTA içeren çözeltiden Au elektrot üzerinde alınmış voltamogram ile (soldaki) sadece 0.05 M Pb^{2+} ve 0.1 M EDTA içeren çözeltiden Au elektrot üzerinde alınmış voltamogramın (sağdaki) aynı eksen üzerinde gösterimi (Öznülür *et.al.* 2005).

Kazacos ve Miller, Kadmiyum-EDTA kompleksinin varlığında selenosülfitin ($SeSO_3^{2-}$) indirgenmesiyle CdSe filmlerini sentezlemişlerdir (Kazacos and Miller 1980). CdSe'un elektrokimyasal oluşumu asidik ortamda bir seri reaksiyonu içermektedir:



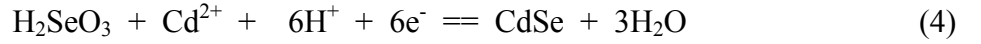
H₂Se ortamdaki H₂SeO₃ ile reaksiyona girerse, elementel Se oluşur:



Aynı zamanda H₂Se ortamdaki Cd²⁺ ile CdSe verecek şekilde reaksiyona girer:



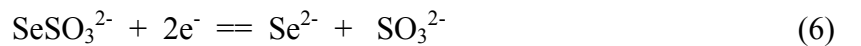
(2) nolu reaksiyonun oluşumu tamamen H₂SeO₃ miktarına bağlı olduğu için H₂SeO₃ konsantrasyonunun mümkün olduğunca düşük tutulması gerekmektedir. Böylece eğer 2 mM ın altında H₂SeO₃ konsantrasyonu alınırsa oluşacak reaksiyon, (1) ve (2) nolu reaksiyonlarla yarışmalı ilerleyecektir:



Bütün bunlara rağmen oluşan filmin aşırı elementel Se ile kirlenmesinin önüne geçilememektedir. Görüldüğü gibi ana problem (2) nolu reaksiyonun oluşumudur. Bunun üstesinden gelebilmek için farklı bir metot geliştirilmiştir. Aşırı sülfit içinde elementel Se çözünür:



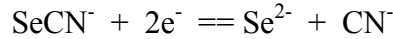
Oluşan bu iyonunda indirgenmesiyle selenid elde edilebilir:



Cd²⁺ ile bu çözeltinin reaksiyonu ile de CdSe elde edilir.

1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ içerisinde 0.1 M Na_2SO_3 ile elementel (toz) Se'un karıştırılmasıyla 5 mM Na_2SeSO_3 elde edilmiştir. Amonyak tamponu ortamdaki Cd^{2+} iyonu ile kompleks yaparak $\text{Cd}(\text{OH})_2$ şeklinde çökme olamamasını sağlamıştır. Ayrıca ikinci bir kompleksleştirici olarak EDTA kullanılmıştır. Böylece hem kadmiyum-EDTA kompleksinin hem de Na_2SeSO_3 'ün redüksiyonu birbirine yakın negatif potansiyellerde olmuştur.

Kazacos'un yaptığı başka bir çalışmada, asidik ortamda oluşacak filmin aşırı Se ile kirlenmesinin (stokiyometrisinin bozulmaması için) önüne geçmek için SeO_2 ve TeO_2 çözeltileri ile KCN karıştırılarak selenyumun ve tellürün siyanürlü kompleksleri yapıldığı anlatılmaktadır (Kazacos 1983). Örneğin elde edilen selenosiyanür kompleksi şu şekilde indirgenir:



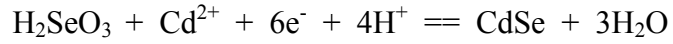
Ancak bu kompleksin indirgenme potansiyeli Cd'un indirgenme potansiyelinden daha negatifte olduğu için her iki türün potansiyellerini çakıştırmak için kadmiyumun EDTA ile kompleksi yapılmıştır. Bu şekilde elektrodpozit edilen CdSe + CdTe heteroyapısı, $\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ kompozisyonunda olmaktadır.

Loizos ve grubu tarafından CdTe, CdSe ve $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ yarıiletken bileşikler, TeO_2 ve H_2SeO_3 'ün değişik miktarlarını içeren asidik çözeltiden katodik olarak elektrodpozit edildi (Loizos *et.al.* 1989). Tabakaların kompozisyonu, kristal yapıları, morfolojileri ve bant aralıkları karakterize edildi. En yüksek kalitedeki $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ince filmlerinin, çok küçük konsantrasyondaki H_2SeO_3 (dar bir potansiyel aralığında) ve Cd'un UPD'si ile mümkün olduğu görülmüştür.

Yine Loizos ve arkadaşları tarafından CdSe ince filmleri asidik bir çözeltiden katodik olarak depozit edilmiştir (Loizos *et.al.* 1991). Cd UPD potansiyelinde depozit olurken, bileşik oluşumunu selenyum iyonunun sınırlı kütle transfer hızı belirlemektedir. Oluşan

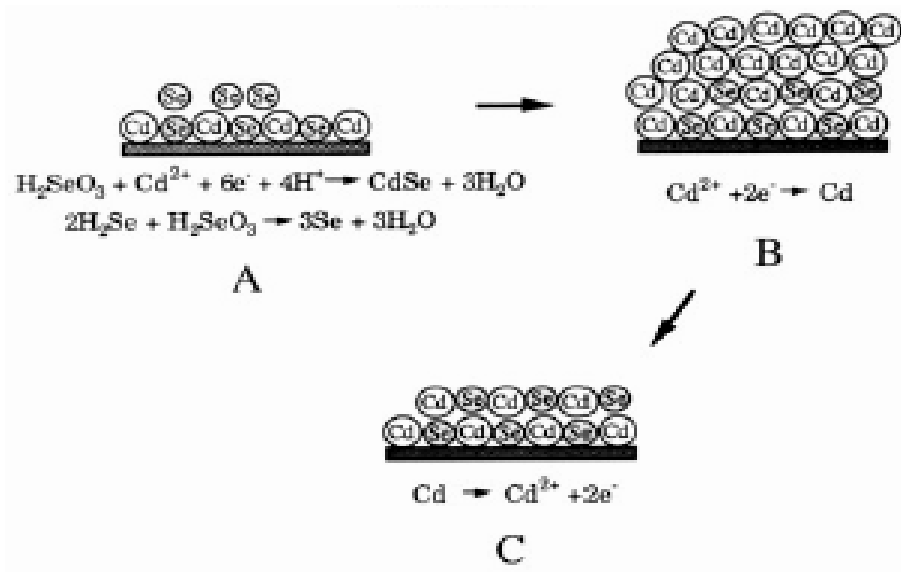
filmin kompozisyonu ve fiziksel özellikleri, selenyum konsantrasyonuna ve uygulanan potansiyele bağlıdır. Oluşan filmlerin genellikle kübik (111) yapısında olduğu gözlenmiştir. En iyi filmler düşük selenyum konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

Sailor ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, CdSe elektrodpozisyonu için net reaksiyon şu şekilde verilmektedir (Kressin *et.al.* 1991):



Bu çalışmada yığın selenyumun eliminasyonu için dönüşümlü depozisyon yapılmıştır (şekil 2.10). Depozisyon çözeltisi olarak 0.1 M CdCl₂, 0.5 M HCl ve 0.3 mM SeO₂ ya da 0.3 M CdSO₄, 0.25 M H₂SO₄ ve 0.3 mM SeO₂ kullanıldı. Substrat olarak Ti ya da Ni kullanılırken referans olarak ise SCE kullanıldı. Depozisyon -0.4 V ile -0.8 V arasında 10 mV/s tarama hızında çevrim yapılarak sağlandı. A kısmında negatif yönde tarama esnasında elektrot yüzeyi Cd ve aşırı Se ile kaplanır. Burada selenyumun difüzyon kontrollü olarak elektrota gelmesi için konsantrasyonu oldukça küçük tutuldu. B kısmında ise Cd'un yığın depozisyonuna tekabül eden -0.8 V'ta, yığın Cd depozit olur. Potansiyel pozitif yöne çevrildiğinde ise bir miktar CdSe ile birlikte yığın Cd sıyrılır (C kısmı). Bu şekilde stokiometrik ve XRD verilerine göre kübik CdSe filmi elde edilmiştir.

İlk kez altın üzerinde CdSe nanokristallerinin elektrodpozisyonunu Hodes ve grubu gerçekleştirdi (Golan *et.al.* 1992). Kuantum noktalarının ya da nanokristallerin ya da agregatların dağılımı zamanla, akım yoğunluğuyla ve depozisyon sıcaklığıyla kontrol edilebilirken bu dağılım oda sıcaklığında bir yılı aşkın süreyle kararlı kalmaktadır. Elde edilen nanokristaller epitaksiyeldir. Depozisyon için 50 mM Cd(ClO₄)₂ ve dimetilsülfoksitte (DMSO) çözünen 15 mM elementel selenyum kullanıldı. Ancak depozisyon yaklaşık 120 °C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoyapılar hegzagonal yapıdadır.

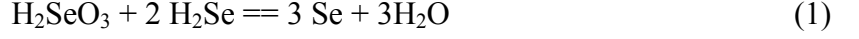


Şekil 2.10. CdSe depozisyon akış şeması (Kressin *et.al.* 1991).

Rajeshwar ve arkadaşları selenyumun redüksiyonunu ayrıntılı bir şekilde incelediler (Wei *et.al.* 1994). 0.5 M Na₂SO₄ içerisinde Se(IV)'ün redüksiyonu bilinen Se(IV)→Se(0)→Se(II-) mekanizması şeklinde tam olmayıp karışıktır. Yapılan voltametri-EQCM (elektron kuartz kristal mikrobals) çalışması, direkt 6 e⁻ lu Se(IV)→Se(II-) mekanizması ile 4 e⁻ lu prosesin yarışmalı bir şekilde ilerlediğini göstermiştir. Sonrasında Se(II-) ve Se(IV) arasında hızlı bir kimyasal reaksiyon neticesinde elektrot yüzeyinde Se(0) oluşur. Daha negatif potansiyellerde ise ilk selenyum tabakası üzerindeki Se(0), Se(II-) şeklinde sıyrılır. Bu hassas denge potansiyel ve elektrolitteki Se(II-) konsantrasyonundan etkilenir. Se(IV)'ün elektrokimyası farklı faktörlerden dolayı komplekstir:

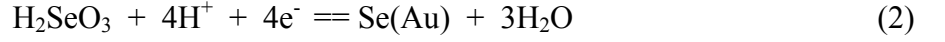
- (a) Elektrot yüzeyinin hassasiyeti: Depozit edilen Se(0) tabakası çoğu elektrot yüzeyini pasive eder.
- (b) UPD: Bazı elektrot yüzeyleri (Au), güçlü metal-Se etkileşimiyle, Se(0)'ın UPD'sini geliştirir. Andrews ve Johnson altın üzerindeki Se(IV)'ün iki redüksiyon piki olduğunu ve bunlardan pozitifte olanın UPD piki olduğunu gösterdi.
- (c) Elektrot ile bileşik (selenid) oluşumu: Au + Se intermetalik bileşiği oluşabilir.

- (d) Kimyasal reaksiyonlar: Elektrokimyasal olarak oluşan H_2Se (selenid) difüzyon tabakasındaki H_2SeO_3 ile çözelti fazında çöken elementel Se (kolloidal) verecek şekilde reaksiyona girerler.

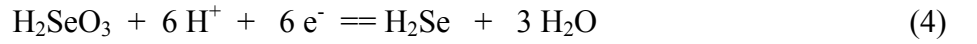
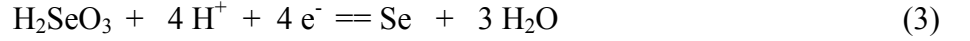


- (e) Se(IV)'ün redüksiyon ürünlerinin zayıf elektroaktivitesi: Grafit elektrot üzerindeki Se(0) elektroinaktiftir.

Bu çalışmada Pt ring-Au disk çalışma, $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 3 \text{ M KCl}$ referans ve Pt spiral ise karşıt olarak kullanıldı. Elektrolit olarak 0.5 M Na_2SO_4 kullanıldı. İlk olarak -0.1 V civarında oluşan pik, UPD pikidir:



-0.4 V civarında oluşan pik ise (3) ve (4) nolu reaksiyonların kombinasyonudur:



Miller ve Kazacos'a göre yüksek Se(IV) konsantrasyonlarında (3) nolu reaksiyona eşdeğer oranda (4) nolu reaksiyonla kombine olan (1) nolu kimyasal reaksiyon gerçekleşir. -0.75 V'larda ise sıyrılma tamamlanamazken (1) nolu reaksiyon sonucu oluşan Se(0)'ın yeniden depozisyonu görülür:



-1.0 V'larda ise UPD tabakası dahil tüm Se(0) sıyrılması olur. Elektrokimyasal olarak oluşan Se(0) gri renkte olurken, kimyasal olarak oluşan Se(0) kırmızı olur. 0.4 mM

H_2SeO_3 ile çalışıldığında kimyasal reaksiyon büyük ölçüde durdurulmaktadır. Bu durumda $\text{Se(II)} \rightarrow \text{Se(0)}$ prosesinin -0.45 V'larda başladığı görülmektedir.

Atomik tabaka epitaksi (ALE)'nin bir analogu olan elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE) tekniği ile tek tabaka CdSe, Stickney tarafından sentezlendi (Lister and Stickney 1996). Bir çevrimde yüzey sınırlı reaksiyonları kullanarak elementlerin atomik tabakalarının oluşumu, ALE'nin temelidir. Elektrokimyadaki yüzey sınırlı reaksiyonlar ise UPD olarak bilinir. ECALE'de bileşik ince filmler bir çevrimde UPD'nin kullanımıyla bir anda bir atomik tabaka oluşturularak elde edilir. Bu çalışmada Au(111) üzerinde CdSe'un ilk tabakasının oluşumu incelenmiştir. Se depozisyonu için 1 mM SeO_2 (pH=2.2) çözeltisi, Se (yığın) sıyrılması için borat tamponu (pH=9.0) ve Cd depozisyonu için ise 1 mM CdSO_4 (pH=4.8) kullanılmıştır. Morfolojik karakterizasyonda ise STM kullanılmıştır. Çalışma elektrotu Au(111), referans elektrot Ag/AgCl (1 M NaCl) ve karşıt elektrot olarak ise Au teli kullanılmıştır. Söz konusu asidik Se çözeltisinin Au üzerinde voltamogramı alındığında iki redüksiyon piki görülmektedir (şekil 2.11.a). 0.4 V'taki pik Se'un UPD'sine karşılık gelirken, 0.0 V'taki pik ise iki ya da daha fazla Se tabakalarına karşılık gelir. Se'un atomik tabakalarının elektroddepozisyonu (H_2SeO_3 'ün Se^0 'a indirgenmesini içeren) için üç metot bulunmaktadır:

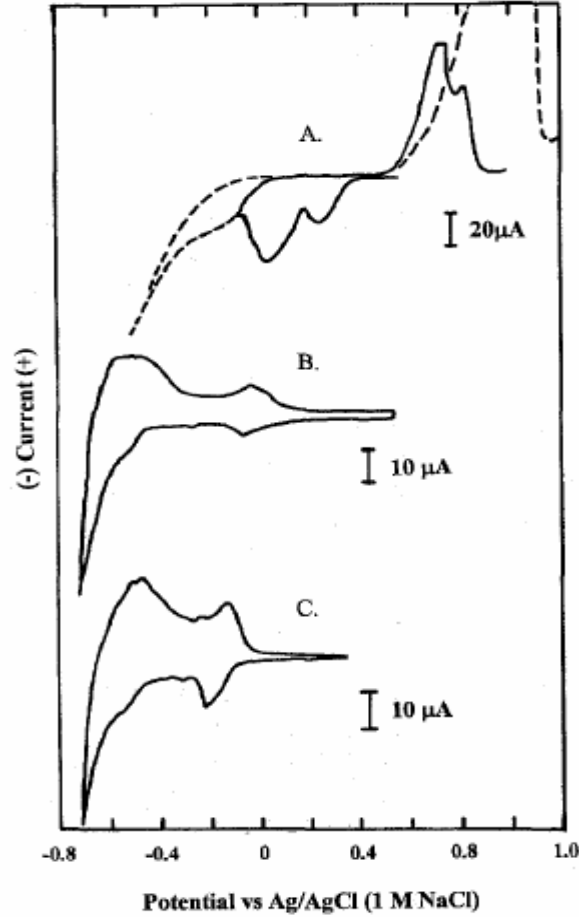
1. H_2SO_3 'ün direkt olarak Se^0 'a indirgenmesiyle
2. İlk aşamada yığın Se depozit edilir. Aynı çözelti içerisinde yığın Se okside (0.7 V) edilerek Se'un atomik tabakası elde edilir.
3. Yığın Se depozit edilen elektrot, sadece borat tamponu içeren çözeltiye alınarak daha negatif potansiyellerde yığın Se'un Se^{2-} halinde elektrottan sıyrılması sağlanarak Se'un atomik tabakası elde edilir.

Bu son metot, ECALE ile CdSe eldesi için oldukça uygun görülmektedir. Çıplak Au üzerindeki Cd'un voltamogramına göre (şekil 2.11.b), geniş UPD piki 0.2 V'ta başlarken, Se/Au üzerindeki UPD piki hem büyümekte hem de yaklaşık 200 mV kaymaktadır (şekil 2.11.c). Kaplanan Se ve Cd miktarları yaklaşık eşit bulunmuştur.

ECALE'deki ilk adım UPD ile Se'un bir atomik tabakasının oluşumunun sağlanmasıdır. Alınan STM görüntülerine göre Se'un UPD'si yüzeyde iki baskın yapıda olmaktadır:

1. $1/3$ kaplamada bir $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısı.
2. Kare şeklindeki sekiz üyeli Se zincirlerinin sıkı istiflenmiş bir tabakası

İlk tabakanın homojen bir şekilde kaplanması zordur. Bu tabakanın üstüne gelen Cd atomik tabakası ile (3×3) birim hücreli CdSe oluşur. Buradaki hem Cd hem de Se'un, $4/9$ kaplama oranına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 2.11. a) Au üzerinde Se çözeltisinin dönüşümlü voltametri, b) Au üzerinde Cd çözeltisinin dönüşümlü voltametri ve c) Se/Au üzerinde Cd çözeltisinin voltametri (tarama hızları 5 mV/s'dir) (Lister and Stickney 1996).

Bouroushian ve grubu ise (Bouroushian *et.al.* 1997) n-tipi CdSe ve CdSe_xTe_{1-x} ince filmlerini su-etilenglikol karışımında 110 °C'de Ti üzerine elektrodpozit etmişlerdir. Elde edilen her iki filmde kübik yapıda olup, CdSe_xTe_{1-x} yapısındaki x yani Se oranı ise 0.4 olarak belirlenmiştir.

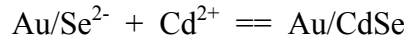
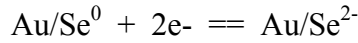
Benamar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, polikristalin CdSe'un iletken substratlar (ITO) üzerine katodik olarak elektrodpozisyonu anlatılmaktadır (Benamar *et.al.* 1998). Depozisyon çözeltisi olarak 0.2 M CdSO₄ (ya da CdCl₂) ve 7 x 10⁻⁴ M H₂SO₃ (pH:1.5-2.5) kullanıldı. Depozisyon potansiyel aralığı (-0.65 V) – (-0.4 V) olarak belirlendi. Oda sıcaklığında yapılan depozit polikristal olurken, 75 °C'de elde edilen depozitlerin yüksek kalitede (111) yapısında olduğu gözlemlendi.

CdSe ince filmleri pH'sı 3.0 olan 0.05 M CdSO₄ ve 0.01 M SeO₂ içeren çözeltiden paslanmaz çelik ve florin tin oksit (FTO) kaplı cam substratlar üzerine Lade ve arkadaşları tarafından elektrodpozit edildi (Lade *et.al.* 1998). Bu çalışmada CdSe elektrodpozisyonuna, pH'nın etkisini incelemek için pH 2-6 aralığında; sıcaklığın etkisini incelemek için de oda sıcaklığından 90°C'ye kadar olan sıcaklıklarda elektrodpozisyon yapıldı. Alınan voltamogramlara göre, pH arttıkça depozisyon potansiyelinin de arttığı, sıcaklık arttıkça ise difüzyon ve iyonik mobiliteler artmasından dolayı depozisyon potansiyelinin düştüğü gözlemlendi. Örneğin, pH'sı 3.0 olan çözelti için CdSe depozisyon potansiyeli oda sıcaklığında -0.59 V iken aynı pH'daki çözeltinin sıcaklığı 90 °C'ye çıkarıldığında potansiyel -0.40 V olmaktadır (Bütün çalışmalarda SCE referans elektrot olarak kullanıldı). Buna karşın oda sıcaklığında pH'sı 6.0 olan çözelti için CdSe depozisyon potansiyeli -0.74 V olmaktadır. XRD sonuçlarına göre hegzagonal (002) fazındaki CdSe ince filmlerinin 1.70 eV'luk bant aralığı değerine sahip olduğu bulundu.

Stickney ve grubunun yaptığı diğer bir çalışmada (Stickney *et.al.* 1999), Au(100) ve Au(111) üzerinde Se ve Te'ün elektrodpozisyonla elde edilen atomik tabakalarının STM ile karakterizasyonunun ve karşılaştırmasının yapıldığı anlatılmaktadır. Buna göre her bir elementin her iki yüzeyde düşük kaplama oranına sahip olduğu görüldü.

Yapıların söz konusu element atomlarının zincirlerinden oluştuğu görüldü. Te depozitinin sadece $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısında olmasına karşın Se'da iki baskın fazın olduğu tespit edildi. Yani Se depozitinde daha çok heterojen bir yapı gözlemlendi.

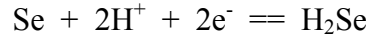
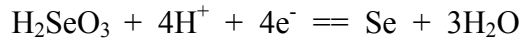
Rajeshwar ve arkadaşları CdSe elektrodepozisyonu için oldukça farklı bir metot geliştirmişlerdir (Myung *et.al.* 1999). Buna göre kimyasal olarak altın elektrot Se ile kaplandı. Sonra sadece Cd^{2+} ve 0.1 M Na_2SO_4 içeren çözeltide bu elektrottaki Se katodik olarak Se^{2-} 'ye indirgenmiştir. Bu yeni metot ile aşırı Se'dan etkilenmeden CdSe elde edildi. Söz konusu proses için voltametri, mikrogravimetri ve fotoelektrokimyasal deneylerden yararlanıldı. Depozisyon mekanizması şöyle olmaktadır:



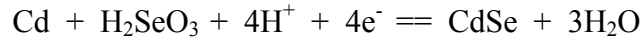
Swaminathan ve grubu mikroişlemci kontrolünde puls elektrodepozisyon tekniğine göre elde ettikleri CdSe ince filmlerini XRD, SEM ve UV-VIS-NIR ile karakterize ettiler (Swaminathan *et.al.* 2000). Tane boyutu ortalama 3000 nm elde edildi. Bu çalışmada CdSe filmleri Ti ve iletken cam üzerinde depozit edildi. Karşıt olarak grafit, referans olarak ise SCE kullanıldı. Depozisyon pH'sı 2.0 (H_2SO_4 ile) olan 0.5 M CdSO_4 ve 10^{-2} - 10^{-3} M SeO_2 içeren çözeltiden yapıldı. Substrat olarak Ti ya da SnO_2 kaplı cam kullanıldı. Referans elektrot olarak ise SCE kullanıldı. Depozisyon oda sıcaklığında -870 mV'ta yapıldı. Oluşan film XRD verilerine göre polikristal karakterde olup, büyüklüklerine göre pikler şöyledir: 67.078 2θ (331), 25.353 2θ (111) ve 42.007 2θ (220). Film kompozisyonu ise XRF ile belirlendi.

Li ve grubunun bir çalışmasında, CdSe nanokristal ince filmlerinin CdSO_4 ve H_2SeO_3 içeren ve pH'sı 2.50 olan çözeltiden 298 K'de ITO ve Ti üzerine elektrodepozit edildiği anlatılmaktadır (Shen *et.al.* 2001). Filmin kompozisyonu, optik özellikleri ve kristalinitesi üzerine pH'nın ve substratın etkisi incelendi. Yaklaşık stokiometrik,

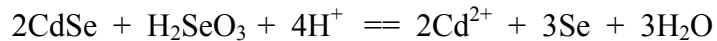
küçük taneli ve büyük absorpsiyona sahip CdSe nanokristal filmleri, 0.25 M Na₂SO₄, 0.25 M CdSO₄ ve 0.25 mM H₂SeO₃ içeren pH'sı 2.50 olan çözeltiden -0.70 V'ta depozisyon yapılarak elde edildi. Pt karşıt, doymun kalomel elektrot (SCE) ise referans elektrot olarak kullanıldı. H₂SeO₃ içeren çözeltinin söz konusu pH'daki voltamogramı Ti üzerinde alındığında iki dönüşümsüz reaksiyonu gösteren iki redüksiyon piki görülür:



Kırmızımsı elementel Se tabakası -0.45 V'ta gerçekleşirken hem H₂Se hem de H₂ gazı çıkışları, -1.0 V'ta gerçekleşir. Eğer her iki iyon aynı ortama konulup katodik yönde tarama yapılırsa CdSe depozisyonunun -0.737 V civarında olduğu görülür. Ancak sıyrılma pikine bakıldığında sadece kadmiyumun sıyrılma piki görülmektedir. Diğer bir deyişle CdSe'a ait herhangi bir sıyrılma görülmemektedir. Akım yoğunluğu H₂SeO₃ konsantrasyonuyla arttığı için CdSO₄ konsantrasyonu değiştirilmesine rağmen H₂SeO₃ konsantrasyonu sabit tutuldu. CdSe depozisyonu -0.70 V'ta yapıldı. Ti üzerindeki muhtemel reaksiyon mekanizması,



şeklindedir ya da H₂SeO₃'ün elementel selenyuma indirgenmesi ile Se ve Cd katı yüzeyinde depozit olur. Aslında Tomkiewicz'e göre oluşan CdSe'da, çözeltideki H₂SeO₃ tarafından etkilenebilir (Tomkiewicz *et.al.* 1982):



sonuçta oluşan CdSe filmi selenyumca zengin olabilir. SeO₃²⁻ iyonunun katodik redüksiyon potansiyelini çözeltideki H⁺ iyonları doğal olarak etkileyecektir. pH'sı 2.0 ve pH'ı 3.0 olan çözeltelerde akım yoğunluğu yüksek olmakta ve doğal olarak

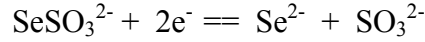
depozisyon oranı da büyük olmaktadır. Oysa pH'sı 2.5 olan çözeltiden yapılan elektrodpozisyonunda, akım yoğunluğu küçük ve kararlı ve depozisyon da o oranda küçük olmaktadır. Bu da tek tip tane boyutuna sahip film eldesini gerektirmektedir. Ayrıca pH'sı 2.0 olan çözeltide meydana gelen H_2 gazı çıkışı filmi bozmaktadır. 30 dakika süresince her üç çözeltiden -0.7 V'ta yapılan depozisyon neticesinde (111) ve (220) pikleri ve Cd piki elde edildi. Alınan XRD'ler karşılaştırıldığında, en güçlü CdSe pikleri ve en zayıf Cd piki pH'sı 2.5 olan çözeltiden elde edildi.

Cachet ve arkadaşları, iki yarıiletken üzerinde elektrodpozit ettikleri CdSe'u, kimyasal kompozisyon ve kristal kalitesi bakımından X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve XRD ile incelemişlerdir (Cachet *et.al.* 2001). Buna göre InP substratındaki depozitte Se kirlenmesi, GaAs substratındaki kirlenmeye göre nispeten az olmaktadır. Aynı şekilde XRD sonuçlarına göre GaAs'teki kristal kalitesi InP'e göre daha düşük çıkmaktadır.

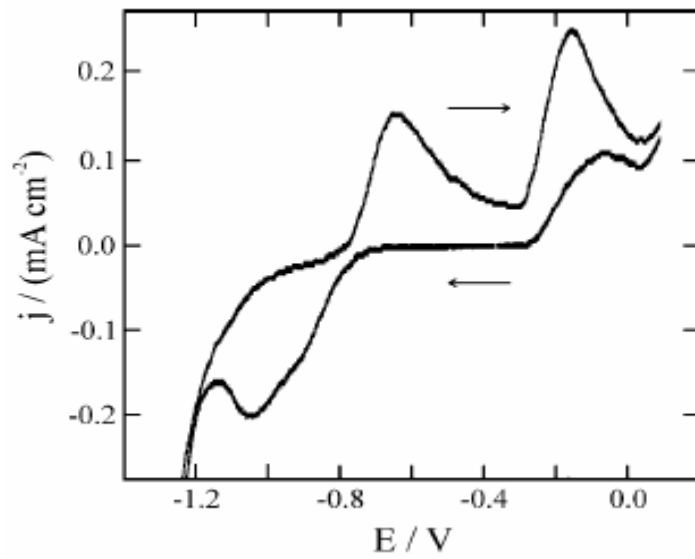
Peng ve grubunun çalışmasında ise yüksek oranda polikristal olan 60 nm çapındaki CdSe nanotelleri, $CdCl_2$ ve SeO_2 içeren bazik çözeltiden (pH 9.0) altın üzerindeki anodik alümina membranda oda sıcaklığında -0.9 V'ta sentezlendi (Peng *et.al.* 2001). Hem pH'yı bazik yapmak, hem de kadmiyumun $Cd(OH)_2$ şeklinde çökmesini engellemek için amonyak kullanıldı. Aşırı Se'dan kaçınmak için bazik pH'da depozisyon yapıldı. Elde edilen nanoteller stokiyometrik olup, XRD verilerine göre hegzagonal karakterdedir.

Heusler ve arkadaşları yaptıkları bir çalışma ile bazik ortamda CdSe elektrodpozit ettiler. $Cd(EDTA)^{2-}$ kompleksi, selenosulfat ($SeSO_3^{2-}$) ve amonyak içeren bazik (pH'sı 9.4) çözeltiden CdSe elektrodpozit edildi (Kutzmutz *et.al.* 2001). Stokiyometrik CdSe elektrodpozisyonu, $SeCN^-$ ya da $SeSO_3^{2-}$ ve Cd^{2+} 'nın EDTA ya da NTA ile komplekslerini içeren bazik çözeltilerden yapılabilir (Szabo and Cocivera 1986). Heusler çalışmalarında çalışma elektrotu olarak Pt, Au, Ti, Si ya da karbon kaplı diskler kullandı. Pt tel karşıt olarak kullanılırken, SEC ise referans elektrot olarak kullanıldı.

Elektrolit sürekli karıştırıldı. ilk önce selenosülfatın elektrokimyasal davranışı altın elektrot üzerinde incelendi:

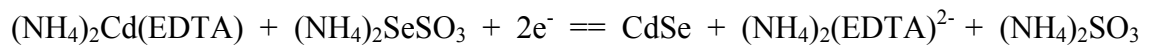


Au elektrot üzerinde $(\text{NH}_4)_2\text{SeSO}_3$ 'ın alınan dönüşümlü voltamogramına göre (şekil 2.12) SeSO_3^{2-} 'nin Se^{2-} 'ye indirgenmesi -0.7 V'da başlamakta ve -1.05 V'ta maksimum noktaya ulaşmaktadır. Oksidasyon için ise iki farklı pik görülmektedir.



Şekil 2.12. 25 °C'de 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SeSO}_3$, 2.15 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ve 4.5 M NH_3 içeren çözeltinin Au üzerindeki potansiyometrik polarizasyon eğrisi (5 mV/s) (Kutzmutz *et.al.* 2001).

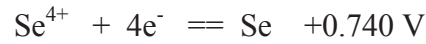
EDTA ve Cd içeren pH'ı 9.4 olan çözeltinin voltamogramı alındığında Cd indirgenmesinin -1.1 V'ta başladığı ve -1.4 V gibi oldukça yüksek bir noktada maksimuma ulaştığı görülür. Ancak depozisyonda bu potansiyellere gidilirse H_2 gazı çıkışı kaçınılmaz olur. CdSe depozisyon mekanizması,



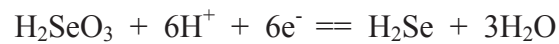
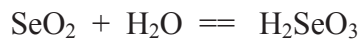
şeklindedir. Bu mekanizmaya göre CdSe oluşumu Cd'un depozisyon potansiyelinden daha pozitif potansiyelde olur. Kararlılık sabiti, $k = 2.6 \times 10^{-17}$ M olan $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$ kompleksindeki Cd'un denge potansiyelinin $E^\circ = -1.136$ V (SCE'ye karşı) olması

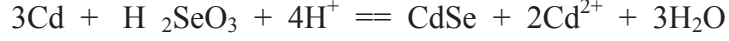
yapılan deneyleri doğrulamaktadır. Benzer şekilde Se/Se^{2-} dönüşümünün standart elektrot potansiyelinin $E^0 = -0.912 \text{ V}$ (SCE'ye karşı) olması depozisyon mekanizmasının doğruluğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca Depozisyon süresince aslında anot gibi davranan karşı elektrotun kırmızı (elementel Se rengi) olması bunu desteklemektedir. Bu şekilde CdSe -1.0 V 'ta elde edildi. Alınan XRD'ye göre elde edilen filmin hegzagonal olduğu görülmektedir.

Sarangi ve Sahu tarafından CdSe nanokristal ince filmleri katodik elektrodpozisyon ile ITO ve Ti üzerine depozit edildi (Sarangi and Sahu 2004). Grazing angle XRD (GXR) sonuçlarına göre kristal boyutları 7-19 nm arasında CdSe elde edildi. CdSe oda sıcaklığında elektro-luminesans ve nano-elektrik cihazlardaki uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabilir. Bu çalışmada elektrodpozisyon parametrelerinin, CdSe nanokristallerinin kompozisyonuna, boyutuna ve optik özelliklerine olan etkisi incelendi. Depozisyon çözeltisi 0.92 M CdSO_4 ve 0.018 M SeO_2 (pH:1.5, 280 K) kullanıldı. Substrat NaOH'e batırıldı ve sonra deiyonize suyla yıkandı. Sonra asetonda ultrasonik olarak temizlendi. Cd ve Se'un depozisyon potansiyelleri,

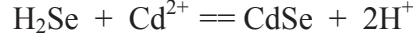


şeklindedir. Se depozisyonu potansiyeli, Cd'un depozisyon potansiyelinden daha pozitifdir. Ancak çözelti kompozisyonu ayarlanırsa potansiyeller yaklaşabilir. Cd konsantrasyonu büyük, Se konsantrasyonu küçük tutulursa bu mümkün olur (Cd/Se : 50/1). CdSe, aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşmaktadır:





CdSe kimyasal reaksiyon sonucu da oluşur:



Bu şartlar göz önüne alınarak 2-5 mA/cm² lik akım yoğunluğunda elektroliz yapıldı. Elektrolitin sıcaklığı ise 280 – 320 K aralığında tutuldu. XRD datalarına göre 25.353 2θ açısındaki baskın (111) CdSe pikini veren numuneler ve şartlar sırasıyla şöyledir:

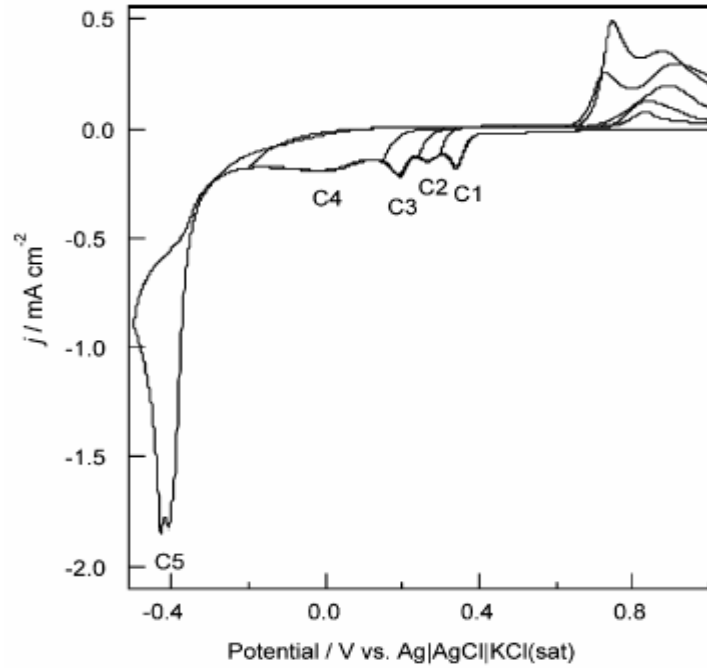
1. 320 K, 5 mA/cm², 10 dk. ve pH 1.5
2. 300 K, 3 mA/cm², 10 dk. ve pH 1.5
3. 280 K, 2 mA/cm², 20 dk. ve pH 1.5

Stickney ve grubu tarafından EC-ALE ile CdSe ince filmlerinin sentezi optimize edildi (Mathe *et.al.* 2004). Farklı potansiyellerde 200 dönüşüm yapılarak en iyi depozisyon şartları optimize edildi. EPMA (Elektron prob mikro analiz) sonuçlarına göre Cd/Se oranı 1.01-1.13 arasındadır. XRD sonuçlarına göre oluşan film kübik yani (111) yönlenmesine sahiptir. Elipsometri ile kalınlığın 70 nm civarında olduğu bulundu. Bant aralığı değeri, UV-VIS spektroskopisi, foto iletkenlik ve refleksiyon adsorpsiyon FTIR ile 1.74 eV olarak bulundu. Bu çalışmanın en dikkat çekici yanlarından birisi, depozisyonu basitleştirmek için aynı pH ve yaklaşık aynı konsantrasyonların kullanılmış olmasıdır. Referans elektrot olarak Ag|AgCl(3 M NaCl) ve çalışma elektrotu olarak ise Au(111) kullanıldı. Kadmiyum çözeltisi olarak pH'sı 5.7 olan 5 mM CdSO₄ (50 mM CH₃COONa.3H₂O) ve selenyum çözeltisi olarak ise pH'sı 5.5 olan 0.5 mM SeO₂ (50 mM CH₃COONa.3H₂O) kullanıldı. Her iki çözeltide de 0.5 M Na₂SO₄ elektrolit olarak kullanıldı. CdSe 30 tabaka (dönüşüm) olana kadar her iki elementte -0.300 V'ta çözeltilerinden ayrı ayrı depozit edildi. Daha sonra kadmiyum -0.550 V'ta, selenyum ise -0.580 V'ta depozit edildi. pH'sı 5.5 olan 0.5 mM SeO₂ çözeltisinin Au(111) üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramına göre, yüzey sınırlı reaksiyon (upd davranışı) gösteren piklerin, 3 tek tabaka selenyuma tekabül ettiği görülmüştür. Bu

durum, elde edilen depozitin upd (tek tabaka) olmadığını göstermektedir (Mathe *et.al.* 2004). pH ve konsantrasyon değişimlerine karşı hassas olan selenyum depozisyonu kinetik olarak oldukça yavaştır. Bunun için selenyumun bir atomik tabakasını elde edebilmek için aşırı (over) potansiyel (-0.6 V gibi) kullanıldı. Ancak bu potansiyelde de atomik tabaka ile birlikte bilindiği üzere yığın Se oluşur. Bu haldeki substrat selenyum içermeyen bir çözeltiye alınıp, daha negatif potansiyellerde (-0.8 V gibi) tutulursa yığın Se, çözünen selenid (Se^{2-}) türlerine indirgenir. Sonra -0.55 V'ta Cd depozit edilir. Bu çevrim bu şekilde devam ettirilirse CdSe oluşur. Ancak depozitte hala Se kirlenmesi de görülebilmektedir. Eğer Se çözeltisinin pH'sı 5.5'ten 9.2'ye getirilirse yığın Se sıyrılması olmayan yeni bir dönüşüm görülür. Bu durumda Se -0.9 V'ta, Cd ise -0.6 V'ta depozit edilir. Sonuç ürünü çok iyi bir stokiyometriye sahip olmakla beraber tekrarlanabilirlikte problemler ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada pH 5.5-5.7 aralığı uygun bulunmuştur. Cd depozisyonu başlangıçta yüzeyde (ilk birkaç tabaka için) alایشm oluşturmaması için -0.5 V'un altında depozit edildi. Ancak daha sonra negatif potansiyellere gidildi (-0.8 V'un altındaki potansiyellere kadar). Söz konusu selenyum çözeltisinde alınan voltamograma göre -0.450V'a kadar yığın depozisyon başlamamaktadır. CdSe depozisyonu için elektrota selenyum çözeltisi içerisinde kaplama için 2 saniye ve çözeltisiz ortamda 15 saniyelik sürelerde -0.3 V potansiyel uygulanırken akabinde 0.5 M Na_2SO_4 ile yıkanan elektrota kadmiyum içerisinde kaplama için 2 saniye ve çözeltisiz ortamda 15 saniyelik sürelerde -0.3 V potansiyel uygulandı. Böylece depozisyon için yeterince süre sağlanmış oldu. Akabinde elektrot tekrar yıkandı. 30 çevrim sonunda depozisyon potansiyelleri artırılarak kadmiyum için -0.55 V'ta ve selenyum için ise -0.58 V'ta sabitlendi. 200 çevrim sonunda işlem sona erdirildi. Her dönüşümde elde edilen Cd ve Se kaplamalarının sırasıyla 0.45 ML ve 0.48 ML olduğu kulometri ile tespit edildi. Optik mikroskop ile yapılan gözlemlere göre film, 30 çevrim sonrası kahverengi, 88 çevrim sonrası kahverengi-mor, 132 çevrim sonrası koyu mor ve 200 çevrim sonrası (70 nm) mavimsi yeşil olmaktadır. Farklı şartlar için Cd/Se oranı 0.93-1.13 arasında değişti. Selenyum depozisyonu için uygun potansiyel aralığının -0.58 V ile -0.68 V olduğu bulundu. XRD sonuçlarına göre 25° , 42° ve 49° 2θ 'lardaki pikler sırasıyla CdSe'un (111), (220) ve (311) yönlenmelerini göstermektedir (JCPDS 19-0191). AFM sonuçlarına göre açılı kristal teraslarının

büyükluğu 200-600 nm aralığındadır. ITO üzerinde büyütülen filmlerin alınan absorpsiyonlarına göre bant aralığı 1.74 eV'tur.

Demir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Se'un Au(111) üzerinde atomik tabakalarının elektrodpozisyonu incelendi (Alanyalıoğlu *et.al.* 2004). Alınan voltamogramlarda iki yüzey sınırlı redüksiyon pikinin (yığın piki gibi) Se(IV)/Se(0) çiftinin standart elektrot potansiyelinden daha negatif potansiyellerde yani aşırı potansiyellerde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bunlara UPD piki denemez (şekil 2.13). Şekilden de görüldüğü gibi 5 redüksiyon piki vardır. C1-C3 pikleri yüzey sınırlı pikler olup kalitatif olarak yüksek iş fonksiyonlu substratlarda gözlenen UPD piklerine benzemektedirler.

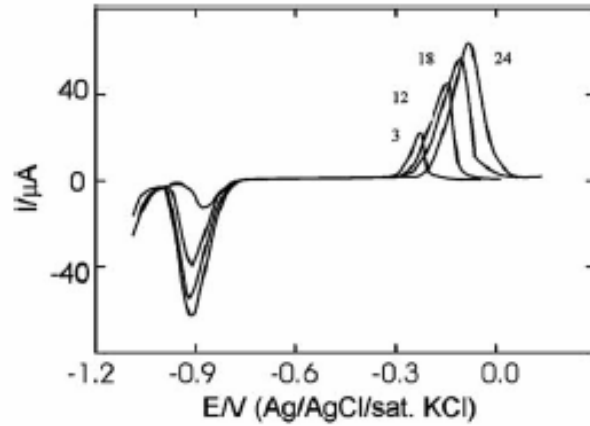


Şekil 2.13. 1 mM SeO₂ ve 0.100 M HClO₄ içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir) (Alanyalıoğlu *et.al.* 2004).

C4 yığın piki olup, C5 ise elementel selenyumun Se(-II)'ye redüksiyonunu gösterir. Yapılan çalışmalarda adsorbe Se(VI)'nın iki elektronlu redüksiyonla adsorbe Se(IV)'e dönüştüğü, bunun da 4 elektronlu redüksiyonla elementel selenyuma (Se(0)) dönüştüğü görüldü. Kulometrik ölçümlere göre kaplanma 0.41 ML olmaktadır ve bu da önceki

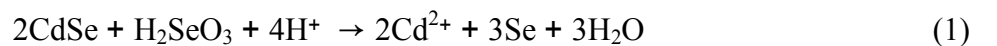
STM sonuçlarıyla paralellik göstermekte yani Au(111) üzerindeki tabakanın $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısında olduğunu göstermektedir.

Foresti ve arkadaşları bir çalışmalarında (Loglio *et.al.* 2005) ECALE metoduna göre Ag(111) üzerinde 50 dönüşüm yaparak CdSe elde ettiler. Cd'un UPD piki iki boyutlu büyüme gösterir. Bu da tabaka tabaka büyüme ya da epitaksiyel depozisyonu sağlar. Bu çalışmada Se iki aşamalı olarak depozit edilmiştir. Önce yığın Se depozit edilmiştir. Sonra Se içermeyen çözeltide, yığın Se sıyrılarak Se'un UPD tabakası elde edildi. Depozit edilen Cd ve Se sıyrıldığında her ikisinin de $75 \mu\text{C cm}^{-2}$ yük vermesi filmin stokiyometrik olduğunu göstermiştir (şekil 2.14). Karakterizasyon ise X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi (EX-AFS) ile yapıldı.



Şekil 2.14. 3 ile 24 Cd tabakasının oksidatif ve ardışık olarak Se tabakalarının redüktif sıyrılmalarını gösteren doğrusal taramalı voltamogramlar (Loglio *et.al.* 2005).

Lokhande ve grubu tarafından (Lokhande *et.al.* 2005) Ti substrat üzerinde, pH'ı 9.0 olan ve sodyum sitrat, kadmiyum ve sodyum selenosulfit içeren çözeltiden, CdSe oda sıcaklığında elektrodepozit edilmiştir. Asidik ortamda (pH 2-3) oluşan filmlerde aşırı Se olmaktadır. Eğer asidik ortamda CdSe oluşumu için Se(IV)'ün Se(II-)'ye indirgenmesi yolu seçilirse aşağıdaki reaksiyona göre selenyum oluşur:

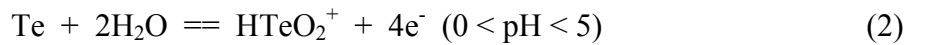


Bu çalışmada 0.02 M CdSO₄, 1.0 M sodyum sitrat ve 0.02 M Na₂SeSO₃ çözeltilerinden elektrodpozisyon yapıldı. Na₂SeSO₃ çözeltisi, pH 9.0'da 0.120 g elementel selenyum (0.05 M) ile 3.0 g Na₂SO₃'ün (0.75 M) karıştırılması ile elde edilmiştir. Bazik ortamda Na₂SeSO₃ çözeltisi Se²⁻ verir:



Kadmiyum ile sodyum sitratın yapmış olduğu kompleksin kararlılık sabiti 10^{9.8} dir ve bu değer, kompleksten Cd'un indirgenmesine izin vermektedir. Depozisyon neticesinde 3.0 µm kalınlığında ve hegzagonal karakterde (XRD sonucuna göre) CdSe filmi elde edilmiştir.

CdTe'nin ilk kez katodik olarak asidik çözeltiden kodepozisyon metoduyla sentezi, Kröger ve grubu (Panicker *et.al.* 1978) tarafından gerçekleştirdi. Bu teknik bundan sonra ilgi görmeye başladı. CdTe katodik olarak CdSO₄ ve TeO₂ içeren sulu bir çözeltiden depozit edildi. Depozisyon potansiyeli < -0.3 V (vs. SCE) olduğunda n-tipi CdTe oluşurken, depozisyon potansiyeli > -0.3 V (vs. SCE) olduğunda p-tipi CdTe oluşmaktadır. Depozisyon oranını, karıştırma ve kısmen TeO₂ konsantrasyonu etkilerken, depozisyonu CdSO₄ konsantrasyonu etkilememektedir. Oda sıcaklığında depozit edilen filmler amorf iken artan sıcaklıkla kristalinite de artmaktadır. Tane boyutu 50-100 nm civarındadır. Her şeyden önce anodik metotlarda stokiyometri kontrol edilemezken katodik metotlarda kontrol edilebilmektedir.



CdTe oluşumu bu iki reaksiyon neticesinde olmaktadır. II. reaksiyonun potansiyeli pH'ya bağlıdır.

$$\Delta E^0 = E_{\text{Te}}^0 - E_{\text{Cd}}^0 = 0.551 + 0.403 = 0.954 \text{ V}$$

$$(G_{\text{CdTe}})_{298} = -24.5 - 2.4T = -25.5 \text{ kcal/mol}$$

Bileşiklerin katodik depozisyonu iki sınıfa ayrılır:

- I. Bileşiği oluşturan saf komponentlerin denge potansiyelleri arasındaki fark (ΔE^0), depozitteki bileşik aktivitesinden dolayı meydana gelen potansiyellerdeki kaymadan büyük olanlar.
- II. Bileşiği oluşturan saf komponentlerin denge potansiyelleri arasındaki fark (ΔE^0), depozitteki bileşik aktivitesinden dolayı meydana gelen potansiyellerdeki kaymadan küçük olanlar.

CdTe, ($\Delta E^0 > (G_{\text{CdTe}})_{298}/2F \Rightarrow 0.954 \text{ V} > 0.143 \text{ V}$) olduğu için I. sınıfa girer. Buna göre CdTe oldukça geniş bir aralıkta depozit edilebilir ($V_{\text{dep.}} = -0.403 + 0.295 \log a_{\text{Cd}^{2+}} - \Delta V$ (CdTe/Cd) ile $V_{\text{dep.}} = 0.143 + 0.295 \log a_{\text{Cd}^{2+}} - \Delta V$ (CdTe/Te)).

Buradaki ΔV aşırı potansiyeldeki değişimi (kaymayı) gösterir:

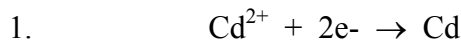
$$\Delta V = \eta + iR$$

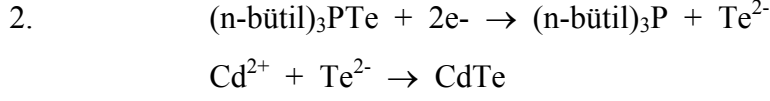
Cd ve Te'ü eşit depozit edebilmek için diğerine göre daha az soy komponentin (Cd) konsantrasyonu yüksek, diğerine göre daha çok soy kabul edilen komponentin (Te) konsantrasyonu ise az tutulmalıdır. Böylece elektrodepozisyon süresince elektrot-elektrolit ara yüzündeki HTeO_2^+ konsantrasyonu sıfıra düşer. Bundan dolayı da Te depozisyonu, difüzyon kontrollü olur. Ancak CdSO_4 miktarında azalma gözlenmez.

CdTe oluşumundaki serbest enerjinin bir sonucu olarak, CdTe oluşumu için gereken Cd, Cd depozisyonu için gereken potansiyelden daha pozitif bir potansiyelde olur ve akabinde Te depozit olur. Ancak depozisyon, difüzyon kontrollü Te'e bağlı olduğu için sınırlıdır. Bunun için HTeO_2^+ konsantrasyonu bir miktar artırılmalı ve çözelti karıştırılmalıdır. Çünkü zaten az olan HTeO_2^+ konsantrasyonunu, hem depozisyon hem de çözünürlüğünün az olması daha da azaltacaktır. Depozisyon CdSO_4 konsantrasyonuna bağlı değildir. Düşük akım ya da pozitif potansiyeller Te'ce zengin CdTe'ü (p-tipi), yüksek akım ya da negatif potansiyeller Cd'ca zengin CdTe'ü (n-tipi) verecektir.

Bu çalışmada depozisyon için 1 M CdSO_4 ve 10^{-5} - 10^{-3} M TeO_2 (pH : 2.5-3) kullanıldı. Katot olarak Ni ya da yarıiletken $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ kaplı cam kullanılmıştır. Te miktarının azalmasının önüne geçmek için devreye normal inert anodun (Pt) yanı sıra Te anodu kullanılmıştır. Akım her ikisinden de geçirilerek, depozisyonlar, 25^0 – 100^0C ler arasında yapılmıştır. Referans elektrot olarak ise SCE kullanılmıştır. Ayrıca depozisyon çözeltisi sürekli karıştırılmıştır. Depozisyon potansiyel aralığının deneysel olarak -0.2 ile -0.6 V olduğu belirlenmiştir. 25^0C deki depozit hemen hemen amorfudur. Ancak diğer yüksek sıcaklıklarda XRD de karakteristik CdTe(111) pikini vermektedir. Tane boyutu ise 50-100 nm civarındadır. Eğer filme tavlama (annealing) uygulanırsa XRD pikleri daha belirgin ve keskin olur.

Cocivera ve Darkowski (1985) tarafından geliştirilen yeni bir proses ile CdTe elektrodepozisyonu, yaklaşık 100^0C 'de Cd^{2+} ve tri-n-bütilfosfin tellür ((n-bütil) $_3\text{PTe}$) içeren propilen karbonat çözeltisinden Ti üzerine yapıldı. Depozisyon aralığı oldukça geniş olup, -650 ile -1600 mV (Ag/AgCl'e karşı) arasındadır. Cd^{2+} 'nin indirgenmesi, (n-bütil) $_3\text{PTe}$ 'ün indirgenmesinden daha pozitif potansiyellerde olur. Te/Cd oranının 1'den az olduğu potansiyeller pozitif potansiyellerdir. Buna göre pozitif potansiyellerde yarışmalı iki proses mümkündür:



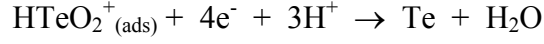


Aslında CdTe depozisyonu daha karmaşıktır. Büyük ihtimalle çözeltide kadmiyum-fosfin-tellür kompleksi oluşmakta ve depozisyon bundan olmaktadır. Buna göre oldukça geniş olan depozisyon potansiyel aralığında yapılan filmler p-tipi olurken, tavlama filmleri n-tipi olmaktadır. Elde edilen gri filmlerin kalınlığı 5.4 µm civarındadır. Te/Cd oranı ise 0.63 ile 1.1 arasındaki değerlerde elde edildi. Depozitler amorf olmakla birlikte 400°C'de tavlama yapıldığında polikristalin kübik hale gelmektedirler.

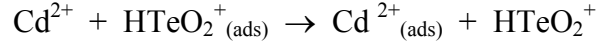
Vedel ve grubu, HTeO_2^+ ve Cd^{2+} içeren asidik çözeltiden CdTe'nin kodepozisyonunu voltametri ile incelediler (Sella *et.al.* 1986). Buna göre, CdTe oluşumu tamamen difüzyon kontrollü olmayıp, depozisyonda HTeO_2^+ 'nin adsorpsiyonu da etkin rol oynar. Başlangıçta adsorbe olan HTeO_2^+ ile çözelti fazındaki Cd^{2+} yer değiştirir. Bunun sonucu olarak da Te(IV)'ün redüksiyon potansiyeli negatife kayar ve limit akım azalır. Elementel Te, pH'ı 7 ve üzerindeki çözeltelerde kararlı değilken pH'ı 7 ve altında olan çözeltelerde kararlıdır. Tellürün homojen depozitlerinin oluşumunda bu önemlidir. Elektrodepozisyon mekanizmasıyla ilgili olarak bazı önemli noktalar vardır:

1. Cd(II) konsantrasyonu Te(IV) konsantrasyonundan çok büyük alınırsa redüksiyona ilişkin tek pik görülür.
2. Yüksek Cd(II) konsantrasyonu akım yoğunluğunun azalmasına yol açar. Bu durum muhtemelen adsorpsiyon reaksiyonlarının, toplam reaksiyon mekanizmasına iştirak ettiğini göstermektedir.

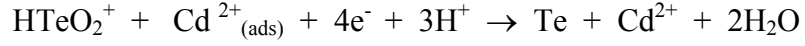
Bu çalışmada pH'ı 1.5 ve sıcaklığı 60°C olan 0.001 M TeO_2 ile 0.001-0.8 M CdSO_4 içeren çözelti kullanıldı. Sadece HTeO_2^+ bulunan ortamda alınan voltamogramdaki pik ile HTeO_2^+ bulunan ortama Cd^{2+} eklendiği zaman alınan voltamogramdaki pik karşılaştırıldığında, hem HTeO_2^+ hem de Cd^{2+} içeren ortamdaki pikin diğer ortamdakine göre küçüldüğü ve negatif potansiyele kaydığı görülür. Buna göre Cd^{2+} yokken,



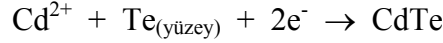
reaksiyonu gerçekleşmektedir. Eğer ortama Cd^{2+} eklenirse,



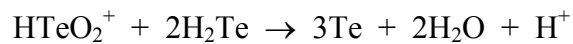
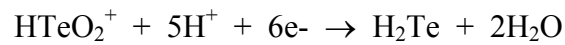
reaksiyonuna göre adsorbe tür ile çözelti fazındaki tür yer değiştirir. Daha sonra daha negatif potansiyellerde HTeO_2^+ indirgenir:



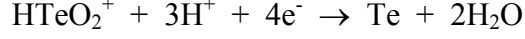
Daha sonra böyle bir elektrot yüzeyinde, CdTe oluşumu daha negatif potansiyellerde gerçekleşir:



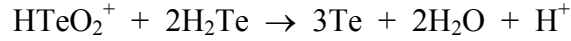
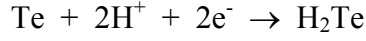
Stickney ve arkadaşları (Gregory *et.al.* 1990), CdTe elektrodpozisyonunun başlangıç safhalarını belirlemek için polikristalin Au, Pt ve Cu elektrotlar üzerinde Cd ve Te'ün UPD davranışlarını incelediler. Cu elektrotlar üzerinde Te depozisyonu oldukça hızlıdır ve potansiyelle kontrol edilemez. Pt üzerinde Te'ün UPD'si ve sıyrılması Pt oksitin redüksiyonu ve Pt oksidasyonu ile aynı yerlerde olurken, Au üzerinde Te'ün (TeO_2 'den) depozisyonu, her depozit edilen Te başına 3.9 elektron gelecek şekilde nettir. Te kaplı Au üzerinde Cd'un UPD'si yapıldığında bir Te atomuna karşılık bir Cd atomunun depozit olduğu görülür. Te'ün elektrokimyası ise pH ve potansiyele bağımlılık gösterir. pH'ı 2.0'ın altındaki çözeltilerde çözünen türü HTeO_2^+ 'dır. HTeO_2^+ iki aşamada indirgenir:



Yüksek HTeO_2^+ konsantrasyonlarında ilk basamak 6 elektronlu bir proses olmasına rağmen, net reaksiyon her depozit edilen $\text{Te}(0)$ için 4 elektronludur:



Genellikle -0.6 V 'tan (SCE'ye karşı) daha negatif potansiyellere gidilirse $\text{Te}(0)$ depozisyonu için ikinci mekanizma ortaya çıkar:



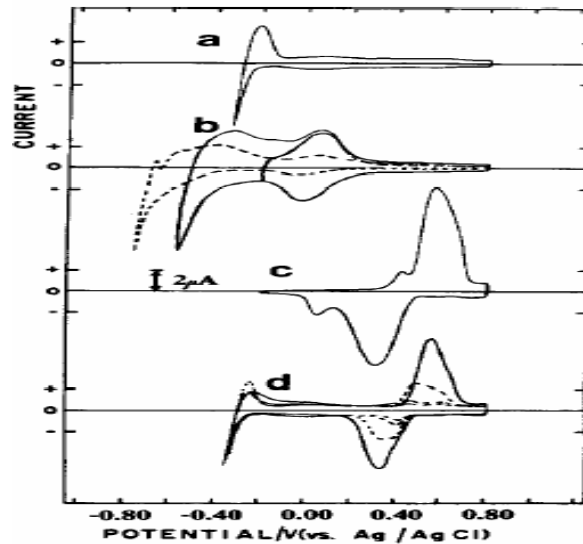
Buna göre pH'ı 3.0'un altında olan, milimolar seviyesinde TeO_2 ve aşırı Cd^{2+} içeren çözeltilerden CdTe elektrodpozisyonu yapılabilir.

Depozisyon öncesi Au elektrot 10-15 saniye gaz- O_2 alevinde tavlandı. Akabinde hemen saf sudan geçirildi. Sonra 5 saniye kadar derişik nitrik asit içerisinde bekletildi. Sonra 0.05 M H_2SO_4 içerisinde voltamogramı alındı (şekil 2.15.a). 0.05 M CdSO_4 ve 0.05 M H_2SO_4 (pH=1.5) içeren çözeltinin Au elektrot üzerindeki UPD'si -0.020 V 'ta olurken sıyrılması 0.068 V 'ta olmaktadır. UPD potansiyeline göre oldukça negatif potansiyelerde olan yığın depozisyon pikinin başlangıcı ile H_2 gazı çıkışı aynı anda olur (şekil 2.15.b). Tam kaplama olması durumunda Cd/Au oranı 0.94 olmasına rağmen alınan voltamograma göre bu oran 0.22 ML (monolayer ya da tek tabaka) kadardır. 0.137 mM TeO_2 ve 0.05 M H_2SO_4 (pH=1.5) içeren çözeltinin Au elektrot üzerindeki voltamogramında sadece UPD ve yığın depozisyonlar ile bunların sıyrılmalarını gösteren pikler alındı (şekil 2.15.c). H_2Te çıkışına ait bir kanıt bulunmadı. UPD bölgesinde gerçekleşen reaksiyon 4 elektronlu mekanizma şeklinde olmakta ve Te 'ün UPD'si 0.30 ML'ye karşılık gelmektedir. Söz konusu depozisyon çözeltisinde sadece bekletildikten sonra 0.05 M H_2SO_4 (pH=1.5) içerisine alınan elektrotta aynı potansiyeller arasında tarama yapıldığında ise piklerin yerlerinin değişmediği

görülmüştür (şekil 2.15.d). Bu voltamogramlardan alınan veriler çizelge 2.1'de verilmektedir. Eğer Cd'un UPD'si ile kaplı elektrot Te ile kaplanır ve Cd'un UPD'si alınırsa piklerin küçüldüğü ve negatif potansiyellere kaydığı görülür. Bu durum Cd ile Te'ün yer değiştirdiklerini açıkça göstermektedir. Bu prosese devam edilirse, negatife kayma, Au üzerindeki sınırlı Te miktarı gereği durur.

Çizelge 2.1. Polikristalin Au üzerinde Cd ve Te'ün UPD ve sıyrılmasına ait veriler (Gregory *et.al.* 1990)

Electrode	Reaction	UPD peak potential/V	$E^{\circ'}/V$	coverage /ML	bulk peak potential/V	UPD-UPS peak splitting/V
Au	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	-0.020		0.22		
	$Cd^0 \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	0.068	0.024	0.22		0.088
	$HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Te(0) + 2H_2O$	0.324		0.29	0.048	
	$Te(0) + 2H_2O \rightarrow HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^-$	0.556	0.440	0.28	0.422	0.232
	$Cd^{2+} + Te(0) + 2e^- \rightarrow CdTe$	-0.368		0.30		
	$CdTe \rightarrow Cd^{2+} + Te(0) + 2e^-$	-0.284	-0.326			0.084



Şekil 2.15. Polikristalin Au elektrot üzerinde a) 0.05 M H_2SO_4 'e ait, b) 0.05 M $CdSO_4$ + 0.05 M H_2SO_4 'e ait ve c) 0.137 mM TeO_2 + 0.05 M H_2SO_4 'e ait voltamogramlar ile d) polikristalin Au elektrotun, 0.137 mM TeO_2 + 0.05 M H_2SO_4 'e maruz bırakıldıktan sonra 0.05 M H_2SO_4 içerisindeki voltamogramı (tarama hızı = 5 mV/s) (Gregory *et.al.* 1990).

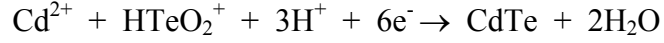
CdTe katodik elektrodpozisyonu susuz ortarlarda da yapılmıştır. Gore ve arkadaşları (1991) CdTe'ü katodik olarak, etilen glikolde elektrodpozit ettiler. -0.8 V'ta depozit edilen filmlerin stokiyometrik ve tek kristal oldukları XRD, SEM ve XPS ile yapılan incelemeler neticesinde tespit edilmiştir.

Kadmiyum kalkojenitler ve bunların kendi aralarında oluşturduğu karma bileşikler, Loizos ve grubu (1993) tarafından titanyum substratlar üzerine elektrodpozisyonla sentezlendi. CdTe, CdSe ve $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ yapıları güneş enerjisi dönüşümü için oldukça elverişli olmaları nedeniyle kaynama noktası civarlarındaki sulu çözeltilerden depozit edildi. Artırılan H_2SeO_3 derişiminin yanı sıra yüksek sıcaklıklarında kristal kalitesini artırdığı tespit edildi. Ayrıca CdSe ya da Se'ca zengin $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ tabakalarının genellikle hegzagonal yapıda kristallendiğı görüldü.

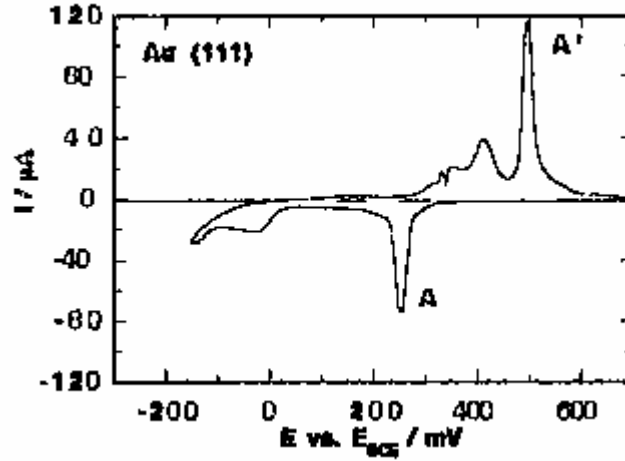
Vanderveen ve Morris (1993), CdTe polikristal filmlerini, Cd^{2+} ve HTeO_2^+ iyonlarını içeren sulu çözeltilerden ışığı geçiren (transparan) yarıiletken substratlar üzerine periyodik puls elektroliz yöntemiyle depozit ettiler. Bu yöntemle göre depozisyon, substrat kısa bir süre başlangıç potansiyelinde (-0.76 V) tutulduktan sonra yine kısa bir süreliğine ikinci bir potansiyelde (-0.60 V) tutularak yapılmaktadır. Film depozisyonu, başlangıç potansiyeli 1 saniyelik sürede -0.76 V, ikinci potansiyelde 0.1 saniyelik sürede -0.60 V olacak şekilde, 2.5 M Cd^{2+} ve 160 ppm HTeO_2^+ içeren pH'ı 1.7 ve sıcaklığı 90°C olan karıştırılan çözeltiden yapıldı. Filmin kalitesi, adhezyon, optik, kompozisyon ve morfolojik bakımlardan incelenmiştir. XRD verilerine göre film (111), (220) ve (311) yönlenmelerine sahip kübik karakterdedir. Çözeltideki türlerin konsantrasyonları azaldıkça (111) refleksiyonuna göre (220) ve (311) yönelmelerinin şiddeti azalmaktadır. Tavlama işleminden sonra kristalinite artmakta ve film p-tipi olmaktadır. Bant aralığı ise 1.48 eV olarak belirlendi.

İlk kez InP (111) üzerine direkt elektrodpozisyonla 85°C sıcaklıkta CdTe'ün heteroepitaksiyel büyümesini Lincot ve grubu (Lincot *et.al.* 1995) gerçekleştirdi.

Depozisyon, 1 M CdSO_4 ve 5×10^{-4} M TeO_2 içeren pH'ı 2.0 ve sıcaklığı 100°C 'den az olan çözeltiden yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre film (111) yapısındadır. CdTe'ün sülfürik asitli ortamdaki elektrodpozisyonu 6 elektronlu bir mekanizmadır:



Au(110), Au(100) ve Au(111) üzerinde Te'ün UPD'si ilk kez in-situ olarak STM ve voltametri ile Hayden ve Nandhakumar (1997) tarafından incelendi. Tarama hızının karekökü ile UPD pik akımı arasındaki lineer bağımlılık, adsorpsiyon faz geçişinin iki boyutlu ani çekirdekleşme ile olduğunu göstermektedir. Elektrokimyasal STM hücresinde SCE referans, Au ya da Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanıldı. Söz konusu yüzeylerde depozisyon çözeltisi olarak 0.4 mM TeO_2 ve 10 mM H_2SO_4 kullanıldı. Tellüre ait dönüşümlü voltamogramda 0.250 V ve -0.034 V'ta iki UPD piki gözlenirken, -0.140 V'ta ise yığın depozisyonun başladığı gözlemlendi. Söz konusu UPD piklerinin sıyrılmaları ise 0.250 V ve 0.500 V'ta olmaktadır (şekil 2.16).



Şekil 2.16. Au(111) üzerinde 0.4 mM TeO_2 ve 10 mM H_2SO_4 içeren çözeltiye ait dönüşümlü voltamogram (tarama hızı = 10 mV s^{-1}) (Hayden and Nandhakumar 1997).

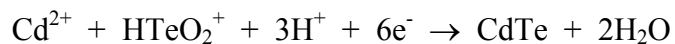
Birinci UPD pikinden sonra Te, Au(111) üzerine depozit edildiğinde büyük hegzagonal (12 x 12) tabaka yapısı oluşur. Oluşan yapı 0.42 ML'ye tekabül etmektedir. İkinci UPD pikinin bittiği yerde durulduğunda ise atomlar arası mesafenin azaldığı ve kaplanmanın 0.90 ML olduğu görülür.

Hayden ve Nandhakumar başka bir çalışmalarında (1998) in-situ STM ile CdTe'ün UPD tabakalarının ECALE tekniği ile tek kristal Au yüzeylerinde epitaksiyel büyümesinin incelendiği anlatılmaktadır. Cd/Te ikili tabaka yapısı Au(111)-(12x12)Te üzerine Cd'nin UPD'si depozit edildiğinde stokiometrik Au(111)-(3x3)CdTe yapısı elde edilmektedir. Gerek STM gerekse kulometri ile hem Cd hem de Te'ün kaplanma oranlarının birbirine eşit olduğu (0.43 ML) belirlendi. Depozisyon esnasında Te'ün yeniden düzenlendiği tespit edildi. CdTe'ün ani iki boyutlu çekirdekleşme ve büyüme kinetiği gösterdiği belirlendi.

Az sayıdaki oda sıcaklığında yapılan CdTe elektrodpozisyonu çalışmalarından biri olması ve farklı bir teknik kullanımı nedeniyle McClure ve arkadaşlarının (Calixto *et.al.* 2000) çalışması ilgi çekicidir. Buna göre Te daha düşük potansiyelde depozit edilirken, Cd diğerine göre daha yüksek bir potansiyelde Mo substrat üzerine depozit edildi. Depozisyon 0.2 M CdSO₄ çözeltisinden -0.6 V'ta yapılırken, 0.0075 M TeO₂ çözeltisinden -0.3 V'ta yapıldı. Çözeltilerin pH'ları 1.5 ve sıcaklıkları ise oda sıcaklığında tutuldu. TeO₂'in sudaki çözünürlüğü oldukça az olduğu için (10⁻³ M kadar), TeO₂ çözeltisi depozisyon süresince karıştırıldı. 2 saat Te ve 1 saat Cd depozisyonu sonucunda elde edilen CdTe filmi, XRD verilerine göre hemen hemen amorfudur. Ancak 20 dakika süresince 200⁰C'te bekletildiğinde ise kübik CdTe'ün karakteristik XRD pikleri elde edildi.

Lincot ve grubu CdTe'ün elektrodpozisyon oranını artırmanın hangi şartlarda mümkün olabileceğini incelediler (Lepiller *et.al.* 2000). Te konsantrasyonunu artırmak gibi yeni elektrodpozisyon şartlarına izin veren teorik bir analizden sonra kompozisyon, pH, potansiyel ve hidrodinamik rejim gibi deneysel parametreler göz önünde bulundurularak istenilen düzeyde CdTe depozisyonu sağlandı.

Asidik ortamdaki (0 < pH < 5) net reaksiyon aşağıdaki gibidir:



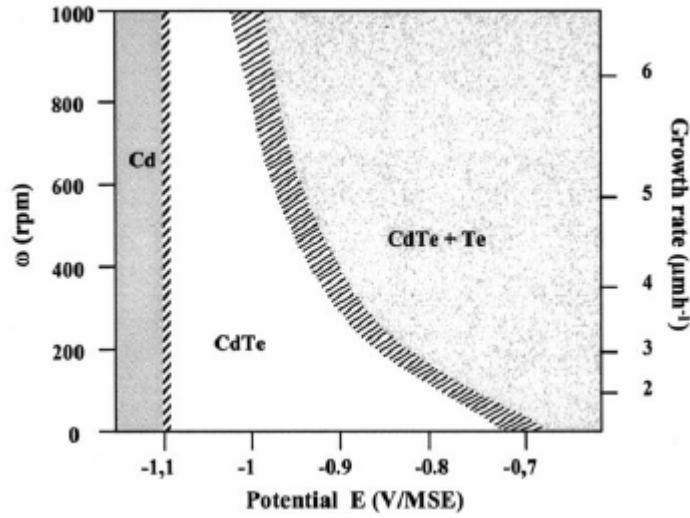
Te(IV) konsantrasyonu 10^{-3} M gibi aslında oldukça yüksek bir değere yükseltilir ve ortamın pH'ı 1.4 yapılırsa, saatte $4.75 \mu\text{m}$ kalınlığında film elde edilebilir. Buna karşılık Cd(II) konsantrasyonu da 1 M'ın üstünde alınmalıdır. Ayrıca substrat döner disk elektrot olmalıdır. Depozisyon çözeltisinin sıcaklığı ise 70°C olmalıdır. Depozisyon potansiyel aralığı ise -1.1 ile -0.7 V (civa sülfat elektrot' a (MSE) karşı) arasında olacak şekilde belirlendi ($E_{\text{MSE}}^0 = 0.658 \text{ mV}$ (SHE'ye karşı)). Depozisyon sonunda film 450°C 'de 15 dakika bekletilirse, CdTe n-tipi yapıdan p-tipi yapıya dönüşür.

Aslında CdTe depozisyonunda potansiyel ve karıştırma hızı olmak üzere iki önemli parametre de etkilidir. Potansiyel yükseltilirse ya da karıştırma hızı artırılırsa film Te'ce zengin olur (şekil 2.17). Bu durumu CdTe oluşumu esnasında yarışmalı olarak gerçekleşen reaksiyonlarla açıklayabiliriz:



Eğer (1) nolu reaksiyon diğerine göre hızlı olursa film aşırı Te içerecektir. Bu iki reaksiyonu eşitlemek ya da ikicisini diğerine göre hızlı yapabilmek için potansiyel mümkün olduğunca Cd'un potansiyeline yakın tutulur ve çözelti karıştırma hızı belli bir seviyede tutulur.

Güneş enerjisi dönüştürücülerinde yani güneş pillerindeki kullanımlarından dolayı kadmiyum kalkojenitlerinin heteroyapılarının elektrodepozisyonu çokça çalışılmıştır. Johnson'da (2000) bu amaçla kimyasal olarak depozit edilen CdS üzerine asidik ortamdan CdTe'ün elektrodepozisyonunu gerçekleştirmiştir. SnO_2 kaplı cam üzerinde n-CdS/p-CdTe yapısı elde edilmiştir.

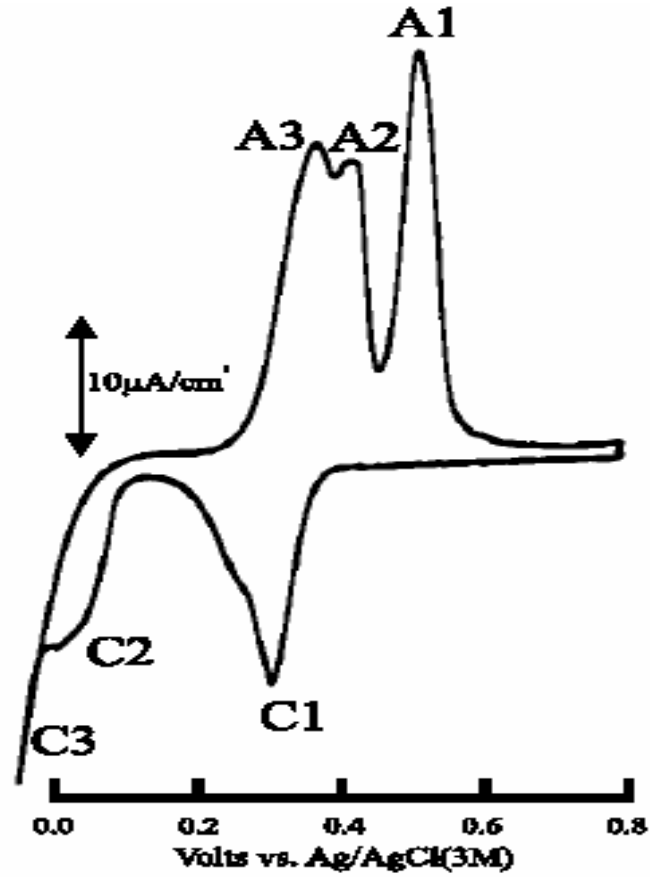


Şekil 2.17. Depozisyon potansiyelinin ve büyüme oranının film kompozisyonuna etkisi (Lepiller *et.al.* 2000)

Stickney ve arkadaşları tarafından (2001) Au(111) üzerinde elektrodepozit edilen Te'ün atomik tabakaları ayrıntılı bir şekilde in situ STM'in yanı sıra yüksek vakumlu-elektrokimyasal hücre (UHV-EC), düşük enerjili elektron difraksiyonu (LEED) ve Auger elektron spektroskopisi (AES) teknikleriyle incelendi. Voltametrde görülen iki pikin Te'ün UPD pikleri olduğu farz edilebilir. Ancak voltametriden açıkça görüldüğü gibi depozisyon kinetiği oldukça yavaştır ve Te'ün atomik tabakaları aslında aşırı potansiyellerde oluşur (şekil 2.18). Depozisyon öncesinde yüzey TeO_2 türleriyle kaplanır. Sonra bu tabaka Au(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30⁰-Te yapısına dönüşür ve kaplanma 1/3 ML kadar gerçekleşmiş olur. Başlangıç yapısı simetrik (13×13) yapısındayken, sonra simetrisi düşük, rombik (eşkenar dörtgen) bir yapıya dönüşür. İkinci UPD piki süresince kaplanma artarak önce 0.36 ML'lık bir kaplanmada bir ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) yapısı sonra 0.44 ML'lık bir kaplanmada bir (3×3) yapısı oluşur. Bundan sonra yüzeyde tek atom derinliğine sahip çukurlar oluşur.

Oda sıcaklığında nadiren yapılan CdTe elektrodepozisyon çalışmalarından biri de Choi ve Lee (2002) tarafından yapıldı. Elektrodepozisyon, O_2 varlığında (N_2 gazı geçirilmeden) ve yokluğunda (N_2 gazı geçirilerek) gerçekleştirilmiştir. Doygun kalomel elektrota karşı (SCE), saf Cd ve Te iyonlarının depozisyon potansiyelleri sırasıyla -0.64 V ve 0.31 V'tur. CdTe'ün serbest oluşum entalpisi, $\Delta G = -106.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ dir. Buna

göre Cd, Cd ve Te içeren çözeltiden -0.087 V'ta dahi depozit edilebilmektedir. O halde CdTe elektrodepizyonu -0.087 V ile -0.64 V arasındadır.



Şekil 2.18. pH'sı 2.1 olan, 20 mM H_2SO_4 ve 0.25 mM HTeO_2^+ içeren çözeltide, Au(111) elektrodunun 5mV/sn. tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı (Sorenson *et. al.* 2001).

Bu çalışma kapsamında CdTe'ün elektrodepizyonu, 0.05 M CdSO_4 , 0.01 M K_2TeO_3 , 0.1 M HClO_4 ve etilen glikol içeren çözeltiden, HgCdTe üzerine gerçekleştirilmiştir. HgCdTe elektrotu %0.2 oranında brom içeren metanol çözeltisinde 15 saniye bekletildikten hemen sonra depozisyona alındı. Depozisyon çözeltisi olarak kullanılan elektrolit hem 30 dakika süresince azot gazı geçirildikten sonra hem de hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Depozisyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Önce elektrota 1 saat süresince 0.0 V uygulanmış, sonra -0.4 V ve -0.5 V'larda elektrodepizyon yapılmıştır. Elde edilen filmler stokiyoimetrik. Azot gazı geçirilen ya da geçirilmeyen çözeltilerden -0.4 V'ta elde edilen filmlerin XRD verilerine göre

yönelimleri aynı yani (311) olmasına karşın, gaz geçirilen filmin (311) pikinin şiddeti çok yüksek bulunmuştur. Aynı şekilde azot gazı geçirilen ya da geçirilmeyen çözeltilerden -0.5 V'ta elde edilen filmlerin XRD verilerine göre yönelimleri, sırasıyla (111) ve (220) olmakta, ancak gaz geçirilen filmin (111) pikinin şiddeti çok yüksek çıkmaktadır. Filmlerin pürüzlülük değerlerine bakıldığında azot gazı geçirilen çözeltilerden elde edilen filmlerin pürüzlülük değerleri, gaz geçirilmeyen çözeltilerden elde edilenlerin pürüzlülük değerlerinden çok küçüktür. Azot gazı geçirilmeyen ortamda, moleküler oksijen indirgenme sonucu H_2O_2 ya da H_2O 'ya gitmektedir. Oluşan bu reaksiyonlar ise depozitin pürüzlülüğünü arttırmıştır.

Stickney ve arkadaşları ECALE metoduna göre otomatik akışkan depozisyon hücresi içerisinde CdTe'ü elde ettiler (Flowers *et.al.* 2002). Atomik tabaka epitaksi tekniği, bir anda bir bileşiğin bir atomik tabakasının yüzey sınırlı reaksiyonlarla depozisyonuna dayanır. EC-ALE'de ise atomik tabakaların oluşumu için upd kullanılır. Oksitlerin haricinde en çok elektrodepozit edilen bileşik yarıiletken CdTe'dür. Fotovoltaiklerdeki kullanımında enerji dönüşümünün çok hızlı olması, CdTe'ü elektrodepozisyonu en çok çalışılan bileşik haline getirmiştir. Yüksek kalitede elektrodepozisyon ile elde edilen CdTe tabanlı fotovoltaikler ticaridir. Bu amaçla, CdTe'ün elektrokimyasal sentezi çalışılmıştır. Bu çalışmada kadmiyumun redüktif upd'si gibi bazik tellür çözeltilerinin direkt redüktif upd'si kullanılmıştır. Alınan voltamogramlara göre, bazik tellür çözeltilerinin redüktif upd potansiyeli ile kadmiyumun redüktif upd potansiyelinin çakıştığı görülmüştür. Ancak tellürün her atomik tabakasının yanı sıra bir miktar da yığın tellürün depozit olduğu görülmüştür. Bunun içinde tellürün redüktif upd depozisyonu akabinde yığın tellürün sıyrılması işlemi yapılmıştır. Elde edilen filmin (XRD'sine göre) baskın (111) oryantasyonunda olduğu ve bant aralığının da 1.55 eV (refleksiyon adsorpsiyon ölçümlerine göre) olduğu görülmüştür.

Oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığına yakın düşük sıcaklıklarda yapılması elektrodepozisyonun en önemli avantajlarından biridir. Böylece interdifüzyondan kaynaklanan yapı bozuklukları oluşmamaktadır. Ayrıca elektrodepozisyon bu ve benzeri birçok yönüyle genellikle düşük maliyetli bir metottur. Elektrodepozisyon,

bileşiklerin elektrodpozisyonunda en çok tercih edilen metottur. Kodepozisyonda genellikle elementlerden birinin konsantrasyonu düşük tutulur. Böylece söz konusu elementin depoziti diğer elementin bol depozisyonuyla hızlı bir şekilde bileşiğe dönüşür.

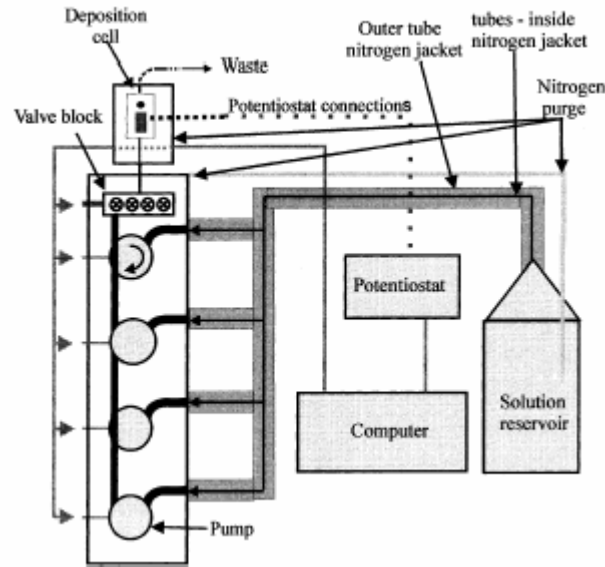
EC-ALE metodu, upd bölgesinde atomların depozisyonuna dayalı olduğu için iki boyutlu yapı oluşumu sağlanmaktadır. EC-ALE’de ilk atomik tabaka bir yüzey bileşiğinin Gibbs oluşum enerjisinden dolayı oluşmaktadır. Bu metotla ayrıca çevrim sayısı ile kalınlık kontrol edilebilmektedir. 10 çevrim ya da daha fazla çevrim yaparak depozitin büyütülmesi için otomatik akışkan depozisyon hücresi geliştirilmiştir (şekil 2.19). En iyi kalitedeki CdTe (mavi renkli) 200 çevrim sonunda (85 ML) elde edilmiştir. Her çevrimde 0.4 ML elde edilmektedir.

Başlangıçta EC-ALE’de depozisyon, ince-tabaka akışkan hücresi ile yapılmıştır (şekil 2.20.a). Ancak bu sistemde depozitin üstünde kabarcıklar kaldığı için depozitler etkilenmektedir. Bunun yerine şekil 2.20.b’deki sistem geliştirilmiştir. Ancak bu sistemde de ince-tabakanın yıkanması esnasında potansiyel kaybı olmaktadır. Son olarak bu çalışmada kullanılan sistem geliştirilmiştir (şekil 2.20.c). Bu sistemin en önemli avantajı diğerlerine göre çok daha az kullanılan çözeltilerin değiştirilmesi esnasında potansiyelin kontrol edilebiliyor olmasıdır.

Stickney ve grubunun yaptığı bu çalışmada, referans olarak $\text{Ag} | \text{AgCl} \text{ } 3 \text{ M NaCl}$, çalışma elektrotu olarak ise ITO ve Au kullanılmıştır. Kadmiyum kaynağı olarak pH’sı 5.7 olan (50 mM CH_3COONa) ve 0.5 M Na_2SO_4 içeren 5.0 mM CdSO_4 kullanılmış olup, Te kaynağı olarak ise 0.5 M Na_2SO_4 ve 0.05 mM TeO_2 içeren iki farklı pH’ya (2.0 ve 10.2) sahip çözeltiler kullanılmıştır.

Termodinamik olarak bir soy elementin ona göre daha az soy bir element ile upd depozisyonuyla kararlı bir atomik tabaka oluşturması mümkün değilmiş gibi gözükmektedir. Oysa CdTe tam da bu yolla elde edilmiştir. pH’ı 2.0 olan HTeO_2^+

çözeltisinden 0.1 V'ta Au (en soy elementlerden biri) üzerinde tellürün upd'si gerçekleştirilir, akabinde de CdSO₄ çözeltisi, tellürün atomik tabakası üzerine -0.6 V'ta upd potansiyelinde depozit edilir.



Şekil 2.19. Depozisyon (akışkan) hücresi, potansiyostatı, bilgisayarı ve azot gazı tesisatı ile komple bir EC-ALE çalışma sistemi (Flowers *et.al.* 2002).

Ancak bu prosese bu şekilde devam edildiğinde 0.1 V'ta tellür depozit edilirken kadmiyumun sıyrılması gerçekleşmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek için bu konuyla ilgili ilk çalışmalarda tellürün oksidatif upd'si çalışılmıştır:



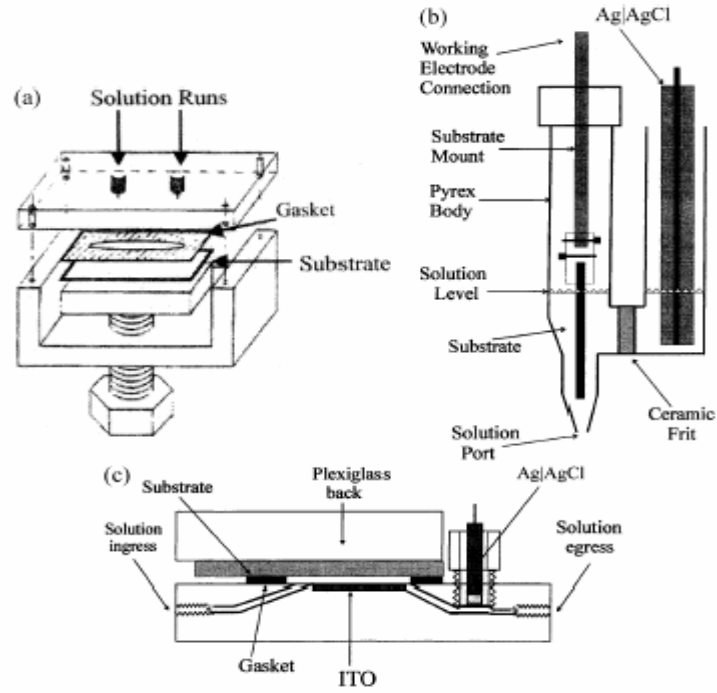
Ancak bu dönüşüm -1.14 V'ta olmaktadır (SHE'a karşı) ve dolayısıyla HTe⁻ çözeltileri de karalı olmamaktadır. Buna rağmen, bu dönüşüm tellürün redüktif upd'sinde kullanılmaktadır. Ancak çok küçük konsantrasyonlardaki kararlı HTeO₂⁺ çözeltilerinin indirgenmesinde bile tellürün kinetiğinin yavaş olmasından dolayı az miktarlarda Cd kaplı elektrotta yığın Te oluşmaktadır:



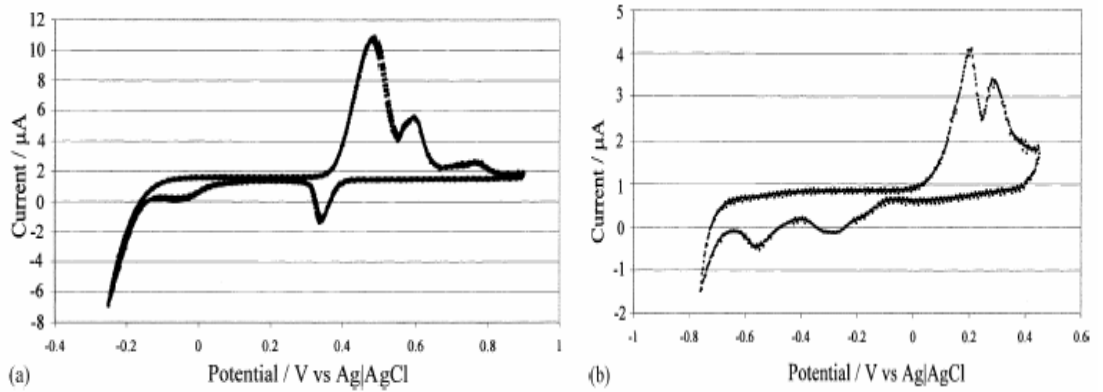
Bunu önlemek içinde tellür içermeyen bir elektrolitte oldukça negatif potansiyelerde yığın tellür HTe^- halinde uzaklaştırılmaktadır:



Böylece Cd kaplı elektrotta $\text{Te}_{(\text{upd})}$ kalır. Sonuçta net reaksiyon (1) nolu reaksiyon olduğundan yapılan işlem redüktif Cd/oksidatif Te upd'si olmaktadır. Ancak burada tellür 0.1 V yerine -0.7 V'ta asidik çözeltiden depozit edilmiş ve yıkanan substrat tellür içermeyen elektrolitte -1.1 V'ta tutularak yığın tellür uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde EPMA sonuçlarına göre yüksek kalitede stokiometrik film elde edildiği anlaşılmaktadır. Eğer redüktif Cd/redüktif Te upd prosesi uygulanırsa her iki çözeltiye de tek bir potansiyel uygulanacağı için potansiyel kaybı olmayacaktır. Buna göre her iki komponentte -0.7 V'ta depozit edilebilecektir. Ayrıca yığın sıyırma basamağı da olmayacaktır. Bununla birlikte depozisyon çözeltileri arasında yıkama olmayacaktır. pH'ı 2.0 olan HTeO_2^+ çözeltisinin Au elektrottaki voltamogramına (şekil 2.21.a) bakıldığında üç redüksiyon piki olduğu görülmektedir. Bunlardan 0.4 ve 0.1 V'taki pikler yüzey sınırlı depozisyon pikleri olup, -0.3 V civarlarında başlayan pik ise yığın tellürdür. Standart $\text{HTeO}_2^+ | \text{Te}$ dönüşüm potansiyeli 0.5 V civarında olduğuna göre buradaki yüzey sınırlı pikler aslında aşırı potansiyellerde olmaktadır ve bu yüzden teknik olarak bunlar upd piki olamazlar. Tellür depozisyonu yavaş bir kinetiğe sahiptir. Bazık ortamda (pH 10.2) ise sıyrılma ve depozisyon pikleri arasındaki mesafenin artışı kinetiğin daha da yavaş olduğunu göstermektedir (şekil 2.21.b). Bu ortamda -0.7 V'a kadar yığın Te oluşmamaktadır (Her iki voltamogramda tarama hızı 5 mV.s^{-1} dir). Buna göre, -0.6 ile -0.7 V arasında tellürün yüzey sınırlı atomik tabakaları depozit edilebilmektedir.



Şekil 2.20. EC-ALE’de kullanılan akışkan hücreler (Flowers *et.al.* 2002).



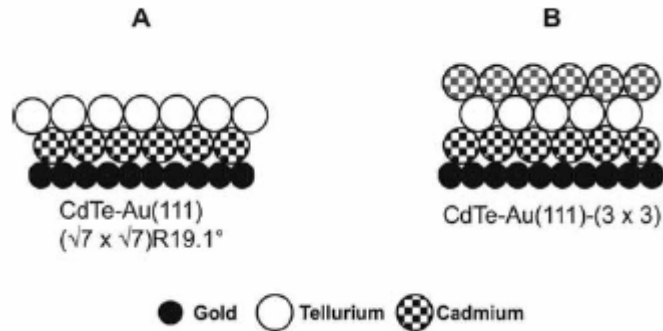
Şekil 2.21. **a)** Tellürün pH’ı 2.0 ve **b)** pH’ı 10.2 olan ortamlardaki dönüşümlü voltamogramları (Flowers *et.al.* 2002).

Buna göre Te -0.7 V’ta, Cd ise -0.6 V’ta depozit edilmiştir. Te_(yığın) sıyrılma basamağı yapılmamıştır. Çünkü EPMA sonuçları filmin stokiometrik olduğunu ve her dönüşümde 1 ML oluştuğunu göstermektedir. Bazik ortamda yıkama olmaması, az da olsa kodepozisyonu kaçınılmaz kılmaktadır. Bunun için çözelti değişimi esnasında

devre açılmıştır. -0.1 V'ta elde edilen depozit, eski substrat görünümünde olup, elipsometri ile depozite rastlanmamıştır. Bu potansiyelde 200 çevrim sonunda ise depozit gümüşümsü mavi olmaktadır. -0.5 V'ta yapılan depozit ise kullanılmamış altın substrat renginde olmaktadır. -0.8 V ve üzerindeki depozisyonlarda ise depozit kum şeklindedir. Başlangıçta çeşitli renklerde lekeler ihtiva eden kum plajı şeklindedir. Bu da Te depozisyonunun yüzey sınırlı değil de kütle transfer limitli şartlarda üç boyutlu büyüme ile olduğunu göstermektedir. Cd/Te oranı 0.95-0.90 olmaktadır. Bu çalışma kapsamında aşırı tellürün elektrodu pasive etmemesi için tellür konsantrasyonu düşük tutulmuştur.

Aynı ortam için redüktif Cd/oksidatif Te çalışması da yapılmıştır. Buna göre depozit biraz daha homojen elde edilmiştir. XRD sonuçlarında göre baskın (111) yönlenmesinin yanı sıra (220) ve (311) yönlenmesinin de olduğu görülmüştür.

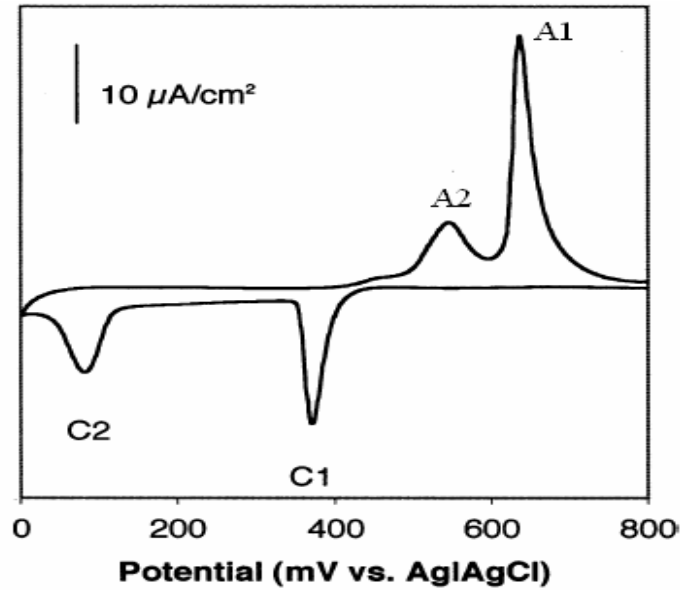
Stickney ve arkadaşları başka bir çalışmalarında (2002) ECALE tekniğine göre Au(111) üzerine elektrodepozit edilen CdTe tek tabakalarını, AES, LEED, in situ STM ve XPS ile incelediler. İlk tabaka hangi element olursa olsun gerek $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -CdTe, gerekse (3x3)-CdTe yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Eğer önce Cd, sonra Te ve tekrar Cd tabakası depozit edilirse elde edilen yapı (3x3) yapısında olmaktadır (şekil 2.22).



Şekil 2.22. CdTe tek tabakalarının kesit modelleri (Varazo *et.al.* 2002)

Takahashi ve arkadaşları ise oda sıcaklığındaki bazik çözeltiden CdTe elektrodpozisyonunu gerçekleştirdiler (Takahashi *et.al.* 2002). Depozisyon için pH'ı 12.0 olan 100 mM Cd-EDTA kompleksi ve 0.50-0.10 mM TeO₂ içeren çözeltileri kullanmışlardır. Çalışma elektrotu olarak Si(111), referans elektrot olarak Ag | AgCl ve çalışma elektrotu olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Söz konusu pH'da (karanlıkta) Cd-EDTA kompleksi indirgenmeyeceği için uygulanan potansiyelde sadece Te yüzeye gelmiştir. Sonra 300 W'lık Xe lambası altında Cd-EDTA kompleksi indirgenmiştir. Depozisyon potansiyeli söz konusu bazik ortam için -1.10 V olarak belirlendi. Depozisyon bu şekilde yapılmıştır. Elde edilen CdTe'ün, (yayında verilmeyen) XRD sonucuna göre kübik (111) yapısında olduğu belirtilmektedir.

Demir ve arkadaşları ise Au elektrotlar üzerinde Te tek tabakalarının UPD'sini elektrokimyasal kuartz kristal mikrogravimetri (EQCM) ve kronokulometri ile incelediler (Nicić *et.al.* 2002). Buna göre UPD bölgesinin pozitif potansiyellerinde (0.7 V) TeO₂'nin TeO₃²⁻, TeO₂ ya da HTeO₂⁺ halinde adsorbe olduğu görülmüştür. Referans olarak Ag | AgCl ün kullanıldığı çalışmada, biri 0.4 V, diğeri de 0.1 V'ta olmak üzere iki tane UPD piki gözlenmiştir (şekil 2.23).



Şekil 2.23. Au(111) elektrotu üzerinde 0.25 mM TeO₂ ve 0.10 M HClO₄ çözeltisinin UPD bölgesine ait dönüşümlü voltamogram (tarama hızı: 0.100 V/s) (Nicić *et.al.* 2002).

Kronokulometri, ilk UPD pikinin $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur. Bu da HTeO_2^+ 'nin 4 elektronlu redüksiyonla Te'e indirgenmesi demektir. Ayrıca 0.41 ML'lık kaplanmanın olduğu bu pikte iki boyutlu ani çekirdekleşme ve büyüme mekanizması sonucu depozisyon olmaktadır. İkinci UPD piki ise çözeltideki HTeO_2^+ 'nin redüksiyonu sonucu daha yoğun bir tek tabakanın depozisyonunu göstermektedir. Bu pik sonrası toplam kaplanma 0.90 ML civarında olmaktadır.

Miyake ve grubu amonyaklı bazik bir çözeltiden 70°C 'de ve -0.7 V 'ta CdTe elektrodpozisyonunu gerçekleştirdiler (Miyake *et.al.* 2003). Amonyak, kadmiyumun bazik ortamda $\text{Cd}(\text{OH})_2$ şeklinde çökmemesi için kullanılmıştır. En uygun depozisyon için belirlenen konsantrasyon değerleri Cd(II) için 100 mM alınırken, Te(IV) için ise 10 mM alınmıştır. Bu çalışma kapsamında, elektrodpozisyona katkı yapması açısından, 500 W'lık Xe lambasından yararlanılmıştır. Bu çalışmada, Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} iyonlarının depozisyona etkileri incelenmiştir. Buna göre, en büyük tane boyutuna sahip filmlerin Cl^- lü ortamlardan elde edildiği tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

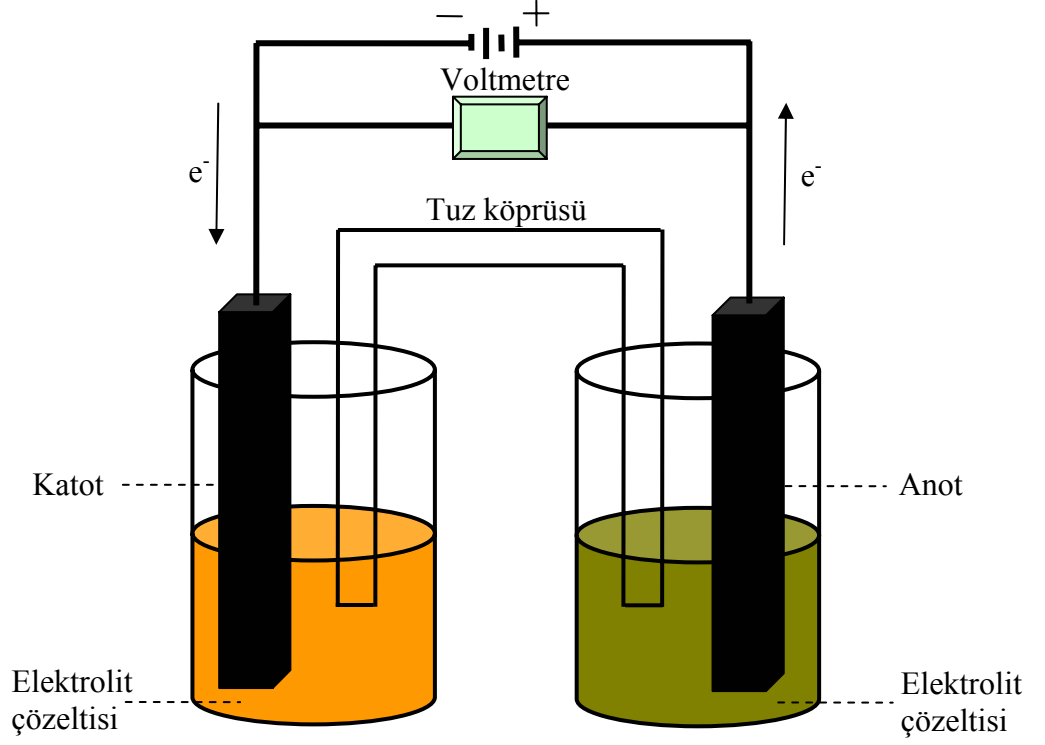
3.1.1. Elektrokimyasal İşlemlerde Kullanılan Materyaller

Kimyasal dönüşümlerin elektrik enerjisi kullanarak gerçekleştirildiği elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

3.1.1.a. Elektrokimyasal Hücre

Bir elektrokimyasal hücre, her biri uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, katot ve anot elektrot olarak adlandırılan iki iletken ibarettir. Bir hücrede bir akım oluşabilmesi için, elektrotların bir metalle dış bağlantılarının yapılması, çözeltiler arasında birinden diğerine iyon geçişine imkan verecek bir temas olması ve her iki elektrotta elektron aktarım reaksiyonunun gerçekleşmesi gereklidir. Anot, yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği, katot ise indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrottur. Elektrokimyasal bir sistemde elektroaktif madde yükseltgen ya da indirgen olarak davranabilir. Yükseltgen, kuvvetli elektron ilgisine sahip ve bu yüzden karşısındaki türden elektron alma eğilimi olan maddedir. İndirgen ise karşısındaki maddeye kolayca elektron verebilen türdür. Elektrokimyasal reaksiyon, güç kaynağının pozitif ucuna anodun, negatif ucuna da katodun bağlanmasıyla gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücrelerin çoğunda, reaktifler arasındaki doğrudan reaksiyonun önüne geçmek amacıyla anot ve katot ayrı çözeltilere daldırılır. Şekil.3.1'den görüleceği üzere ayrı hücrelerdeki anot ve katot bölmeleri dışarıdan cam ya da plastikten yapılmış bir tuz

köprüsü vasıtasıyla birleştirilmiştir. Tuz köprüsünün amacı, elektriksel bağlantıyı sağlarken, hücrenin iki yarısının içeriklerini birbirinden ayrı tutmaktır.



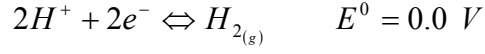
Şekil 3.1. İki elektrotlu bir elektroliz hücresi

Tuz köprüsünde genellikle KCl, NH_4NO_3 , KNO_3 gibi tuzlar kullanılır ve bu tuzların anyon ve katyonları yaklaşık olarak aynı hızda hareket ederler. Bu tuzlardan birinin çözeltisini içeren tuz köprüsü, iki yarı hücre arasında bağlantıyı sağladığında, iki daldırma sınırında oluşacak sıvı bağlantı gerilimleri küçük ve birbirine ters yönde olacaktır. Dolayısıyla sıvı bağlantı gerilim değeri en aza indirilmiş olur. Elektrokimyasal hücrede elektrot reaksiyonu, bir metal veya yarıiletken ile çözelti arasındaki faz sınırı olarak ifade edilen ara yüzeyde, elektron aktarımıyla meydana gelen heterojen kimyasal bir değişimdir. Elektrokimyasal hücreler ya galvanik ya da elektrolitiktir. Galvanik hücreler elektrik enerjisi depolayan pillerdir. Bu hücrelerde elektrotlardaki reaksiyonlar kendiliğinden olur. Oysa, bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik

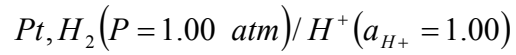
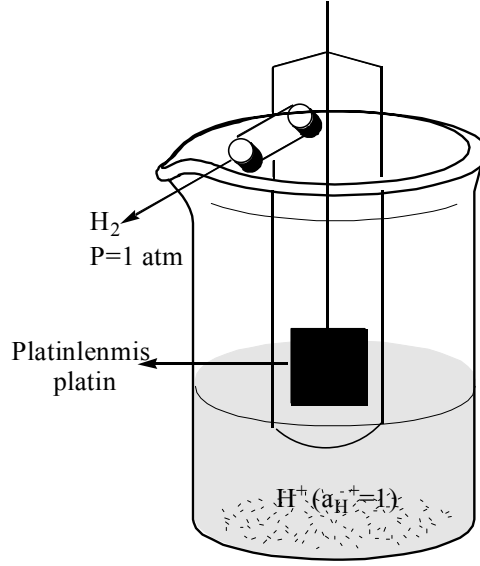
elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşınması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların taşınması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar. Metallerde sıcaklık arttıkça örgüdeki metal iyonlarının titreşimi arttığından elektronların hareketi engellenir ve direnç artar. Çözeltilerde ise direnç, iyonların hareketinin engellenmesiyle ortaya çıkar. İyon çiftlerinin oluşumu, iyonların çözücü molekülleriyle sarılması ve çözücü moleküllerinin birbirleriyle etkileşmesi, elektrik iletimine karşın direncin ortaya çıkmasına neden olan faktörlerdir.

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

Bu elektrot elektron aktarımını sağlayan, iletken ve üzerinde ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur (şekil 3.2). Bu levha üzerinden geçirilen H_2 gazının basıncı 1 atm ve levhanın daldırıldığı çözeltinin H^+ iyonu derişimi birim aktivitededir. Platin levha, reaksiyonda doğrudan rol oynamaz sadece e^- alıcısı olarak görev yapar. Platin yüzeyindeki potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonunun aktivitesi ve çözeltiyi doyurmak için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. Platin levhayı platinleme işlemi H_2PtCl_6 'nın hızlı kimyasal veya elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşan ince parçacıklar halindeki platin tabakası ile metalin kaplanması işlemidir. Platin siyahının görevi elektrotta gerçekleşen



reaksiyonunun elektrot yüzeyinde hızla yürümesini güvenceye alacak geniş bir yüzey alanı sağlamaktır. Geleneksel olarak bu elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda tam sıfır volt olarak kabul edilir. Uygun şartlar altında hidrojen elektrot elektrokimyasal olarak tersinirdir. Yani bu elektrot birleştiği yarı hücreye bağlı olarak hem anot hem de katot olarak davranır.

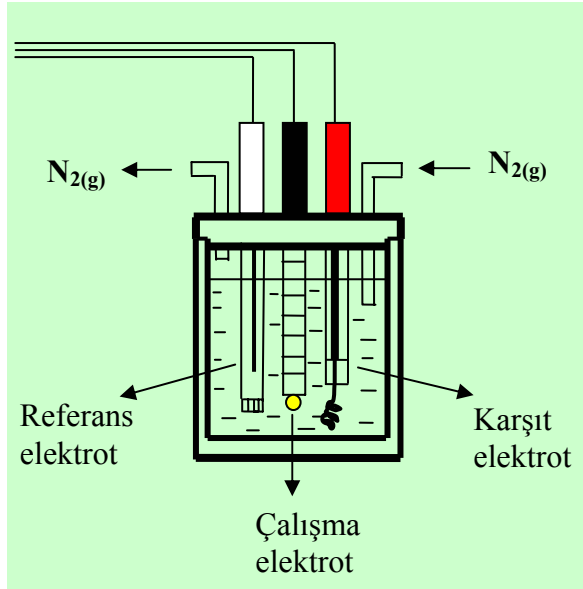


Şekil 3.2. Standart hidrojen referans elektrot

Günümüzde uygulanan potansiyele göre bir elektrot hem anot hem de katot gibi kullanılabilir. Bu sebeple iki elektrotlu iki ayrı yarı-hücre yerine içerisinde uygun bir elektrolit, hem anot gibi hem de katot gibi çalışabilen bir çalışma elektrotu, devreyi tamamlayan bir karşıt elektrot ve yukarıda bahsedilen bir referans elektrot bulunan üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır. Üç elektrotlu hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrotu olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak bu hücreler, basit veya karmaşık olabilir. Elektroliz hücreleri elektroliz çözeltisinin tamamını içeren "grup

tip" ya da elektroliz çözeltisinin hücreye gönderilip hücre çıkışından elektroliz edilmiş çözeltinin alındığı "akıcı tip" şeklinde olabilir. Küçük miktarlarda elektroliz için grup tip hücreler, büyük miktarlarda elektroliz için ise akıcı tip hücreler kullanılabilir (Goodridge and King 1974).

Elektrokimyasal işlemlerde çalışma, karşıt ve referans elektrotun tek bölmeye yerleştirildiği bölünmemiş hücre ve üç elektrotun farklı bölmelere yerleştirildiği bölünmüş hücre kullanımı önemli faktörlerden birisidir. Biz çalışmalarımızda referans, çalışma ve karşıt elektrotun tek bölmeye yerleştirildiği kapalı, bölünmemiş hücre kullandık (şekil 3.3.a). İnert bir atmosfer sağlamak amacıyla, azot gazı atmosferinde çalışıldı. Söz konusu hücrenin dış ortamdaki gürültü, titreşim gibi zararlı etkenlerden korunması için faraday kafesi ya da hücre standı adı verilen cihaza monte edilir (şekil 3.3.b).



(a)



(b)

Şekil 3.3.a) Çalışmalarımızda kullandığımız kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre ve **b)** hücre standı.

Elektrokimyasal bir reaksiyon değişik hücrelerde gerçekleştirilebilir. Hücre seçiminde atmosferik oksijenin indirgeyici etkisini bertaraf etmek amacıyla, genellikle açık tip hücrelerdense kapalı tip hücreler tercih edilir. Özellikle elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarında oksijenin kolayca indirgenmesi nedeniyle kapalı tip hücreler kullanılmalıdır. Hatta çözünmüş oksijeninde bozucu etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücrelerde azot, argon gibi inert gazların atmosferi altında çalışılmalıdır.

3.1.1.b. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücrede çalışma, karşıit ve referans (Skoog *et al.* 1998) olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

i-Referans Elektrotlar: Elektrokimyasal işlemlerde elektrotlardan birinin değeri bilinen ve sabit bir potansiyele sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrot, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alındığı bir elektrottur. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir.

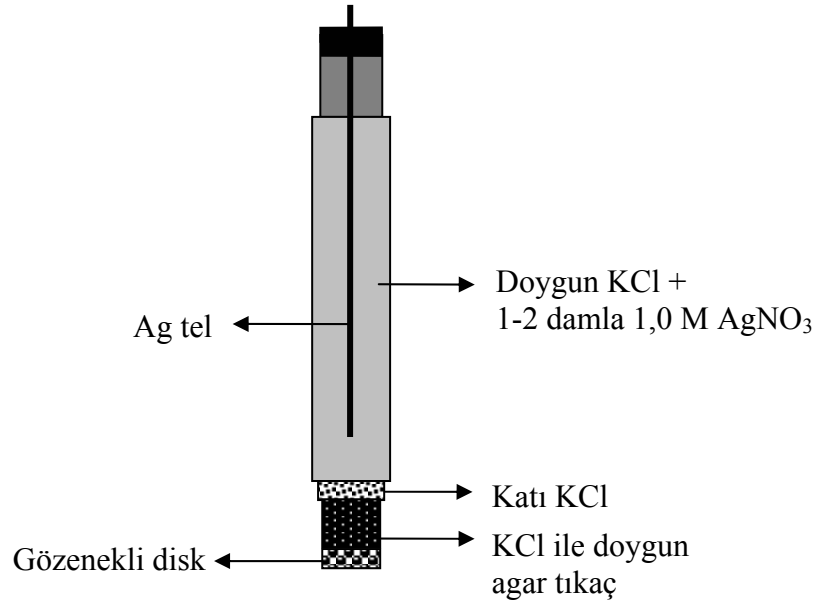
Bilinen temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). Standart hidrojen elektrotlar geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır. Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir.

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

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

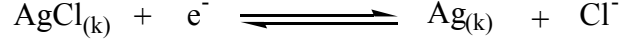
Yukarıda sıralanan özelliklere sahip olmayan standart hidrojen elektrotun yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl).

Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot, gümüş-gümüş klorür elektrotudur. Bu elektrot, bir gümüş telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmiştir (şekil 3.4). Seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir gümüş tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanırsa gümüş tele sıkıca bağlanmış ince bir tabaka gümüş klorür elde edilir.



Şekil 3.4. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Bu elektrota ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli 25 °C’de standart hidrojen elektrota karşın 0,199 V’dur.

Gümüş-gümüş klorür ve doymuş kalomel referans elektrot için çözeltideki potasyum klorürün molar konsantrasyonu elektrot potansiyelini etkiler. Örneğin, kalomel elektrot için potasyum klorürün molar konsantrasyonu 1,0 M olarak alındığında 25°C’deki gerilimi 0,280 V’tur. Kalomel elektrotlarla 60°C’nin üzerinde çalışılamazken, gümüş-gümüş klorür elektrotlarla çalışılabilir.

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

ii- Çalışma ve karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu elektrokimyasal türlerin üzerinde reaksiyona girmesiyle incelenecek reaksiyonun gerçekleştiği, elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Karşıt elektrot ise devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Çalışma elektrotundaki (WE) elektriksel akım elektron transferi nedeniyle faradayik akım olarak tanımlanır. Karşıt elektrot (CE) çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu

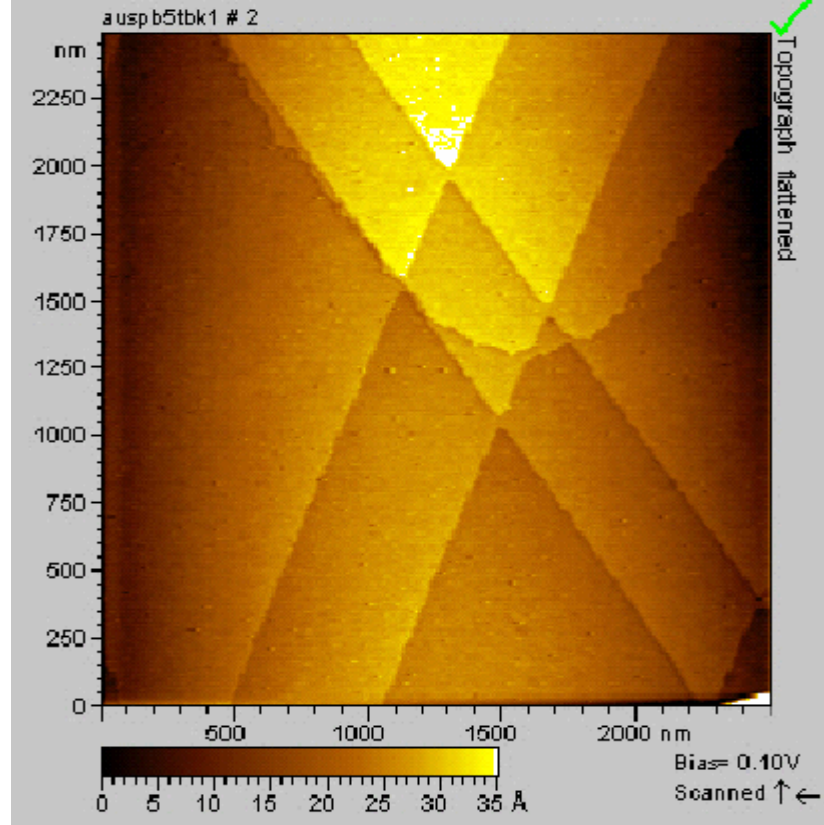
akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez.

Çalışma elektrodu, referans elektrodun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değıştirilebilmelidir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal bir hücrede yukarıda da değinildiğı üzere çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiğı katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun olduğı anot materyali olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1972). Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılmazlar (Lund 1983).

Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapı 100 µm'den büyük olan makroelektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip mikroelektrotlardır. Mikroelektrotlarda yarıçap 10 Å'a kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı, reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak içinde voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır.

Voltametrik çalışmalarımızda; çalışma elektrotu olarak Au, karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanıldı. Au(111), daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll *et al.* 1989). Dolayısıyla hazırlanması diğerk altın kristal yapılarına göre daha kolaydır. Çalışma elektrotu olarak kullandığımız tek kristal formulu Au (111) yüzeyi polikristalin Au telinden hazırlanır. Yaklaşık 1,0 mm çapında polikristalin Au telin (%99,999 saflıkta) uç kısmı H₂-O₂ alevinde eritilip damla şekli verildi. Eritildikten sonra tavlama yapılan yani yavaş yavaş ısıtıp soğutulan bu damlanın yüzeyinde mikroskop altında görülebilen yaklaşık 1000-5000 µm çaplarında birkaç eliptik Au(111) yüzeyleri elde edilir (Clavilier *et al.* 1980). Sadece Au(111) yüzeyinde elektrokimyasal ölçüm yapabilmek için, Au(111) yüzeyleri hariç damlanın diğerk bütün kısımları

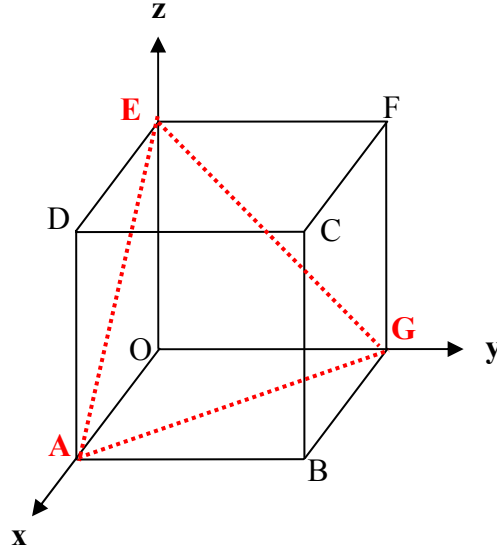
elektrokimyasal inaktif epoksi ile kaplanır. Şekil 3.5'teki STM (Taramalı Tünelleme Mikroskopi, Scanning Tunneling Microscopy) görüntüsü bu teknikle oluşturulan Au(111) yüzeyini göstermektedir.



Şekil 3.5. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ölçeğindeki görüntüsü

Oluşturulan altın yüzeyinin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı dönüşümlü voltametri tekniğiyle 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınarak belirlendi. Tek kristal formda Au(111) kristal yapısına sahip epoksi kaplı elektrottan elde edilen depozisyon pikinin keskin, polikristal özellikteki yani epoksi ile kaplanmamış altın elektrottan elde edilen depozisyon pikinin ise yayvan olduğu gözlenmiştir.

Kristal yapılı maddelerde kristal yapıly olmayan maddelere göre bir düzen söz konusudur. Kristal yapıly maddelerde atomlar üç boyutlu olarak, belirli bir düzene göre dizilerek kristal kafesini oluştururlar. Kafes yapısını oluşturan basit geometrik şekillere birim hücre, atom veya atom gruplarının bulunduğu yerlere de kafes noktası denir. Bir kristal yapısında bütün kafes noktaları özdeşdir. Birim hücrenin kenar uzunlukları kafes parametresi olarak adlandırılır. Doğada bulunan kristal kafes yapılarından birisi olan kübik kristal kafes yapısının üç tip birim hücresi vardır. Bunlar, basit, yüzey merkezli ve hacim merkezli birim hücreleridir. Atomların dizildikleri tabaka veya düzlemlere atom düzlemleri ya da kristalografik düzlem adı verilir. Kübik yapıdaki düzlemler, miller indisleri (hkl) yardımıyla gösterilir. Burada birim hücrenin bir köşesi orijin olarak alınır ve herhangi bir düzlem, bunların eksenlerle kesiştiği noktalara ait koordinatların tersi alınarak belirlenir. Bir koordinat sisteminin birim uzunluğu olarak kristal yapının kafes parametresi alınır. Bir eksene paralel olan bir düzlem, o ekseni sonsuzda keser. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi şekil 3.6'da görölmektedir.



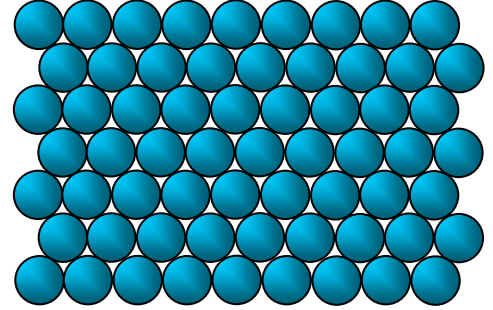
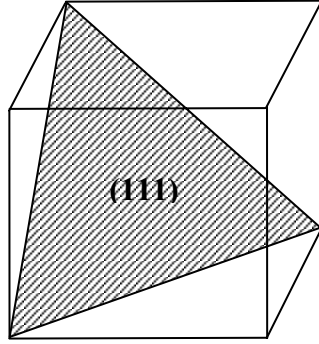
Şekil 3.6. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi

Kübik yapıdaki düzlemlere ait indislerin belirlenmesi aşağıda, bir örnekle açıklanmaktadır (çizelge 3.1). Küpün herhangi bir köşesi veya istenilen bir atom orijin noktası olarak alınabilir. Kafes parametresi $a=1$ birim uzunluk olarak alınır.

Sonuçta; EAG düzlemi (111) indisleri ile gösterilir. Birbirine paralel olan bütün düzlemler aynı indislere sahiptir. Miller indisleri (hkl) bir düzlemi veya bu düzleme paralel düzlemleri gösterir. Şekil 3.7’de yüzey merkezli kübik (111) yüzeyinin geometrik modeli gösterilmiştir. Görüldüğü üzere (111) düzlemi, yüksek atom yoğunluğuna sahiptir.

Çizelge 3.1. Şekil 3.5’teki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi

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



Şekil.3.7. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller

3.1.1.c. Çözücüler

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe, çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz içinde geçerlidir.

Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır. Çalışmalarımızda çözücü olarak sadece yüksek kalitede deiyonize su (18.2 MΩ) kullandık.

3.1.1.d. Çözeltiler

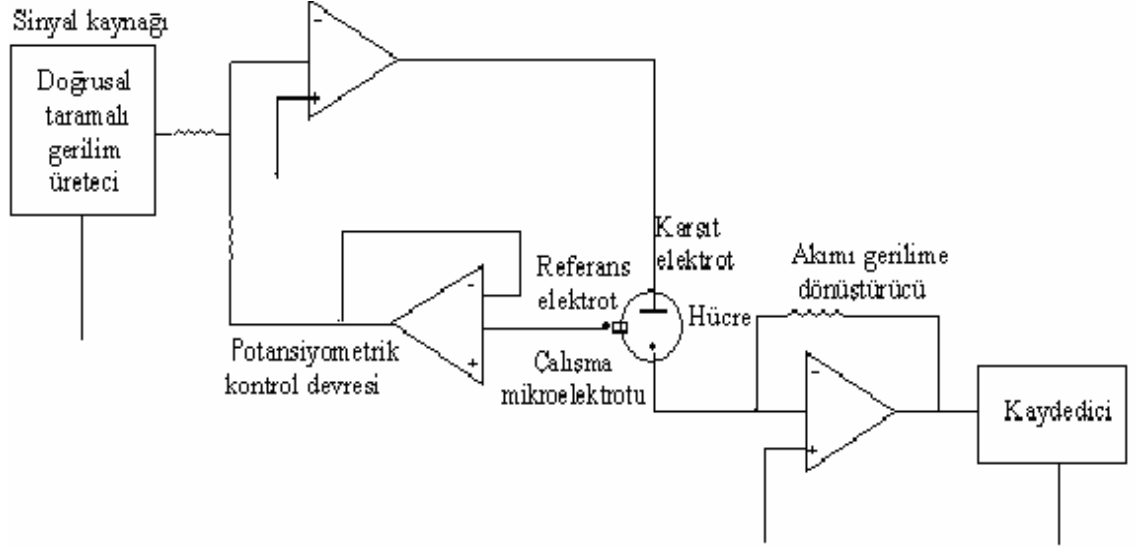
Çalışmalarımızda aşağıdaki çözeltiler kullanıldı.

- i-* pH:4 tampon çözeltisi (0,1 M potasyum hidrojen ftalat ile 0,1 M NaOH ya da 0,1 M CH₃COOH ile 0,1 M KOH)
- ii-* pH:5 tampon çözeltisi (0,1 M potasyum hidrojen ftalat ile 0,1 M NaOH ya da 0,1 M CH₃COOH ile 0,1 M KOH)
- iii-* pH:6 tampon çözeltisi (0,1 M KH₂PO₄ ve 0,1 M NaOH)
- iv-* pH:7 tampon çözeltisi (0,1 M KH₂PO₄ ve 0,1 M NaOH)
- v-* 5 mM Na₂S.9H₂O çözeltisi
- vi-* 0.05-0.125 M CdSO₄.8/3H₂O çözeltisi
- vii-* 0.15 M EDTA çözeltisi
- viii-* 0.25-1 mM SeO₂ çözeltisi
- ix-* 0.25-0.5 mM TeO₂ çözeltisi
- x-* 1.0 M H₂SO₄ çözeltisi
- xi-* 0.10 M HClO₄ çözeltisi
- xii-* 0.25 M Na₂SO₄ çözeltisi
- xiii-* 0.10 M KCl çözeltisi

3.1.1.e. Potansiyostat

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Şekil 3.8’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan modern bir cihazın bileşenleri

şematik olarak gösterilmiştir. Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır.



Şekil 3.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

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

Çalışmalarımızda BAS 100B marka işlemsel yükselteçli bir potansiyostat kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yanı sıra elektrokimyasal sentezlerde yapılabilir.

3.1.2. Spektroelektrokimyasal İncelemelerde Kullanılan Materyaller

Optik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak çeşitli elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan türler ve bu türler arasında homojen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürünler incelenebilir.

Spektroelektrokimyasal deneylerden en basiti, elektrot yüzeyine bir ışık demetinin direkt gönderilmesidir. Böylece elektrot yüzeyinde oluşan ya da tüketilen türlerden kaynaklanan absorbans değişiklikleri ölçülmüş olur. Daha sonra elektrot potansiyeli sabit tutularak ya da değiştirilerek zamana bağlı ölçümler alınır.

Elektrot olarak optik transparan elektrotlar (OTE) ya da altın veya platin örgü elektrotlar kullanılabilir (Heineman 1978). Bu elektrotlarda, elektrot içinden optik demet kolayca geçebilir. Yarıiletken materyallerin bir çoğu OTE olarak kullanılmak için test edilmiştir ve yarıiletken SnO_2 ve In_2O_3 filmleri genel elektrotlardandır. OTE'ler cam veya kuvarz substrat üzerine optik ve yarı iletken özellikte ince oksit filmin buhar depozisyonu ile elde edilir. Bu şekilde elde edilen filmlerin kaplama kalınlığı 600 ile 1000 μm arasındadır. Potansiyel uygulandığında çözelti ortamında ince oksit OTE'lerin göstermiş olduğu davranışlar platinin davranışlarına benzerdir. İnce oksit filmler bazı yüzey degradasyonları nedeniyle yüksek alkali çözeltilerde kullanılmamalıdır. Oldukça yüksek pozitif potansiyel aralığına (2,0 V) sahip olmaları OTE'lerin avantajlarından. Özellikle SnO_2 için bu değer daha yüksektir ve sulu ortamda 5,0 V'a kadar artabilir. Böylece bu genişlikte bir potansiyel aralığı, incelemeler için çok geniş yükseltgenme ve indirgenme aralığına izin verir.

Çalışmalarımızda UV–VIS–NIR spektrumları farklı zaman aralıklarında Shimadzu UV-3101 PC-NIR taramalı spektrofotometre ile kaydedildi. CdS, CdSe ve CdTe ince filmleri ITO (In_2O_3 ve SnO_2) yani indiyum kalay oksit kaplı cam çalışma elektrotu üzerine elektrodepozit edildi ve numuneler ışık demetinin yoluna yerleştirildi.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

3.2.1.1. Voltametri

Bu yöntem, alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyele bağlı olarak, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçümüne dayanır.

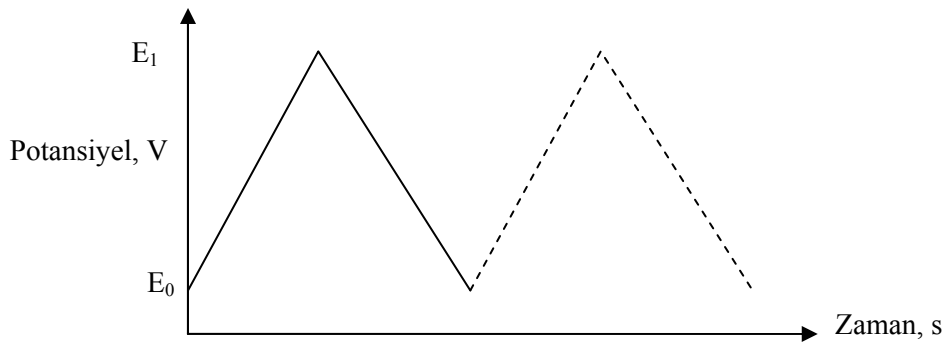
Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalananak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Polarizasyonu sağlamak için voltametrde, çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olarak alınır.

Voltametri, 1920'lerin başlarında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen bir tekniktir. Bu teknik voltametrimin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrimin önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikroeletrotu olarak damlayan civa elektrotunun kullanılmasıdır.

Voltametri, bir çok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan çok sayıda ürünün tayinini voltametri mümkün kılmıştır. Voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra adsorbsiyon işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir (Floto 1972).

3.2.1.1.a. Voltametride Uyarma Sinyalleri

Voltametride, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali mikroelettrot bulunduran elektrokimyasal hücreye uygulanır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Burada kullandığımız metoda dayalı uyarma sinyali olan dönüşümlü voltametriden bahsedeceğiz.



Şekil 3.9. Dönüşümlü voltametride zamana bağlı potansiyel değişimi

Potansiyel taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilirse, bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Potansiyel taraması sıklıkla ilk taramanın sonunda sona ermesine rağmen, bir çok sayıda taramaya devam edilebilir (Şekil 3.9). Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim negatif yönde artırılırsa, elektrotta indirgenme tepkimesi gerçekleşir ve çalışma elektrotu katot olarak davranır. Redüksiyon prosesi sonucu ölçülen akım katodik akım olur. Potansiyel pozitif yönde değiştirilse, elektrot bu kez de anot olarak davranır ve anodik akım oluşur.

3.2.1.1.b. Akım-Potansiyel Eğrileri (Voltamogramlar)

Elektrokimyasal bilgiler çoğunlukla voltamogram adı verilen uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım değerlerinin alındığı grafikler şeklinde verilir (Malachuk 1969).

Referans elektrotun potansiyeli esas alınarak çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde taranacak olursa, ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşacaktır. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli eğer pozitif yönde taranacak olursa ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaştığında bir akım oluşur. Bu akım ise anodik akım olarak adlandırılır.

3.2.1.1.c. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametrde potansiyel bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilir. Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin tekrar aynı doğrusal eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde istenildiği kadar tarama yapılabilir. Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi, farklı

tarama hızları da kullanılabilir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar, değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır. Dönüşümlü bir voltamogram aşağıdaki gibi bir dönüşümlü reaksiyonu göstermektedir.



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

İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı (I_{pa}) katodik pik akımına (I_{pc}) eşit olur. Eğer çözeltide yalnız oksidant maddesinin bulunduğu ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyonun bulunmadığı kabul edilirse; tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı I_p , Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Kissinger and Heineman 1983). Bir elektrokimyasal tepkime için Randles-Sevcik eşitliği;

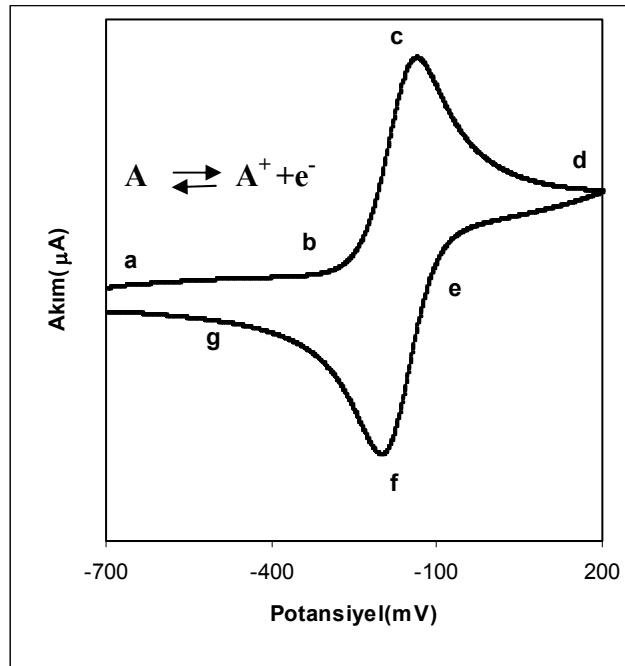
$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.2)$$

şeklindedir. I_p , pik akımı (amper); n , transfer edilen elektronların sayısı; A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Pik akımı tarama hızı ile artmasına rağmen, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır; fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağlıdır. Dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasında $(0.059/n)$ V değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. Gerçek deneylerde tek elektron transferi için beklenen 59 mV, çözelti rezistans etkileri ve datanın elektronik veya matematiksel düzenlenmesi nedeniyle küçük

bozulmalar sonucu nadiren gözlenir. Tarama hızı sabit olduğunda I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanarak nicel analiz yapılabilir.

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

Dönüşümlü voltametriyi bir örnek üzerinde açıklamaya çalışalım. Şekil 3.10'da tipik bir voltamogram gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Tipik bir voltamogram gösterimi

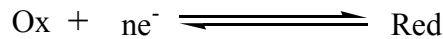
Bu voltamogram -700 mV ile $+200$ mV arasında 50 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel -700 mV'tan başlanıp b noktasına ulaşınca kadar tarandığında, potansiyel yeterince negatif olmadığından dolayı herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel b noktasına gelince A türünün A^+ türüne yükseltgenmesi nedeniyle bir anodik akım gözlenir. Akımın maksimum olduğu c

noktasına kadar A türünün yüzey derişimi giderek azalırken akımda ani bir artış meydana gelir. Daha sonra akım, difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesi sonucu hızla azalır. d noktasında tarama yönü çevrildiğinde bu defa reaksiyon tersine döner. Yani A^+ türü A türüne indirgenir. Dolayısıyla f noktasında bir katodik akım gözlenir. Yine aynı şekilde difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesine paralel olarak g noktasına kadar akım azalır.

3.2.1.2. Elektroliz

Elektroaktif maddenin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelendikten sonra maddenin verdiği reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınması ve ayrıca deney şartlarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz sabit akım ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit akım elektrolizinde seçici reaksiyonlar yapılması güç olduğundan yaygın olarak potansiyel kontrollü elektroliz uygulanır.

i-Sabit akım elektrolizi: Değişken voltaj kaynağı veya değişken direnç kullanılarak, anot ile katot arasından sabit doğru akımın geçirilmesiyle yapılır.



Mekanizması için ‘nernst denkleminde’ göre zamanla oksidant konsantrasyonu azalacaktır. Buna bağlı olarak potansiyelde zamanla değişecektir. Ortamdaki oksidant tamamen tüketildiğinde potansiyel kısa bir süre için sabit değerde kalacaktır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.3)$$

Sistem iki tane redoks sistemi ihtiva ediyor ve bu redoks sistemlerinin potansiyelleri birbirine çok yakın ise elektrolizi sona erdirmek ve seçici reaksiyon yapmak mümkün

olmayabilir. Bu dezavantaja sahip sabit akım elektrolizi, reaktiflerin elektrokimyasal metotla oluşturulup, ortamdaki reaktantlarla reaksiyona girmesinde çok kullanılır.

ii-Potansiyel kontrollü elektroliz: Bu yöntemde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılır.



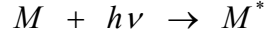
Yukarıdaki reaksiyon için, zamanla yüzeye gelen oksidant miktarı azalacağından akım düşecek ve reaksiyon bitecektir. Böylece potansiyel ayarlanarak seçici bir reaksiyon gerçekleşecektir. Bu sistemde çalışma ve karşıt elektrot yanı sıra referans elektrotta kullanılmaktadır. Nernst denklemine göre, zamanla elektroaktif maddelerin konsantrasyonları değişeceğinden potansiyostat kullanılarak çalışma elektrotunun potansiyeli daima sabit tutulur.

3.2.2. Absorpsiyona Dayanan Yöntemler

Kullanılan yöntemlerden, absorpsiyon ölçümüne dayananlar aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.2.2.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-VIS)

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ($10^{-8}/10^{-9}$ s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

3.2.2.2. Yakın İnfrared Bölge Spektroskopisi (NIR)

Görünür bölgenin üst sınırındaki dalga boylarından başlayan yakın infrared bölgesi (NIR), yaklaşık 770 nm'den 2500 nm'ye kadar geniş bir alana yayılır. Bu bölgedeki absorpsiyon bantları, yaklaşık 3000'den 1700 cm^{-1} 'e kadar olan bölgede gözlenen temel gerilim titreşim bantlarının overton veya kombinasyonlarıdır. Bantlar overton veya kombinasyon bantları olduğundan dolayı, molar absorptiviteyi düşük ve gözlenebilme sınırları % 0,1 civarındadır.

3.2.3. Yüzey Analiz Yöntemleri

Malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük önem taşır. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Çok yüksek ayırıcılığa sahip taramalı tünelleme mikroskopları kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Taramalı tünelleme mikroskoplarından en yaygın kullanılanları, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). Bu iki teknik sayesinde yüzey morfolojisi, $\text{\AA}^0$ seviyesinden 100 μ 'a kadar ölçülebilir. Gerek STM, gerekse AFM hızla gelişen nanoteknoloji açısından vazgeçilmez birer araçtır. Çalışmalarımızda yüzey morfolojisinin ne şekilde geliştiğini görmek amacıyla STM ve AFM kullanıldı.

3.2.3.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

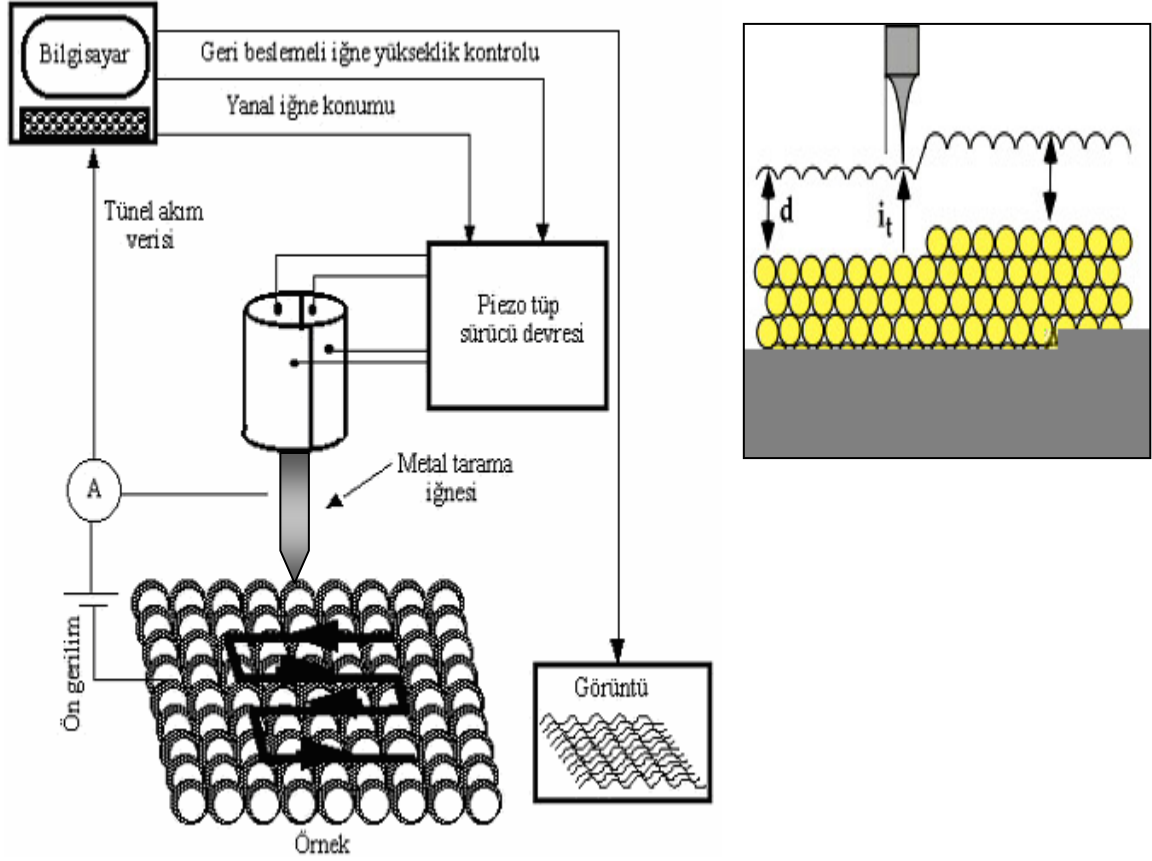
1982’de taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) keşfiyle (Binnig *et al.* 1982) yoğunlaşan çalışmalar sonucunda, 1990 yılının başlarında detaylı cihazlar piyasaya sürülmeye başlamıştır. STM, iletken bir katı yüzeyin özelliklerini atomik boyutta inceleme imkanı sağlar. İncelenen yüzeyin atomik yapılarının ve elektronik hallerinin belirlenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Yüzeyler STM’in sahip olduğu yüksek rezölüsyon (0,1 Å) sayesinde atomik boyutta görüntülenebilir.

STM’in temelini kuantum tünelleme teorisi oluşturur. Kuantum tünelleme teorisine göre bir elektronun enerjisi kendi toplam enerjisini aştığı zaman klasik fiziğe göre imkansız olan bölgeleri delip geçebilir. Yani tünelleme yapabilir. Başka bir deyişle iki iletken birbirine 10 Å veya daha fazla yaklaştırılıp aralarında bir potansiyel farkı oluşturulursa elektronların bu iki iletken arasındaki potansiyel engelinden tünelleme yapma olasılığı ortaya çıkar. Atomik boyutta tip (iğne) olarak adlandırılan çok sivri bir metal uç incelenecek yüzeye mekanik bir sistem yardımıyla bir d mesafesinde (1-10 Å) yaklaştırılıp potansiyel fark uygulanırsa, tip ve yüzeyin dalga fonksiyonları üst üste çakışır ve elektronlar tipten yüzeye veya yüzeyden tipe atlamasıyla, tünelleme akımı olarak adlandırılan bir akım oluşur. Akımın yönü uygulanan potansiyelin işaretine bağlıdır. Eğer numune negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir. Buradaki akım çok küçük olup nA seviyesindedir. Tünelleme akımı, tipe numune arasındaki uzaklığa bağlı olarak eksponansiyel bir şekilde değişir (eşitlik 3.4). Şayet aradaki mesafe artarsa tünelleme akımı (I_t) eksponansiyel (üstel) bir şekilde azalacaktır.

$$I_t = Ve^{-Cd} \quad (3.4)$$

Burada V iletkenler arasındaki potansiyel farkı, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise tipteki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (tipe en yakın) atom arasındaki uzaklıktır. Yüzeylerin görüntüsü, bir piezo kristal grubuna bağlı tipin

yüzey üzerinde sıralı düzende taranması ve her noktada akımın ölçülmesi esasına dayanır (şekil 3.11).

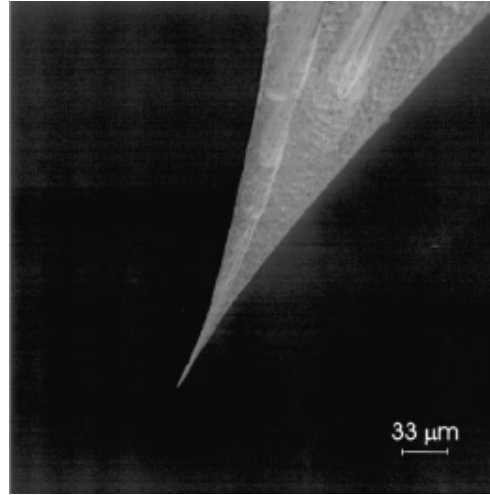


Şekil 3.11. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik görünüşü

Bu işlem iki şekilde yapılabilir. Birincisi sabit akım, ikincisi ise sabit yükseklik modudur. Sabit akım modunda tipin yüksekliğini ayarlayarak akımı sabit tutan geri besleme devresi sayesinde akım sabit tutularak tip yüzey üzerinde hareket ettirilir. Bu esnada tipin yüksekliğinde meydana gelen değişimler kaydedilerek görüntü oluşturulur. Sabit yükseklik modunda ise tip yüzeye yaklaştırıldıktan sonra uzaklık sabit tutulur ve tip yüzeyde hareket ettirilirken akım ölçülür. Ölçülen akıma bağlı olarak görüntü elde edilir.

Tünelleme tipi, taramalı tünelleme mikroskobunun en önemli parçası olup, tipin ucu tek bir metal atomu ile sınırlı olduğunda en iyi görüntüler elde edilir. Bu özellikte bir tip, önceleri platin/iridyum telleri keserek veya tungsten metalini elektrokimyasal olarak

aşındırarak elde ediliyordu. Şimdilerde ise Pt/Ir tellerin elektrokimyasal olarak aşındırılmasıyla çok net çözünürlük kabiliyetine sahip tipler elde edilmektedir. Şekil 3.12’de bu yolla elde edilen ve STM çalışmalarında kullanılan 0,25 mm çapına sahip bir Pt-Ir tipinin yakından görünümü verilmiştir. (Mayer *et al.* 2002)



Şekil 3.12. 5.0 M KCN ve 2.0 M NaOH içerisinde elektrokimyasal olarak aşındırılma yoluyla elde edilen bir Pt-Ir (%70-30) tip (Mayer *et al.* 2002).

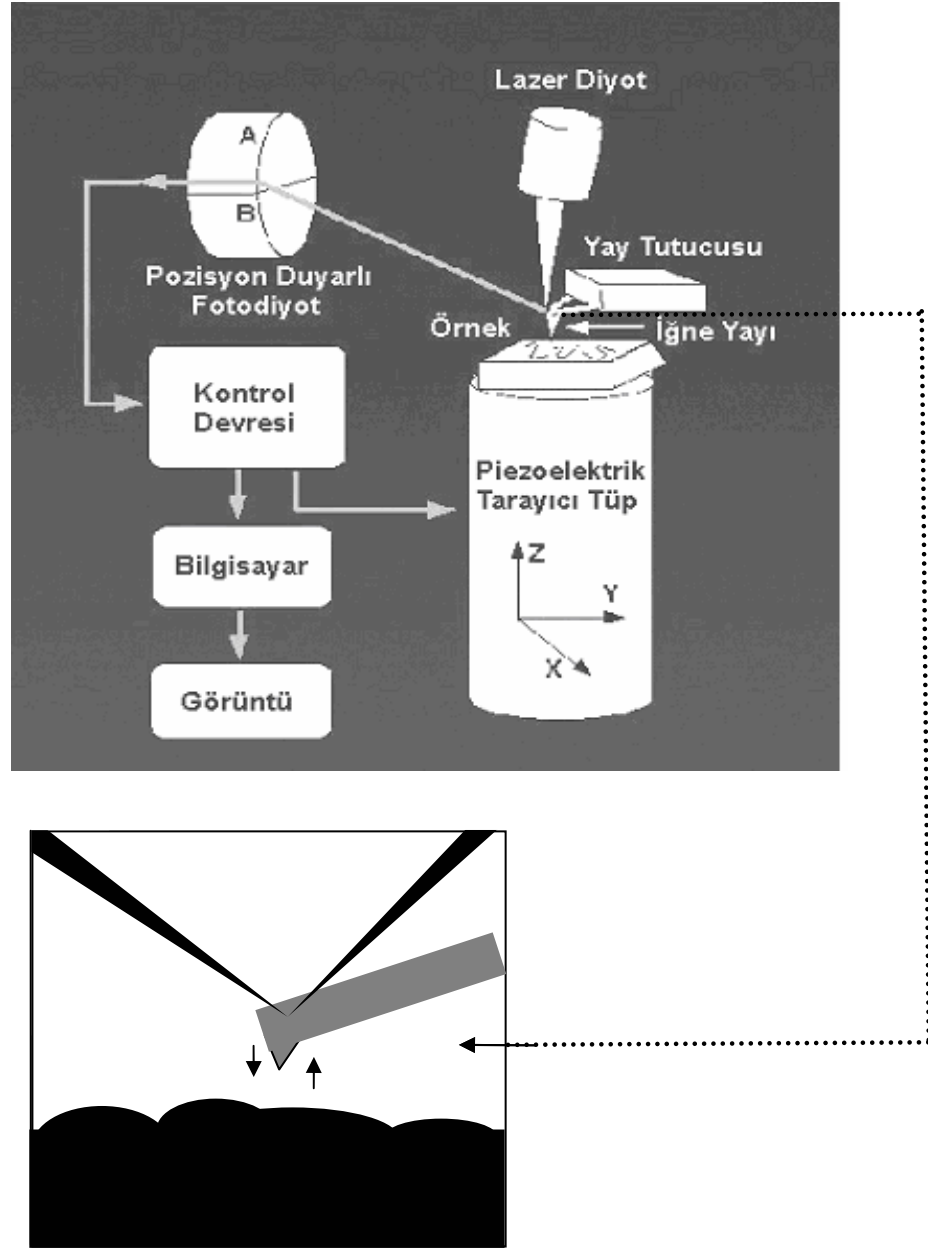
Yalıtkan olan yüzeylerin, bu teknikle incelenememesi STM için en önemli dezavantajdır. STM ile ancak iletken ve yarıiletken yüzeylerin atomik veya morfolojik yapısını incelenebilir.

3.2.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Yine Binnig ve grubu tarafından bulunan (Binnig *et al.* 1986) atomik kuvvet mikroskobu da STM gibi bir yüzeyin özelliklerini inceleme olanağı sağlar. STM tekniğinin aksine burada kullanılacak numuneler iletken olmak zorunda değildir. Dolayısıyla AFM iletken olmayan numunelere de uygulanabilir. AFM sayesinde hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında morfolojik bilgi almak mümkündür. Fakat AFM, STM’e kıyasla daha düşük çözünürlüğe sahiptir.

AFM örnek yüzeyini algılama metodu bakımından STM'den farklıdır. AFM tipi ile örnek arasında akım değil, elektrostatik, van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli (tip) denge çubuğu numune üzerinde raster düzeninde tarama yapar. AFM'de silisyum, silisyumoksit veya silisyumnitrürden yapılmış keskin bir tip (iğne), genellikle silisyumoksitten yapılan kantar adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen güçlerin oluşumu nedeniyle denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Söz konusu denge çubuğunun yüzeyi taraması tipin sürekli olarak yüzeyle teması ile mümkündür. Ancak bu durumda yüzeyin hasar görmesi ve görüntünün bozulması kaçınılmaz olur. Bunu önlemek için tip yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşır.

Şekil 3.13, tipi tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak pozisyona duyarlı, hareketi tayin eden grup fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, denge çubuğunun aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskopunda tünel akımını kontrol eden sistemle benzerlik gösterir. Bir atomik kuvvet mikroskopunun performansı denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine bağlıdır. Denge çubukları oldukça küçük ve hassas parçalardır. Denge çubukları yaklaşık 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.



Şekil 3.13. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunun şematik görünüşü

3.2.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip

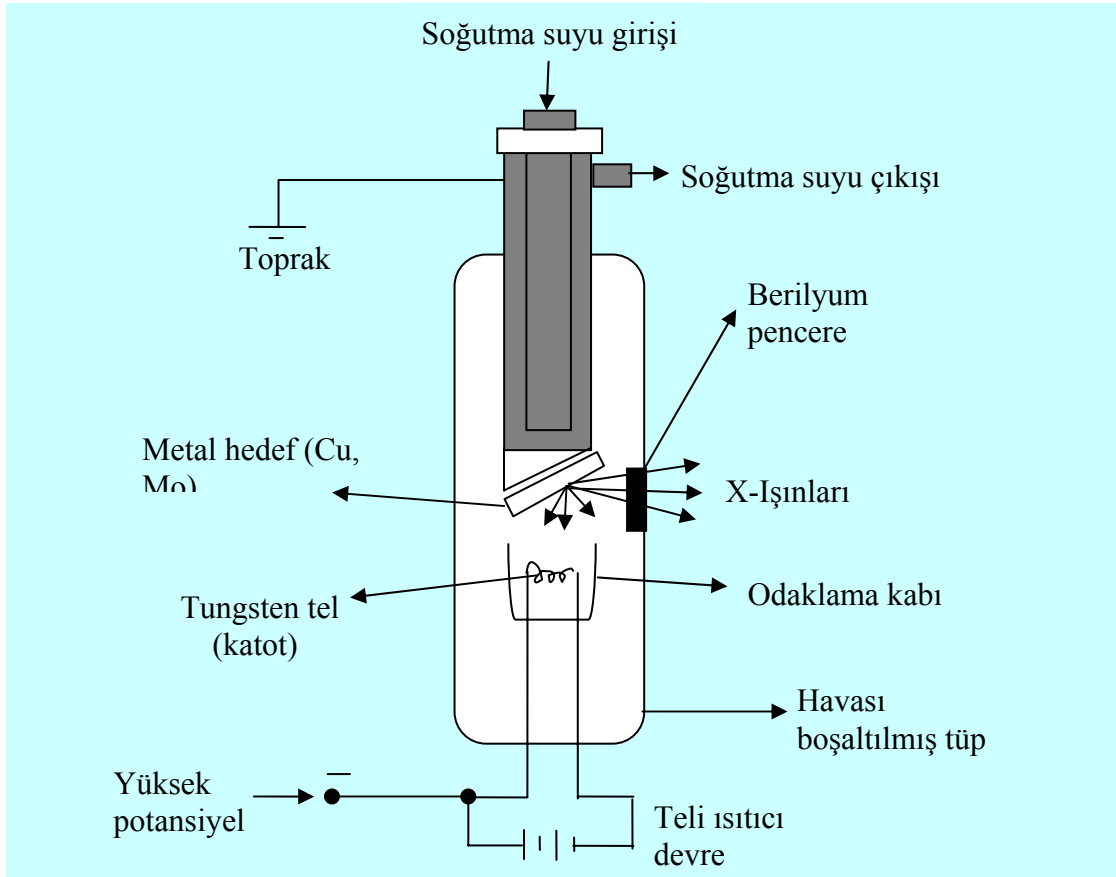
bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir.

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. (Şekil 3.14)

Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog *et al.* 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybindan dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.5)$$

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



Şekil 3.14. Bir X-ışını tüpü

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (şekil 3.15). X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansıması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü, kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi şekil 3.15.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de şekil 3.15'deki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar şekil 3.15.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

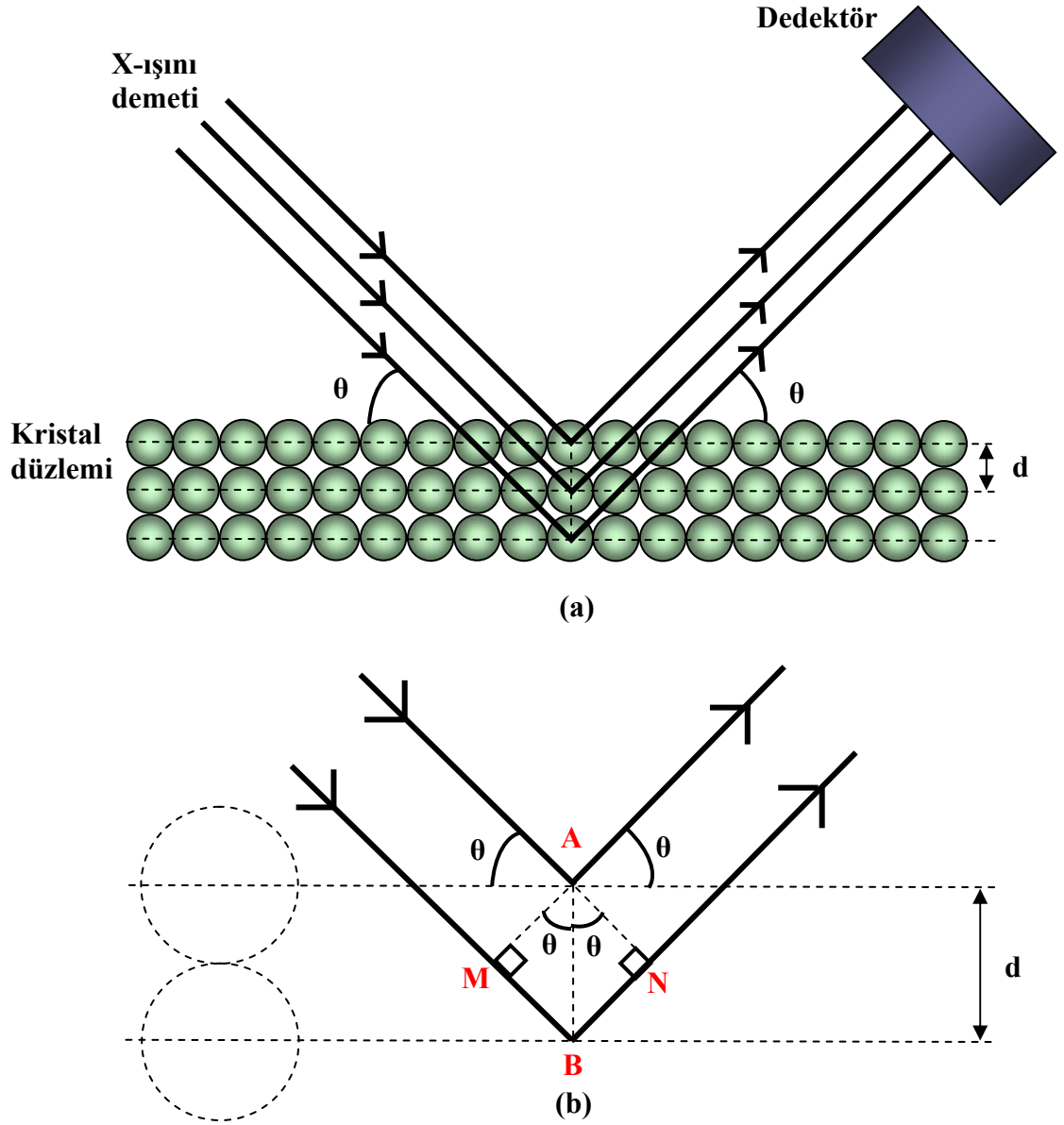
$$MBN = MB + BN \quad (3.6)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.7)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.8)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 3.15.(a). Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve **(b)** kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (3.9)$$

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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.10)$$

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

Elektrodepozisyonu yapılan CdS, CdSe ve CdTe filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanıldı.

3.2.4. Elementel Analiz

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

3.2.4.1. Enerji Dağılımlı X-Işınlari Spektroskopisi (EDS)

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

farklılık gösterir. Elektrodepozisyonu yapılan CdS ince filmlerinin bu teknik ile elementel analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. CdS Elektrodpozisyon Çalışmaları

CdS, bileşik yarıiletken ince filmlerinin elektrokimyasal olarak sentezi, upd depozisyonuna dayanan yeni bir kodpozisyon yöntemi ile yapılmıştır. Kaynak özetleri bölümünde değinildiği üzere, CdS elektrodpozisyonu genellikle upd esaslı olmayan kodpozisyon tekniğine göre yapılmıştır. Yine bu çalışmalarda sülfür kaynağı olarak genellikle $S_2O_3^{2-}$ kullanılırken, substrat olarak ise genellikle ışığı geçirebilen (transparan) elektrotların kullanıldığı görülmektedir. 2. bölümde bahsedildiği üzere $S_2O_3^{2-}$ ile yapılan depozisyonlarda, elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Bunlara ek olarak, $S_2O_3^{2-}$ ile yapılan depozisyonlarda, ortamın pH'sı ne kadar düşük olursa o kadar elementel sülfürün meydana geleceği ve oluşan elementel sülfüründe çözelti fazında kolloid oluşturacağı ve bu kolloidlerin filmin yapısına girerek filmin kalitesini düşüreceği (Nishino *et.al.* 1999) göz önüne alınmalıdır. Literatürde kolloidal sülfürün zararlı etkisini gidermek için çözücü olarak organik (susuz) çözücülerin kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Ancak, söz konusu çalışmalarda, depozisyon çözeltisinin sıcaklığı genellikle $100^{\circ}C$ civarında tutulduğu için hem tabakalar arası difüzyondan dolayı film kalitesi düşmekte hem de oda sıcaklığındaki çalışmalara göre bu çalışmalar ekonomik olmamaktadır. Aslında bu çalışmalardaki en önemli unsur, sülfürün depozisyon potansiyelinin, kadmiyumun metalik substrat ile çok fazla alaşım yapamayacağı potansiyel bölgesinden seçilmesidir. Yani depozisyon potansiyeli kadmiyuma göre seçilmektedir. Bu durum sülfürün upd bölgesinin dışında bir bölgede depozit edildiğini göstermektedir. Sonuçta, her ne kadar elde edilen filmler stokiyometrik olsa da, bu filmler polikristal ve üç boyutlu yapıda olmaktadır. Söz konusu upd bölgesinde yapılan elektrodpozisyon çalışmaları ise kodpozisyon tekniğine göre yapılmamıştır.

Bu çalışmada, kodpozisyon tekniğine göre CdS ince filmlerini $CdSO_4$, Na_2S ve EDTA içeren ortamda tek bir depozisyon potansiyelinde, potansiyel kontrollü elektroliz ile sentezlendi. Çözelti fazında sülfürün, kadmiyum ile kimyasal olarak etkileşip CdS

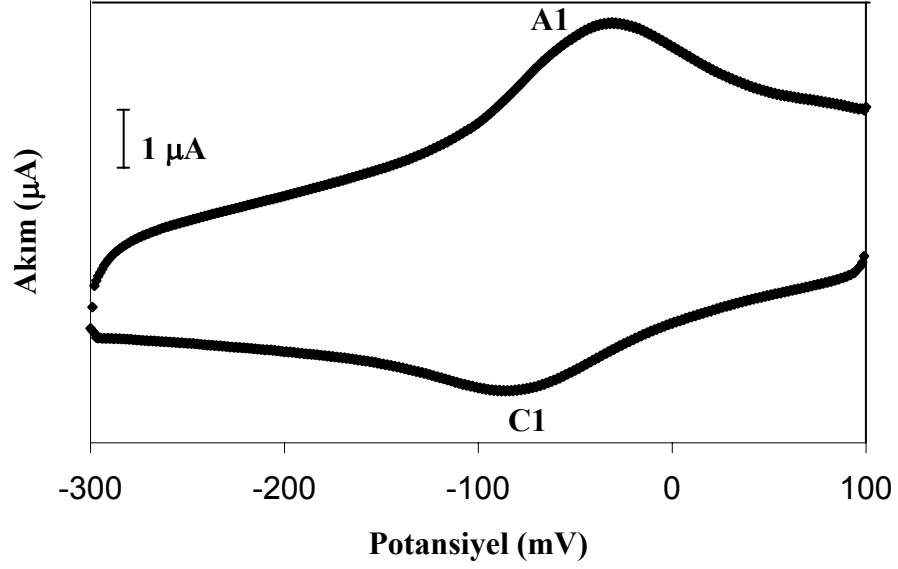
oluşumunu engellemek için CdEDTA^{2-} kompleksi kullanıldı. Çalışmadaki en önemli unsur, her iki türünde upd potansiyellerinde depozisyonunun yapılmasıdır. Böylece uygulanan upd potansiyeli gereği depozit edilen bir türün üstüne aynı türün depozisyonu engellenerek diğer türün gelmesi sağlandı. Sonuçta homojen bir depozit elde edilmiş oldu. Bilindiği üzere metal iyonlarının EDTA ile yaptıkları kompleksler, ortamın pH'sına göre farklı oluşum (kararlılık) sabitlerine sahip olurlar. Buna göre, kararlılık sabiti ortamın pH'sı arttıkça büyür. Diğer bir deyişle, artan pH ile kompleks daha kararlı hale geçer. Literatürde, pH'sı 9 ve üzerindeki ortamlarda yapılan çalışmalarda, oluşan CdEDTA^{2-} kompleksinin indirgenmesinin oldukça yüksek potansiyeller gerektirdiği ya da söz konusu yüksek pH'larda bu kompleksin indirgenmesinin mümkün olamayacağına dair bilgiler mevcuttur (Kutzmutz *et.al.* 2001 ve Takahashi *et.al.* 2002). Bundan dolayı CdS elektrodpozisyonu daha düşük pH'larda gerçekleştirildi. Ancak EDTA, pH'sı 4.0'ın altındaki asidik çözeltilerde kadmiyum iyonu ile tam olarak kompleks yapamadığından (Reilley and Schmid 1958), depozisyon çalışmalarında pH'sı 4.0'ın altındaki çözeltiler ile çalışılamadı. Buna göre CdS filmlerinin elektrodpozisyonu için pH'sı 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlar tercih edildi.

4.1.1. Dönüşümlü Voltametri ile CdS Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi

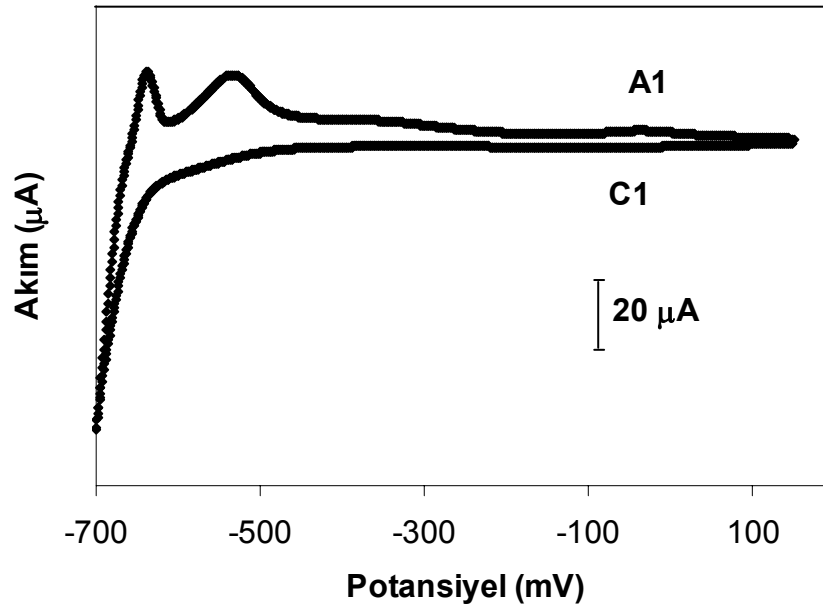
Au(111) üzerinde kadmiyumun upd (C1) ve sıyrılma (A1) piklerinin -100 mV'lar civarında olduğu bilinmektedir (Demir and Shannon 1996). Buna göre Au(111) elektrot üzerinde, 50 mM CdSO_4 ve 0.1 M KCl içeren (EDTA içermeyen) zayıf asidik çözeltinin, 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı (CV) alındığında söz konusu depozisyon piki ve sıyrılma piki gözlemlendi (şekil 4.1). Kadmiyumun upd bölgesi yaklaşık -600 mV'a kadar devam eder. -600 mV'tan sonra kadmiyumun yığın (bulk) depozisyonu başlar (şekil 4.2). Voltamogramdan da görüleceği üzere, kadmiyum oldukça geniş bir potansiyel aralığında upd davranışı göstermektedir.

CdS'ün, CdEDTA^{2-} ve S^{2-} içeren ortamlardan depozit edilebilmesi için farklı pH'lardaki CdEDTA^{2-} ve S^{2-} çözeltilerinin ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramları alındı. Böylece

kadmiyumun upd piki ile sülfürün oksidatif upd piki arasında kalan potansiyel aralığı belirlendi.

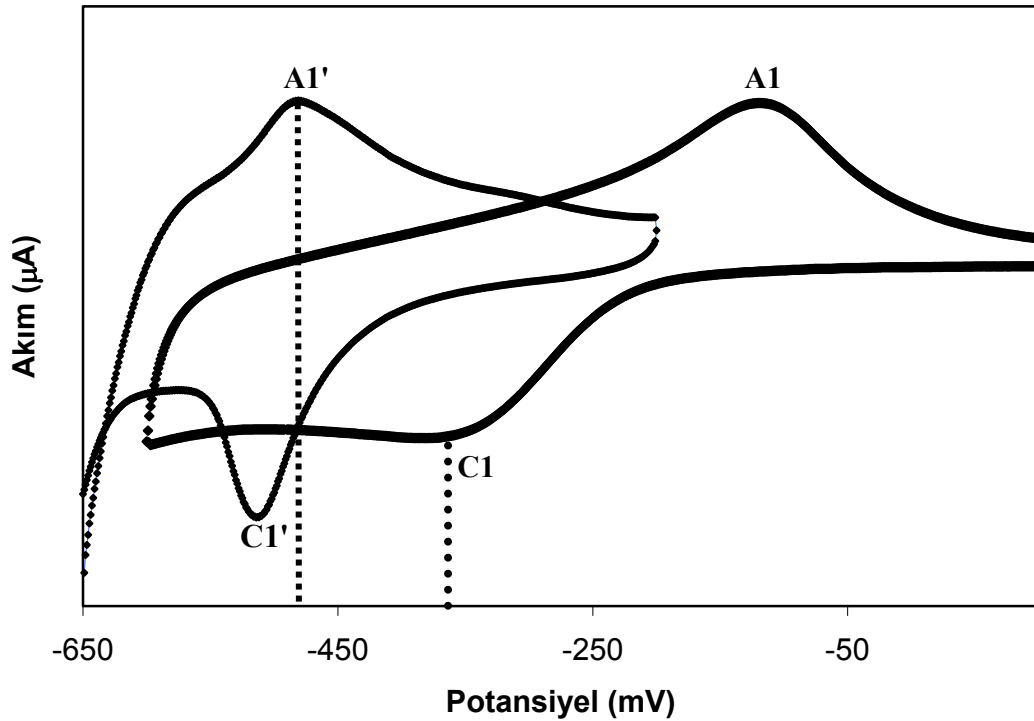


Şekil 4.1. 50 mM CdSO₄ ve 0.1 M KCl içeren (zayıf asidik) çözeltideki Au(111) elektrot üzerinde, 100 mV/s tarama hızında alınmış ve Cd'un upd'sini ve sıyrılmasını gösteren dönüşümlü voltamogram



Şekil 4.2. 50 mM CdSO₄ ve 0.1 M KCl içeren (zayıf asidik) çözeltideki Au(111) elektrot üzerinde, 100 mV/s tarama hızında alınmış ve Cd'un yığın depozisyonunu ve sıyrılmasını gösteren dönüşümlü voltamogram

pH arttıkça CdEDTA^{2-} kompleksinin indirgenmesi için oldukça yüksek potansiyeller gerektiğine göre CdEDTA^{2-} kompleksinin pH'sı 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda birbirinden farklı elektrokimyasal davranışlar göstermesi beklenir. Ayrıca sülfürün de bulunduğu ortamın değişen pH'sına göre denge potansiyelinin değiştiği bilinmektedir (Demir and Shannon 1994). Buna göre hem CdEDTA^{2-} kompleksinin hem de S^{2-} 'ün, pH'sı 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda dönüşümlü voltamogramları alınarak upd potansiyelleri belirlendi.

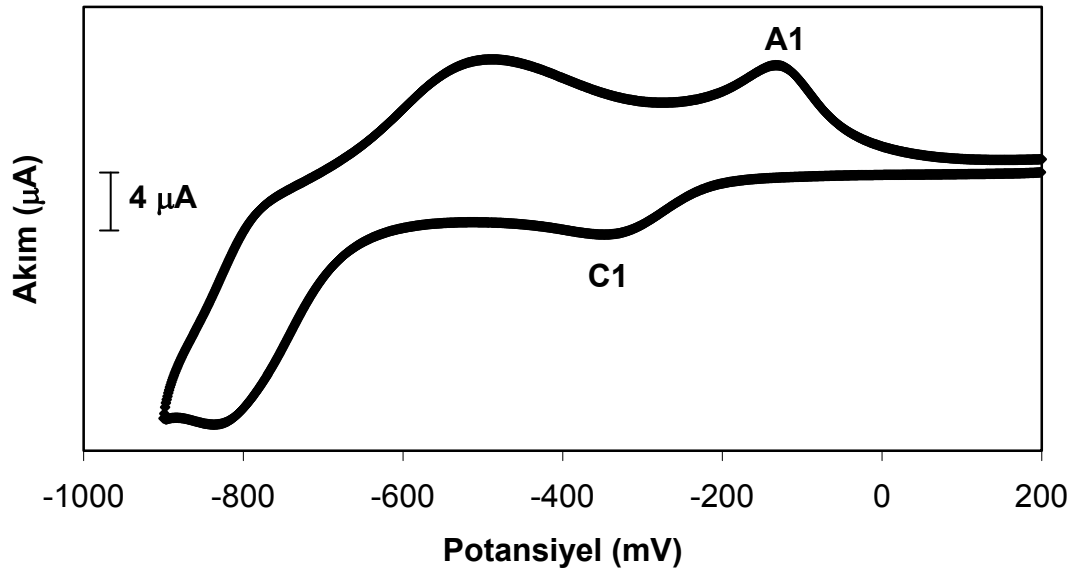


Şekil 4.3. pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S^{2-} 'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO_4 içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi.

pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S^{2-} 'ün upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramı ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO_4 içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramı aynı eksen üzerinde üzerinde karşılaştırılıp incelendiğinde,

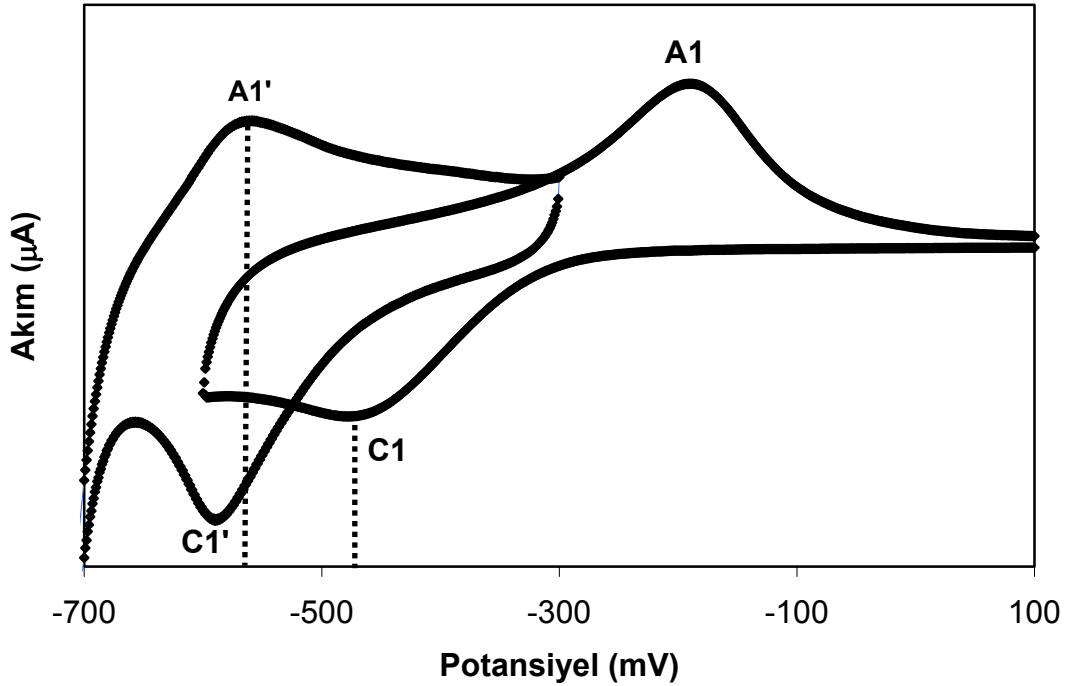
sülfürün oksidatif upd piki (A1') ile kadmiyumun upd piki (C1) arasında kalan potansiyel aralığında hem Cd hem de S'ün depozit edilebileceği görülür (şekil 4.3). Yani şekle göre -370 mV'tan itibaren daha negatif potansiyellerde Cd'un depozisyonu mümkün iken, S'ün ise -480 mV'tan itibaren daha pozitif potansiyellerde depozisyonu mümkün olmaktadır. O halde hem Cd hem de S, -370 ile -480 mV'lar arasındaki potansiyel aralığında depozit edilebilir.

Söz konusu potansiyel aralığında (her iki türün upd'si gerçekleşeceği için) depozit edilen bir türün üzerine aynı tür depozit olamayacaktır. Böylece tabaka tabaka olmasa da homojen bir yapı oluşacaktır. pH'sı 4.0 olan ortamda, CdEDTA²⁻ kompleksinin yığın depozisyon ve sıyrılmasına ait dönüşümlü voltamogram alındığında ise dikkate değer bir durum görülür (şekil 4.4). Buna göre içerisinde sadece 50 mM CdSO₄ ve 0.1 M KCl bulunan çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeli ile pH'sı 4.0 olan CdEDTA²⁻ kompleksini içeren çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyelinin hemen hemen aynı olduğu (-600 mV) görülmektedir. Bu durum EDTA'nın, pH'sı 4.0'ın altındaki asidik çözeltilerde kadmiyum iyonu ile tam olarak kompleks yapamadığının belki de bir göstergesi olarak da düşünülebilir.



Şekil 4.4. pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 0.050 M CdSO₄ içeren çözeltideki Au(111) elektrotu üzerinde, kadmiyumun upd ve yığın depozisyon ve bunların sıyrılmalarını gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 100 mV/s)

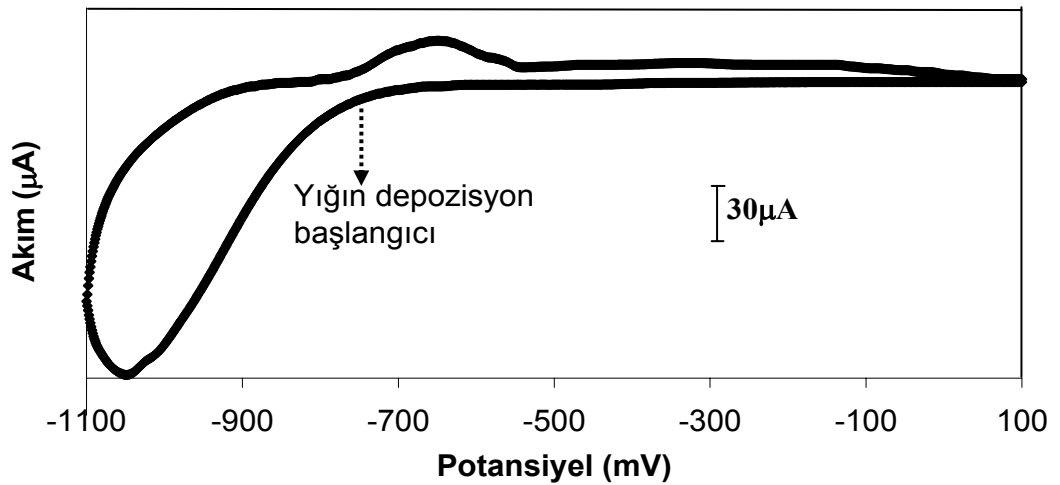
pH'sı 5.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 5.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramı aynı eksen üzerinde üzerinde çakıştırılıp incelendiğinde, sülfürün oksidatif upd piki (A1') ile kadmiyumun upd piki (C1) arasında kalan potansiyel aralığında hem Cd hem de S'ün depozit edilebileceği görülür (şekil 4.5). Buna göre -560 mV ile -480 mV arasındaki potansiyel aralığında CdS elektrodepozit edilebilir.



Şekil 4.5. pH'sı 5.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi

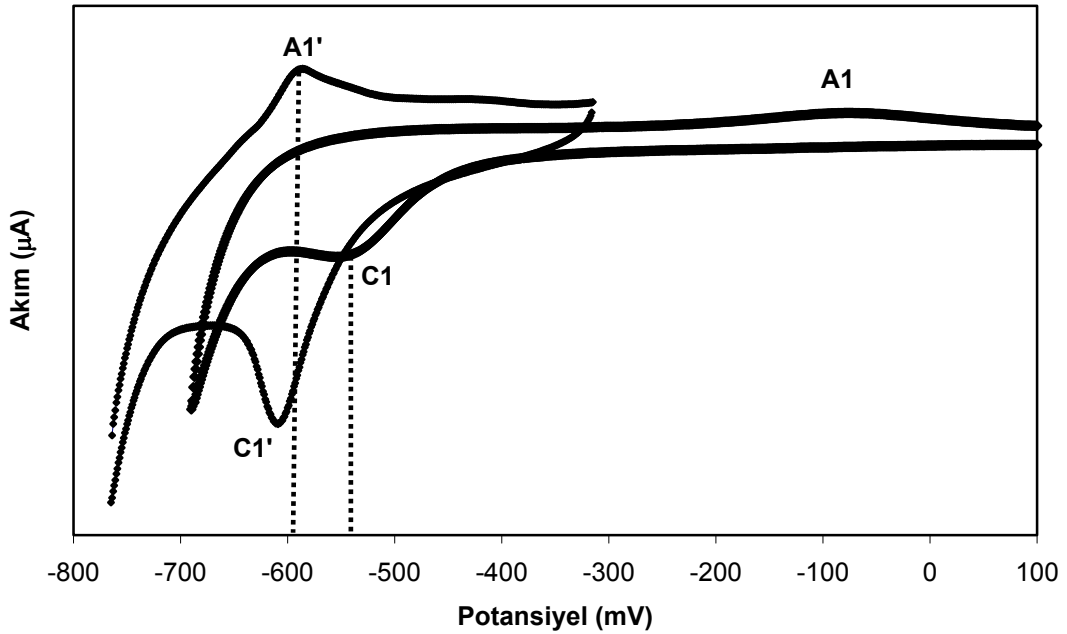
pH'sı 5.0 olan ortamda, CdEDTA²⁻ kompleksinin yığın depozisyon ve sıyrılmasına ait dönüşümlü voltamogram dikkate alındığında (şekil 4.6), yığın depozisyon başlangıç potansiyelinin (upd piki olduğu gibi), CdSO₄ ve 0.1 M KCl bulunan çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeli ya da ile pH'sı 4.0 olan CdEDTA²⁻ kompleksini içeren

çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeline göre negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum, pH'sı 5.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksindeki Cd'un denge potansiyelinin negatife kaydığını gösterir. Buraya kadar alınan voltamogramlar ışığında, 50 mM CdSO_4 ve 0.1 M KCl bulunan çözeltinin upd piki ile pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin upd pikinin birbirine göre farklı potansiyellerde olduğu görülürken, sıyrılma piklerinin neredeyse değişmeden kaldığı görülmektedir. Benzer şekilde pH'sı 5.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin upd piki de, pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin upd pikine göre daha negatif potansiyellerde olurken, sıyrılma pikleri ise neredeyse değişmeden kalmıştır. Çünkü pH arttıkça kompleks oluşum (kararlılık) sabiti de artmaktadır. Yine 50 mM CdSO_4 ve 0.1 M KCl bulunan çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeli ile pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyelinin hemen hemen aynı olduğu (-600 mV) yani denge potansiyellerinin neredeyse değişmediği görülmektedir. Buna karşın, pH'sı 5.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeli, pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeline göre daha negatiftir. Özetle, pH'sı 5.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksinin elektrokimyasal davranışı, içerisinde 0.1 M KCl ihtiva eden 50 mM CdSO_4 çözeltisi ile pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} çözeltisine göre farklılık gösterir.



Şekil 4.6. pH'sı 5.0 olan 0.15 M EDTA ve 0.050 M CdSO_4 içeren çözeltideki Au(111) elektrotu üzerinde, kadmiyumun upd ve yığın depozisyon ve bunların sıyrılmalarını gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 100 mV/s)

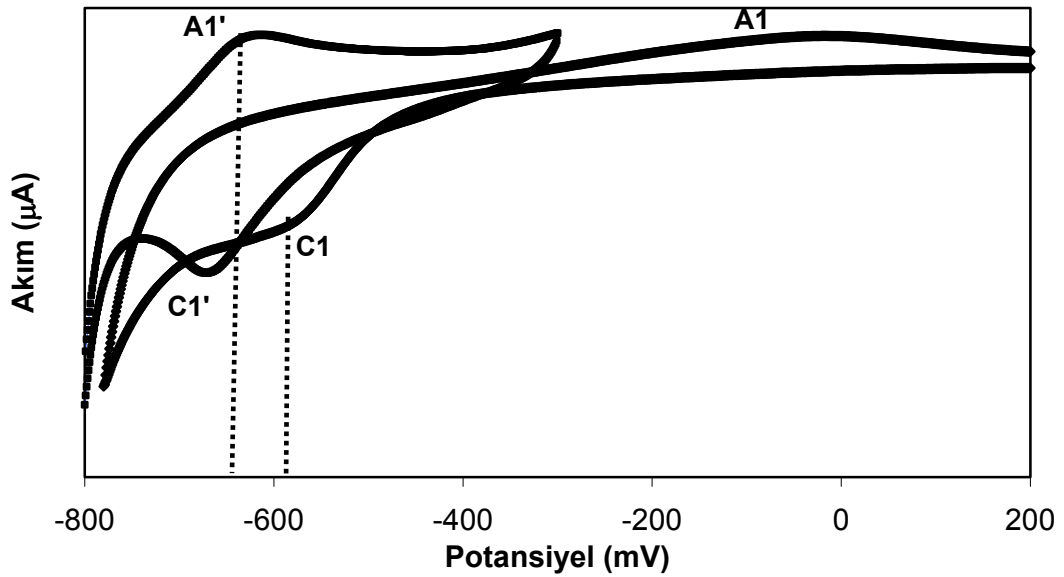
Aynı şekilde pH'sı 6.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 6.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramı aynı eksen üzerinde üzerinde karşılaştırılıp incelendiğinde, sülfürün oksidatif upd piki (A1') ile kadmiyumun upd piki (C1) arasındaki potansiyel aralığında hem Cd hem de S'ün depozit edilebileceği görülmektedir (şekil 4.7). Buna göre -590 mV ile -545 mV arasındaki potansiyel aralığında CdS elektrodpozit edilebilir. Görüldüğü gibi pH'sı 6.0 olan ortamda, CdEDTA²⁻ kompleksinin upd ve sıyrılmasına ait dönüşümlü voltamograma bakıldığında, upd pik potansiyelinin, 50 mM CdSO₄ ve 0.1 M KCl bulunan çözeltinin upd pik potansiyeline göre ya da pH'sı 4.0 ve 5.0 olan CdEDTA²⁻ kompleksini içeren çözeltilerin upd pik potansiyeline göre daha da negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.7. pH'sı 6.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM Na₂S. 9H₂O içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO₄ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi

Yine pH'sı 6.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyeli, pH'sı 4.0 ve 5.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltilerin yığın depozisyon başlangıç potansiyellerine göre daha negatiftir.

Benzer şekilde pH'sı 7.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO_4 içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile 0.25 M EDTA ve 5 mM $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramı aynı eksen üzerinde çakıştırılıp incelendiğinde, sülfürün oksidatif upd piki (A1') ile kadmiyumun upd piki (C1) arasındaki potansiyel aralığında hem Cd hem de S'ün depozit edilebileceği görülür (şekil 4.8). Buna göre -620 mV ile -590 mV arasındaki potansiyel aralığında CdS elektrodepozit edilebilir.



Şekil 4.8. pH'sı 7.0 olan 0.15 M EDTA ve 5 mM $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış S'ün (soldaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogram ile pH'sı 4.0 olan 0.15 M EDTA ve 50 mM CdSO_4 içeren çözeltinin, Au(111) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış Cd'un (sağdaki) upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramın aynı eksen üzerinde gösterimi

Görüldüğü gibi pH'sı 7.0 olan ortamda, CdEDTA^{2-} kompleksinin upd ve sıyrılmasına ait dönüşümlü voltamograma bakıldığında, upd pik potansiyelinin, 50 mM CdSO_4 ve 0.1 M KCl bulunan çözeltinin upd pik potansiyeline göre ya da pH'sı 4.0, 5.0 ve 6.0

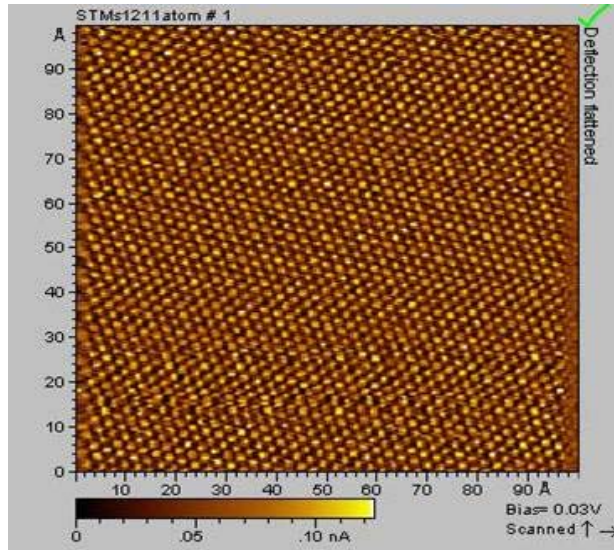
olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin upd pik potansiyellerine göre daha negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Ayrıca pH'sı 7.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltinin yığın depozisyon başlangıç potansiyelinin, pH'sı 4.0, 5.0 ve 6.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini içeren çözeltilerin yığın depozisyon başlangıç potansiyellerine göre daha negatifte olduğu görülmüştür.

4.1.2. Farklı pH'larda Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen CdS'ün STM ve AFM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

Söz konusu pH'larda, Au(111) substratları üzerine depozisyonları yapılan CdS ince filmlerinin morfolojileri STM ve AFM ile karakterize edildi. Burada kullanılan substratın morfolojik bakımdan önemine kısaca değinmek gerekir. Büyütülecek filmin tek kristal formda olmasını sağlayan faktörlerden biri de atomik seviyede düzgün Au(111) tek kristal elektrotunun kullanımıdır. Substratlar üzerinde filmler, bazen substratın kristal yapısına uygun büyürken bazen de farklı kristal yönelimlerinde büyürler. Substrat seçimi bu bakımdan da önemli olabilir. Bir altın damlası üzerinde oluşturulan eliptik (111) yüzeyinin, elektrokimyasal aşındırılma yoluyla elde edilen tungsten tip kullanarak alınan STM görüntüleri şekil 4.9.'da verilmektedir. Atomik ölçekte alınmış olan bu görüntüde, Au(111) yapısının karakteristik özelliği olan her bir altın atomunun 6 altın atomuyla çevrildiği hekzagonal dizilim açıkça görülmektedir. Önceki bölümde (şekil 3.5) eliptik Au(111) yüzeyinin (2500 x 2500) nm² gibi geniş bir ölçekte alınan STM görüntüsü sunulmaktadır. Çok sayıda üçgenimsi atomik tabakadan oluşan bu yüzeydeki tabakalar arası mesafe yaklaşık olarak bir altın atomu çapı kadardır. Bu özellikler kullandığımız substratın atomik düzeyde düzgün olduğunu göstermektedir.

Voltamogramlardan da anlaşılacağı üzere, pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksinin elektrokimyasal davranışı ile pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan CdEDTA^{2-} komplekslerinin elektrokimyasal davranışı tam olarak birbirine benzememektedir. Bundan dolayı oluşacak filmin yapısında da farklılık beklenebilir.

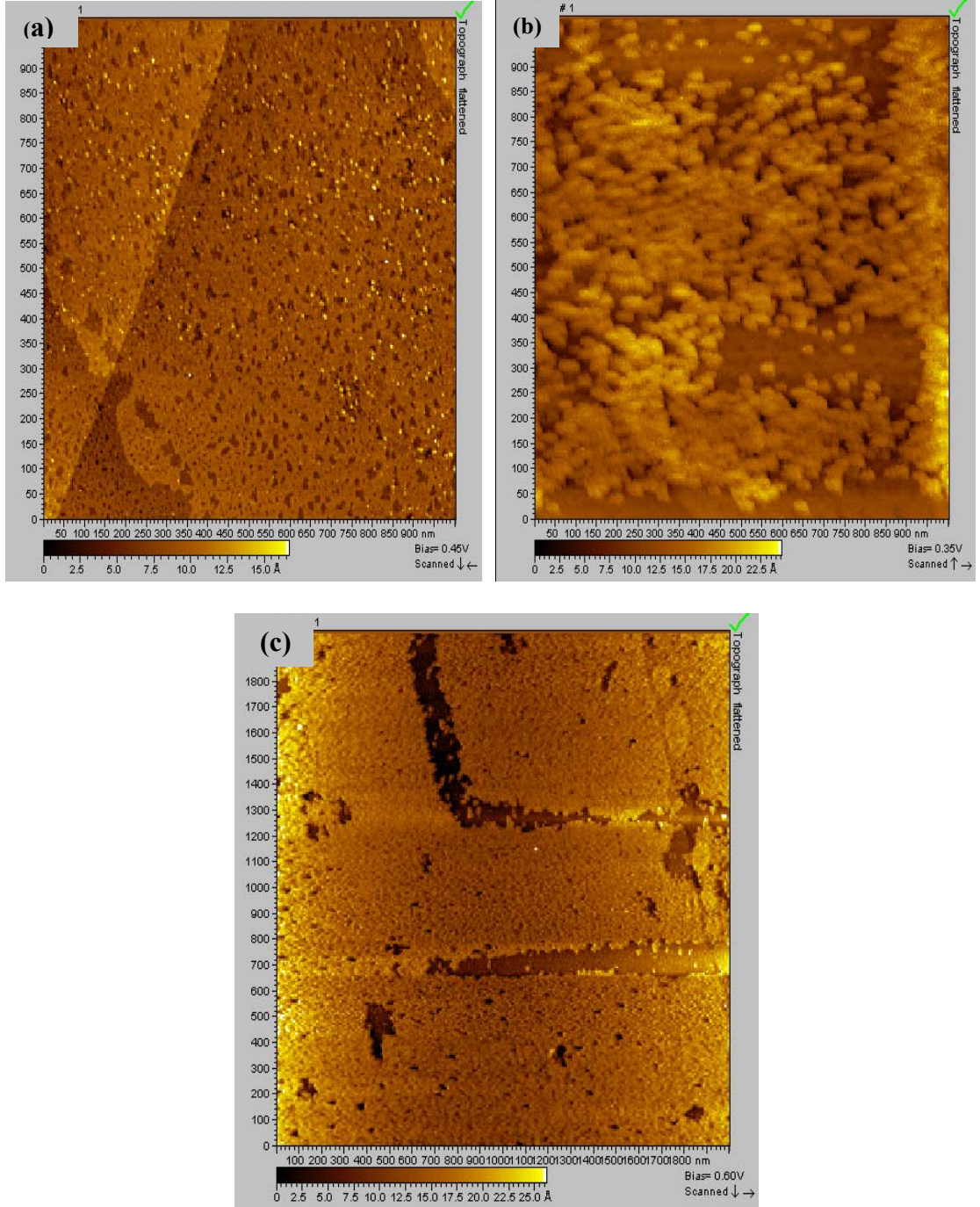
Öncelikle pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini ve S^{2-} 'yi ihtiva eden çözeltiden, farklı sürelerde, yukarıda belirlenen depozisyon potansiyel aralığındaki uygun potansiyellerde, potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı. STM ile kısa sürelerde (1 dakika, 5 dakika ve 15 dakika) elde edilen depozitlere ait görüntüler alınırken (şekil 4.10), AFM ile nispeten daha uzun sürelerde elde edilen (30 dakika, 50 dakika, 2 saat ve 3 saat) depozitlere ait görüntüler alındı (şekil 4.11). Alınan STM görüntülerine göre oluşan CdS filminin kalınlığı zamanla artarken, filmlerdeki tane boyutunun artışı daha fazla olmaktadır (10-80 nm). STM görüntülerine göre pH'sı 4.0 olan ortamdan sentezlenen CdS ince filminin, daha çok tabaka tabaka yani iki boyutlu büyüme gösterdiği söylenebilir. Aynı pH'ya sahip çözeltiden daha uzun sürelerde yapılan elektrodepozisyon sonrası alınan AFM görüntülerine göre, filmlerin tane boyutu zamanla artmaktadır (150-1000 nm).



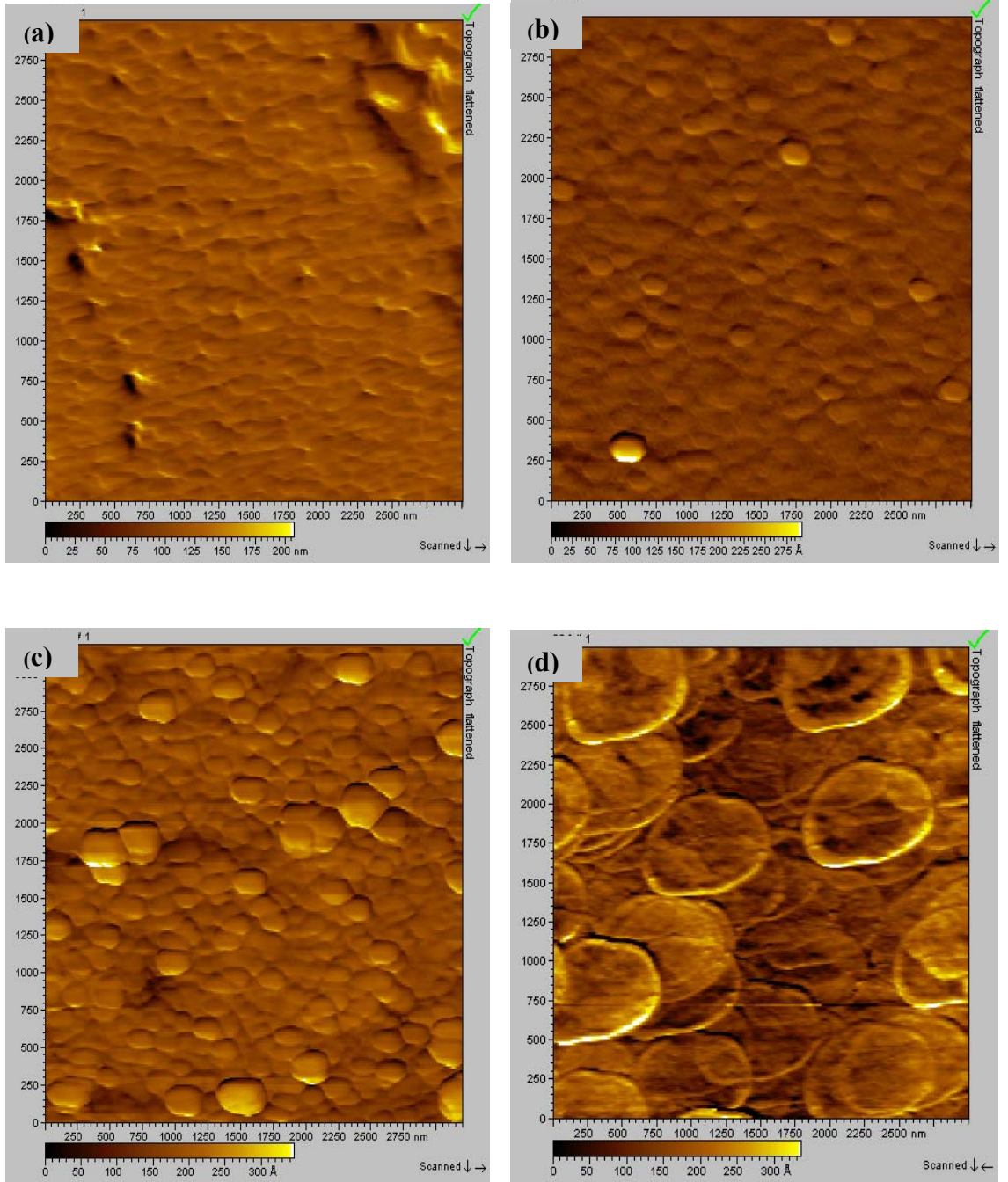
Şekil 4.9. Au damlası üzerinde elde edilen Au(111) yüzeyinin (10 nm x 10 nm) boyutlarındaki STM görüntüsü

pH'sı 5.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksini ve S^{2-} 'yi ihtiva eden çözeltiden farklı sürelerde yukarıda belirlenen depozisyon potansiyel aralığındaki uygun potansiyellerde, potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı. STM ile kısa sürelerde (1 dakika, 5 dakika ve 10 dakika) elde edilen depozitlere ait görüntüler alınırken (şekil 4.12), AFM ile nispeten daha uzun sürelerde elde edilen (35 dakika, 50 dakika, 1.5 saat ve 3 saat) depozitlere ait

görüntüler alındı (şekil 4.13). Alınan STM görüntülerine göre oluşan CdS filminin kalınlığı zamanla artarken, filmlerdeki tane boyutu da artmıştır (15-50 nm).



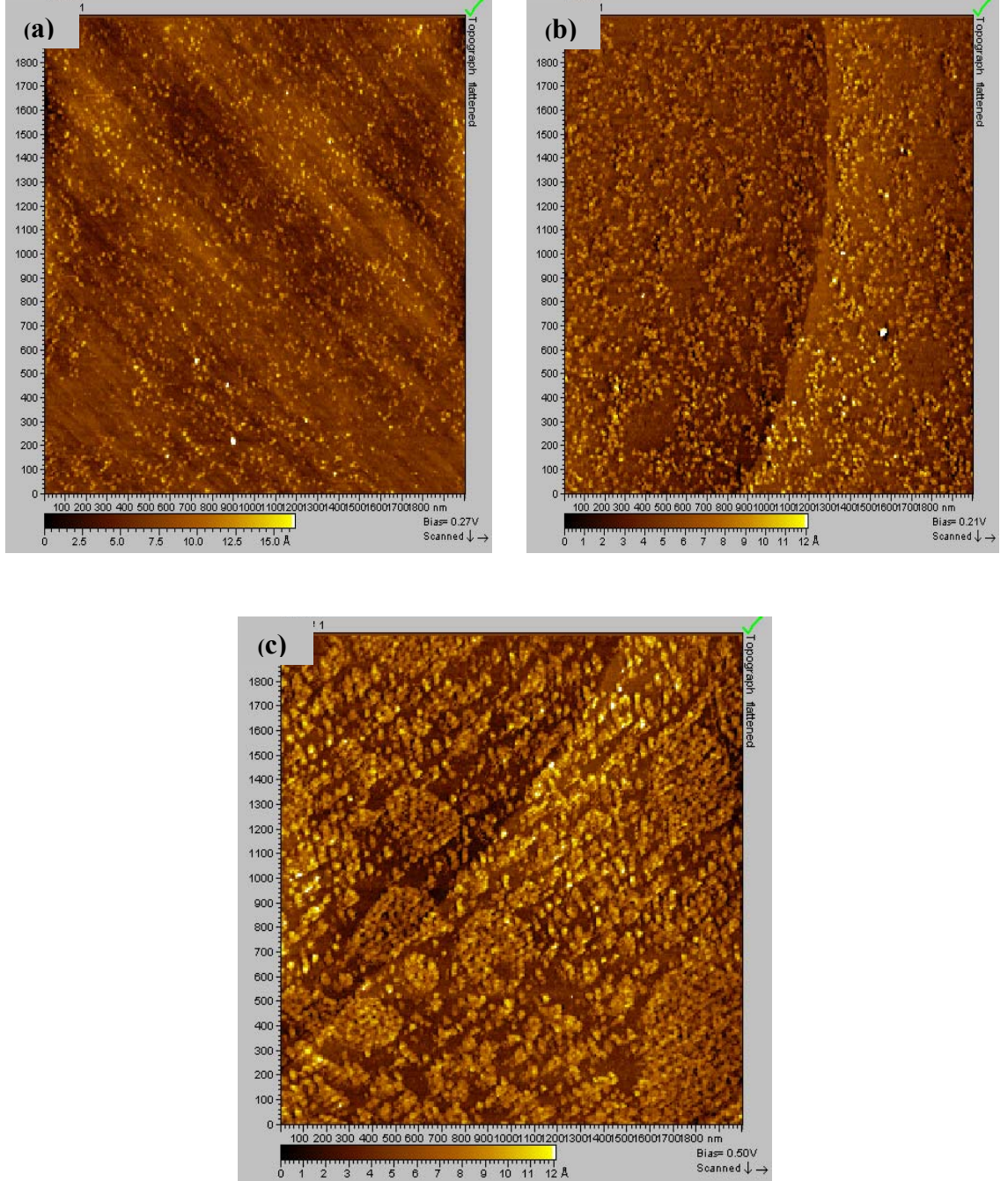
Şekil 4.10. pH'sı 4.0 olan CdEDTA²⁻ ve S²⁻ içeren çözeltiden tek kristal Au(111) substrat üzerinde, -440 mV'ta, **a)** 1 dakika ((1000x1000) nm²), **b)** 5 dakika ((1000x1000) nm²) ve **c)** 15 dakika ((2000x2000) nm²) süresince yapılan elektrodepozisyon sonrası alınan STM görüntüleri



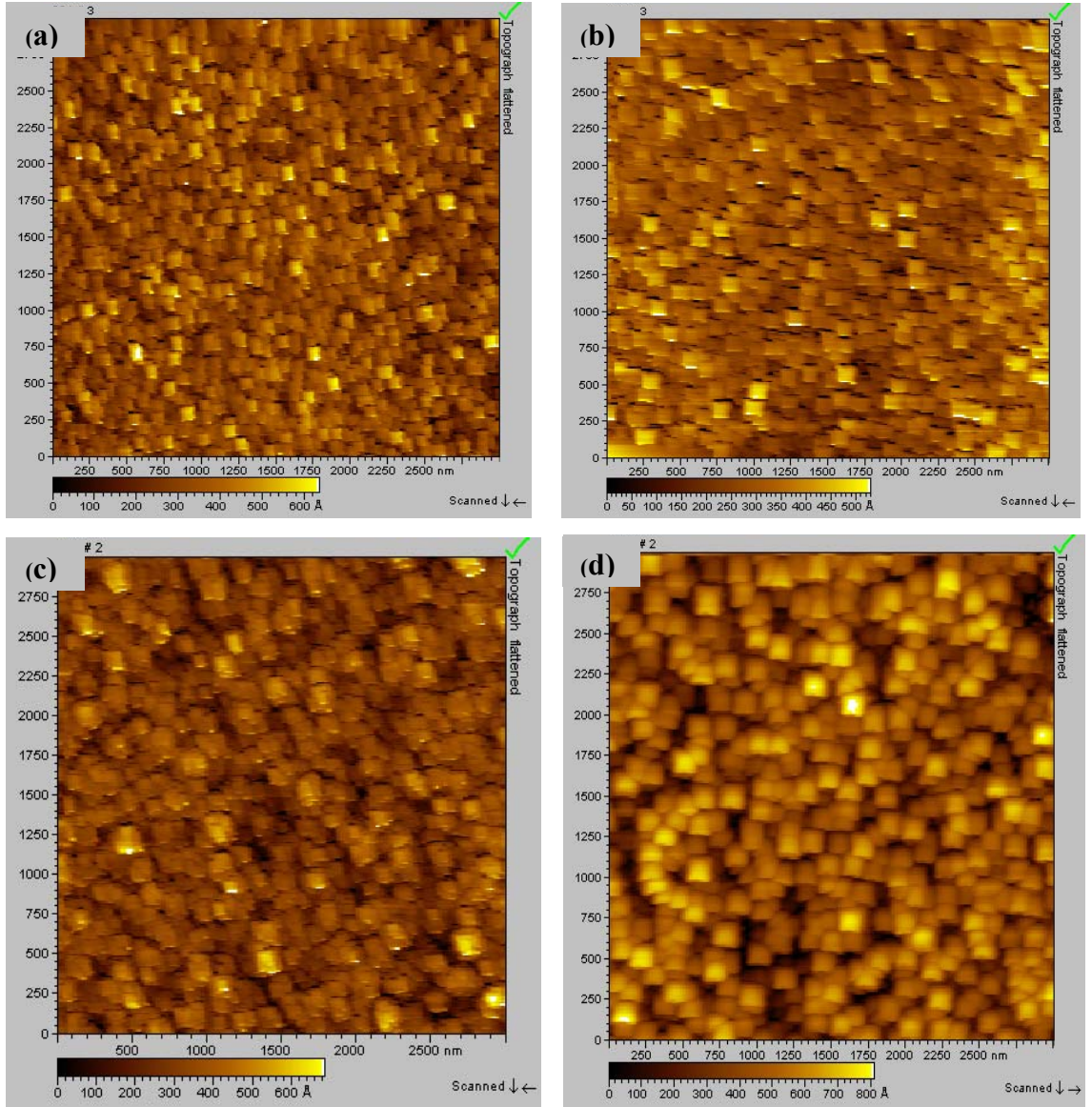
Şekil 4.11. pH'sı 4.0 olan CdEDTA^{2-} ve S^{2-} içeren çözeltiden tek kristal Au(111) elektrot üzerinde, -440 mV'ta, **a)** 30 dakika, **b)** 50 dakika, **c)** 2 saat ve **d)** 3 saat süresince yapılan elektrodepozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler $(3000 \times 3000) \text{ nm}^2$ ölçeğinde alınmıştır)

STM görüntülerine göre pH'sı 5.0 olan ortamdan sentezlenen CdS ince filminin, daha çok üç boyutlu büyüme gösterdiği söylenebilir. pH'sı 5.0 olan çözeltilerden yapılan

daha uzun süreli depozitlerin alınan AFM görüntülerine göre, filmlerin tane boyutu zamanla artmıştır (80-220 nm).

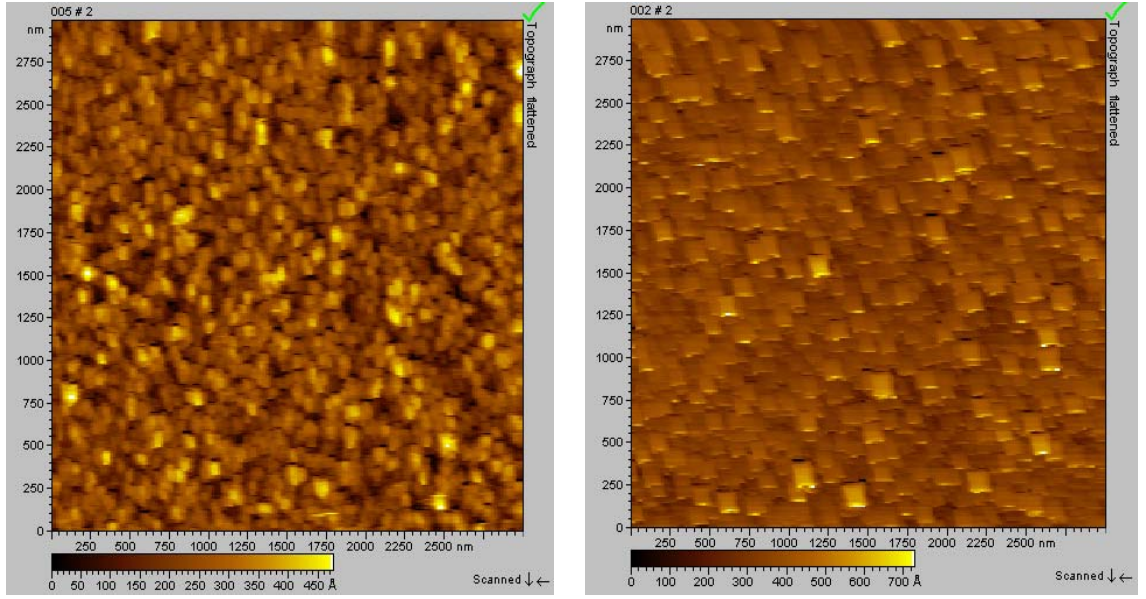


Şekil 4.12. CdEDTA²⁻ ve S²⁻ içeren ve pH'sı 5.0 olan çözeltiden tek kristal Au(111) elektrot üzerinde, -520 mV'ta, **a)** 1 dakika **b)** 5 dakika ve **c)** 10 dakika süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan STM görüntüleri (Bütün görüntüler (2000x2000) nm² ölçeğinde alınmıştır)

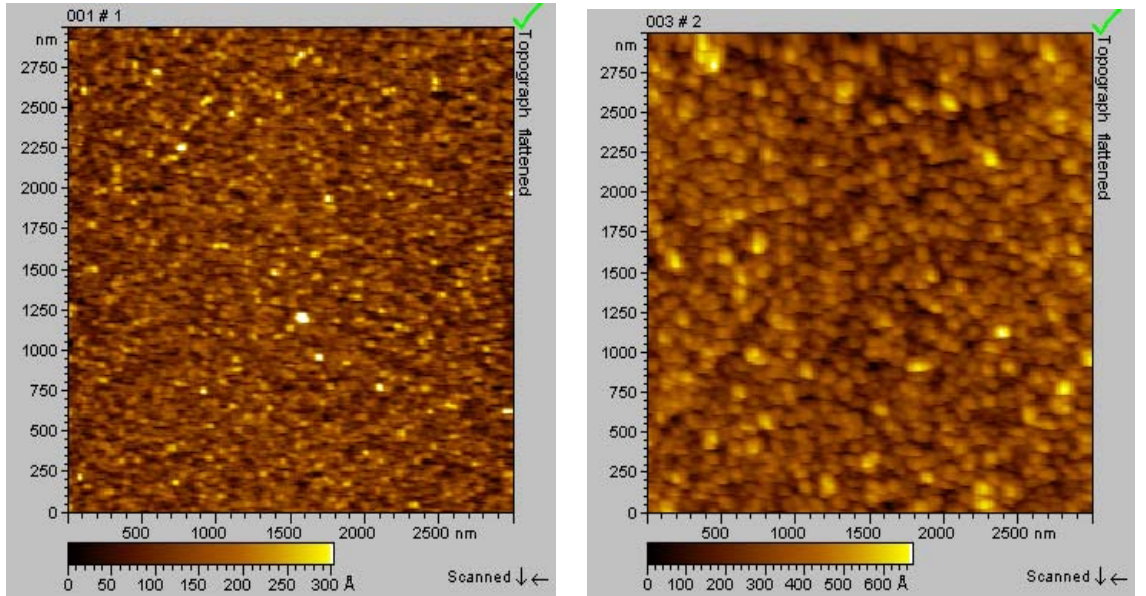


Şekil 4.13. pH'sı 5.0 olan CdEDTA^{2-} ve S^{2-} içeren çözeltiden tek kristal Au(111) substrat üzerinde, -520 mV'ta, **a)** 35 dakika, **b)** 50 dakika, **c)** 1.5 saat ve **d)** 3 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler $(3000 \times 3000) \text{ nm}^2$ ölçeğinde alınmıştır)

pH'sı 6.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksi ve S^{2-} ihtiva eden çözeltiden, farklı sürelerde önceden belirlenen uygun depozisyon potansiyellerinde, potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı. AFM ile farklı sürelerde elde edilen (30 dakika ve 1 saat) depozitlere ait görüntüler alındı (şekil 4.14). Alınan AFM görüntülerine göre üç boyutlu büyüme gösteren CdS filmlerinde, tane boyutunda artış gözlenmiştir (75 ve 125 nm).



Şekil 4.14. pH'sı 6.0 olan CdEDTA^{2-} ve S^{2-} içeren çözeltiden tek kristal Au(111) substrat üzerinde, -570 mV'ta, **a)** 30 dakika ve **b)** 1 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler (3000x3000) nm^2 ölçeğinde alınmıştır)



Şekil 4.15. pH'sı 7.0 olan CdEDTA^{2-} ve S^{2-} içeren çözeltiden tek kristal Au(111) elektrot üzerinde, -615 mV'ta, **a)** 20 dakika ve **b)** 1 saat süresince yapılan elektrodpozisyon sonrası alınan AFM görüntüleri (Bütün görüntüler (3000x3000) nm^2 ölçeğinde alınmıştır).

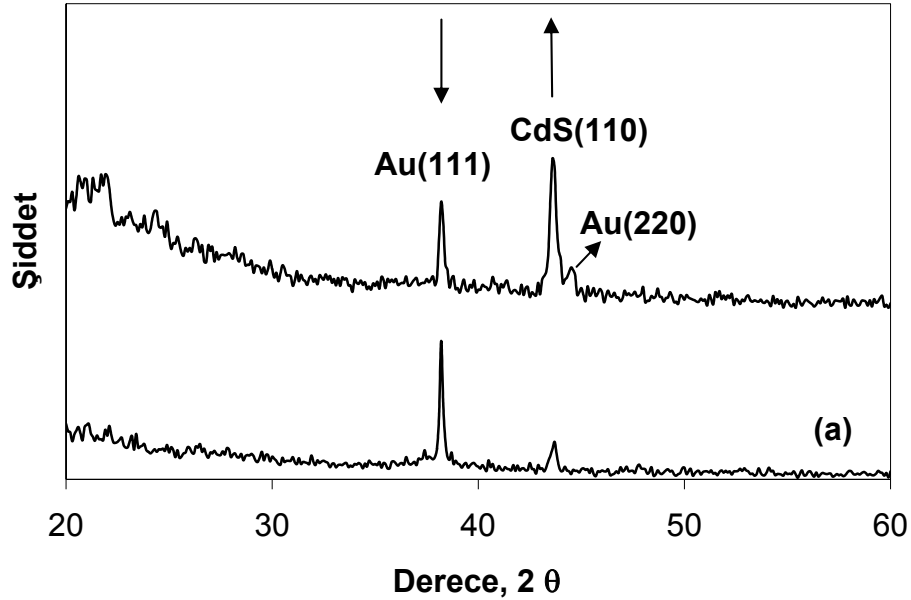
pH'sı 7.0 olan CdEDTA^{2-} kompleksi ve S^{2-} ihtiva eden çözeltiden iki farklı sürede önceden belirlenen uygun depozisyon potansiyellerinde, potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı. AFM ile farklı sürelerde depozit edilen (20 dakika ve 1 saat) filmlere ait görüntüler alındı (şekil 4.15). Alınan AFM görüntülerine göre oluşan CdS filmlerinde, tane boyutunda artış gözlenmiştir (45 ve 80 nm). AFM görüntüleri, pH'sı 7.0 olan ortamdan sentezlenen CdS ince filmlerinin, üç boyutlu büyüdüğünü göstermektedir.

Farklı pH'lar için elde edilen STM ve AFM görüntülerine göre önemli farklar ortaya çıkmaktadır. pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen filmler morfolojik olarak pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamda elde edilen filmlerden farklıdır. pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen filmler daha çok iki boyutlu büyüyerek hegzagonal forma benzemektedir. Buna karşın, pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamda elde edilen filmler üç boyutlu büyüyerek kübik formda düzenlenmektedir. Kompozisyonları aynı, ancak pH'ları farklı bu çözeltiler için elde edilen dönüşümlü voltamogramlara ve uygulanan depozisyon potansiyellerine bakıldığında, depozisyonu için en düşük potansiyel uygulanan çözelti, pH 4 çözeltisidir. Artan pH ile uygulanan depozisyon potansiyelinin artması ve buna mukabil akım yoğunluğundaki değişim neticesinde oluşan yapılar farklılaşmıştır. Buna ek olarak, pH'sı 4.0 olan çözeltideki $\text{Au}(111)$ elektrotu, uygulanan düşük potansiyel gereği diğer ortamlardaki elektrotlara göre daha çok oranda anyon adsorbe edecektir. Buna göre CdS az sayıda çekirdeklenme ile büyüyecektir. Sonuçta az sayıda ama büyük çekirdekler oluşacaktır. Nitekim AFM görüntülerine göre en büyük tane boyutuna sahip depozisyon çözeltisi pH 4 çözeltisidir. pH 5'te ise uygulanan yüksek potansiyel neticesinde daha az anyon adsorpsiyonu ve daha çok sayıda küçük CdS çekirdeği oluşacaktır. Nitekim pH 5.0 çözeltisinden elde edilen filmin maksimum tane boyutu, pH 4.0 çözeltisinden elde edilen filmin tane boyutundan oldukça küçüktür. Buna göre artan pH (6-7) ve potansiyel ile filmin tane boyutu giderek küçülmüştür. CdS'ün elektrodepozisyonunu, ortamın pH'sının etkilediği ve asidik ortamın film kalınlığını ve tane boyutunu artırdığı bilinmektedir (Yamaguchi *et.al.* 1998). Buna göre elde edilen veriler literatürle uygunluk göstermektedir. Elde edilen STM ve AFM sonuçlarına göre zaten en düşük tane boyutuna sahip filmlerin pH'sı 7.0 olan ortamda elde edilmesi, bu iddiayı desteklemektedir.

4.1.3. CdS'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi

Farklı pH'larda tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütülen CdS ince filmlerinin kristalografik özellikleri XRD (X-ışınları kırınımı) tekniği ile belirlendi. Kısa sürelerde yapılan elektroliz ile elde edilen depozitin çok ince ya da seyrek olması yani, tamamlanmış kristal yapıya ulaşamamış olmasının sonucu olarak kırınım gerçekleşemeyeceğinden dolayı XRD spektrumlarında çok hassas taramalarda bile herhangi bir pike rastlanmadı. Düşük pH'larda, depozisyon süresi 1 saate ulaştığında ise CdS ile depozit olan altın substrat yüzeyinin XRD ölçümlerinde CdS'e ait küçük pikler gözlemlendi. Depozisyona daha uzun sürelerde devam edildiğinde ise Au(111)'e ait pikin zamanla küçülürken, CdS'e ait olan piklerin büyüdüğü gözlemlendi. CdS'e ait mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) XRD dosyaları incelendiğinde, hegzagonal CdS (JCPDS no: 411049) ile kübik CdS (JCPDS no: 100454)'ün vermiş oldukları piklerin derecelerinin yaklaşık örtüştüğü görülür. Ancak hegzagonal CdS'ün, kübik CdS'e göre farklı olan karakteristik iki pikinin (2θ : 24.806 ve 2θ : 28.181) mevcut benzerliği bozduğu görülmektedir. Birçok çalışmada bu iki pikin yanı sıra 2θ : 26.50'de gelen piki veren yapıların hegzagonal olarak kabul edildiği bildirilmektedir. Buna karşın, söz konusu iki pikin oluşmadığı ve sadece 2θ : 26.50'deki pikin meydana geldiği spektrumlara ait yapıların ise kübik olarak kabul gördüğü bir çok çalışma mevcuttur. Buna rağmen sadece 2θ : 26.50'deki piki veren yapıların kübik olarak karakterize edildiği yayınlar da mevcuttur. Bazı yayınlarda ise 2θ : 26.50'deki pikin hem hegzagonal, hem de kübik yapıyı temsil ettiği ifade edilmektedir. Görüldüğü gibi hegzagonal CdS ile kübik CdS'ün karakterizasyonu, bu noktada biraz karışık gibi gözükmemektedir. Ancak bu durum elde edilen yapının görüntülerine bakılarak ta çözülebilir. Aslında önemli olan nokta, büyütülen yapının tek kristal olmasıdır. pH'sı 4.0 (şekil 4.16) ve 5.0 (şekil 4.17) olan ortamlarda, farklı sürelerde elde edilen CdS'ler için XRD spektrumları alınmış olup, pH'sı 6.0 (şekil 4.18) ve 7.0 (şekil 4.19) olan ortamlarda, elde edilen CdS'lerin zamanla çok fazla büyüememesi ve pH'sı 5.0 olan ortamda elde edilen CdS'ler ile yapısal benzerlik göstermeleri nedeniyle zamana bağlı XRD spektrumu yerine birer

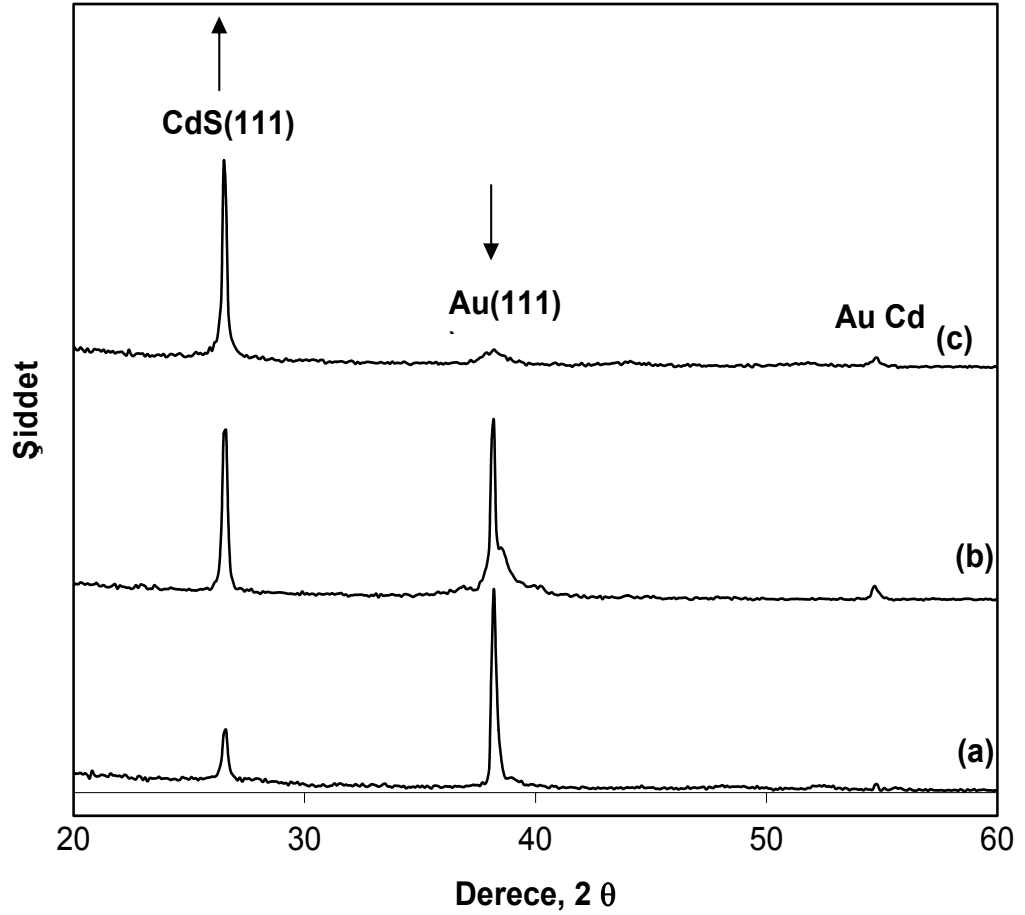
spektrumları alınmıştır. Bütün spektrumlar, filamentte 30 kV ve 30 mA'lık bir enerji uygulanarak, 1 derece/dakika tarama hızında ve 0,05 derece tarama adımında alınmıştır.



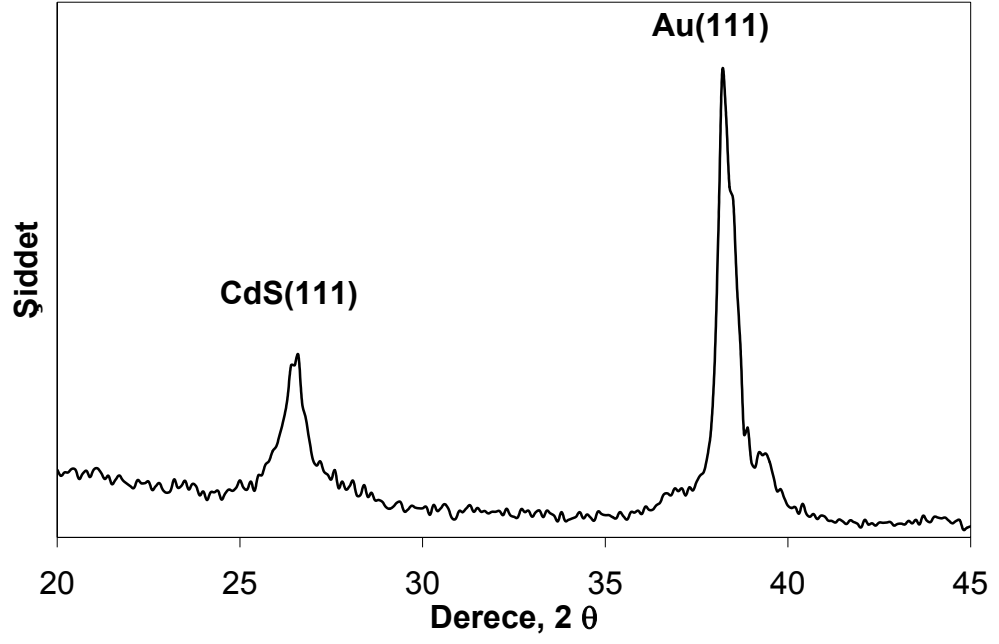
Şekil 4.16. pH'ı 4.0 olan ortamda, -440 mV'ta (a) 1 saat ve (b) 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumları

pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen filmlerin, 2θ : 43.7 derecesinde CdS'e ait olan kırınımı verdiği görülmektedir. pH'sı 5.0 olan ortamda elde edilen filmler ise 2θ : 26.5 derecesinde CdS'e ait olan kırınımı vermektedir. Bu durum söz konusu pH'larda oluşan CdS'lerin farklı yapılar olduklarını göstermektedir. Zaten AFM görüntülerine göre bu farklılık aşikardır. Hegzagonal ve kübik CdS'lerin çakışık olmasından dolayı söz konusu spektrumlar önceden elde edilen AFM görüntülerine göre değerlendirildi. Buna göre pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen yapıların daha çok hegzagonal olması (AFM görüntülerine göre), elde edilen spektrumdaki pikin hegzagonal (110) CdS olma ihtimalini (aslında kübik (220) CdS'ünde aynı derecede kırınımı olmasına rağmen) güçlü kılmaktadır. Aynı şekilde pH'sı 5.0 olan ortamda elde edilen yapıların daha çok kübik olması (AFM verilerine göre), elde edilen spektrumdaki 2θ : 26.50 derecesindeki pikin kübik (111) CdS olabileceğini (aslında hegzagonal (002) CdS'ünde aynı derecede kırınımı olmasına rağmen) göstermektedir. Bu farklılık yukarıda değinilen elektrotlara uygulanan potansiyeller arasındaki farklılıktan ileri geliyor olabilir. Sonuçta düşük

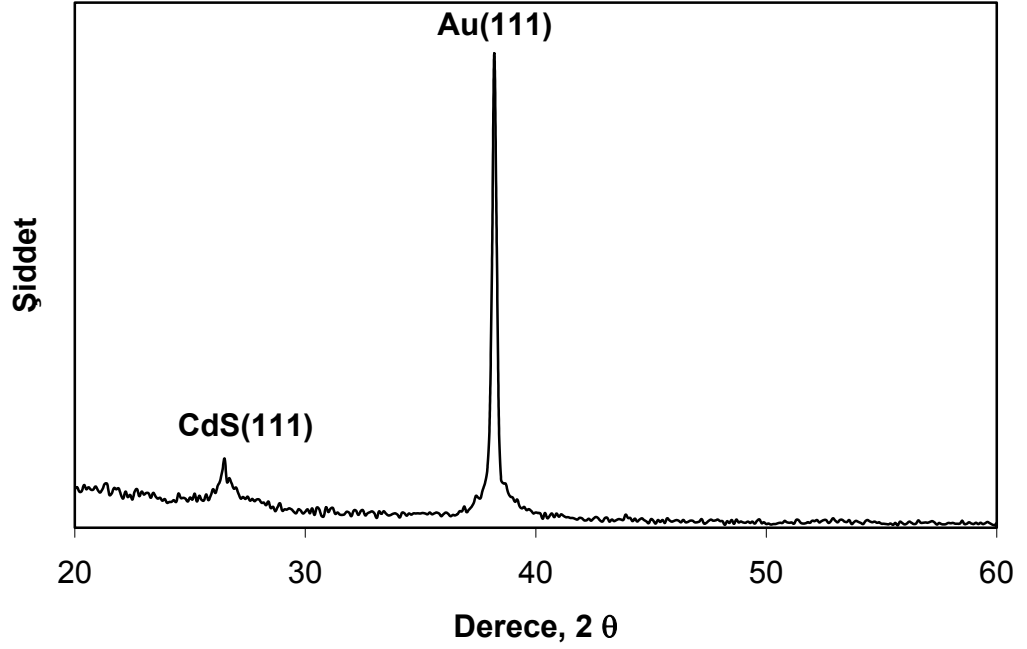
pH'da uygulanan düşük potansiyel neticesinde (110) yapısı elde edilirken, yüksek pH'da uygulanan yüksek potansiyel neticesinde (111) yapısı elde edilmiştir. Çünkü literatürdeki (kaynak özetleri kısmında verilen) bir yayında, CdS'ün elektrodpozisyonunda uygulanan düşük potansiyel uygulanması sonucu a-eksenli yönelimine sahip CdS yapısının oluştuğu (2θ : 43.7 derecesindeki yapı), yüksek potansiyel uygulaması sonucu ise c-eksenli CdS yapısının oluştuğu (2θ : 26.5 derecesindeki yapı) ifade edilmektedir (Nishino *et.al.* 1999). Söz konusu çalışmada bu duruma açıklık getirilememiştir. Bu durum, bizim uyguladığımız proses neticesinde elde ettiğimiz XRD verileriyle benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.17. pH'ı 5.0 olan ortamda, -520 mV'ta (a) 1 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumları



Şekil 4.18. pH'ı 6.0 olan ortamda, -570 mV'ta 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumu



Şekil 4.19. pH'ı 7.0 olan ortamda, -615 mV'ta 3 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdS'e ait XRD spektrumu

pH'sı 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda elde edilen CdS'lerin XRD'si ise uygulanan potansiyel gereği, kübik (111) yapısını göstermektedir. Ancak söz konusu spektrumlardaki CdS'e ait olan piklerin uzun depozisyon sürelerine rağmen küçük olması ortamın asitliğinin oldukça düşük olması ile ilgili olabilir. Yukarıda da değinildiği gibi ortamın pH'sı ne kadar düşük olursa, oluşacak filmin tane boyutu ve kalınlığı artar. Buna göre pH 6.0 ve pH 7.0 için alınan XRD'lerdeki piklerin zayıflığı beklenen bir durumdur. Yani pH arttıkça filmler yeterince büyümemektedir.

4.1.4. CdS'ün Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

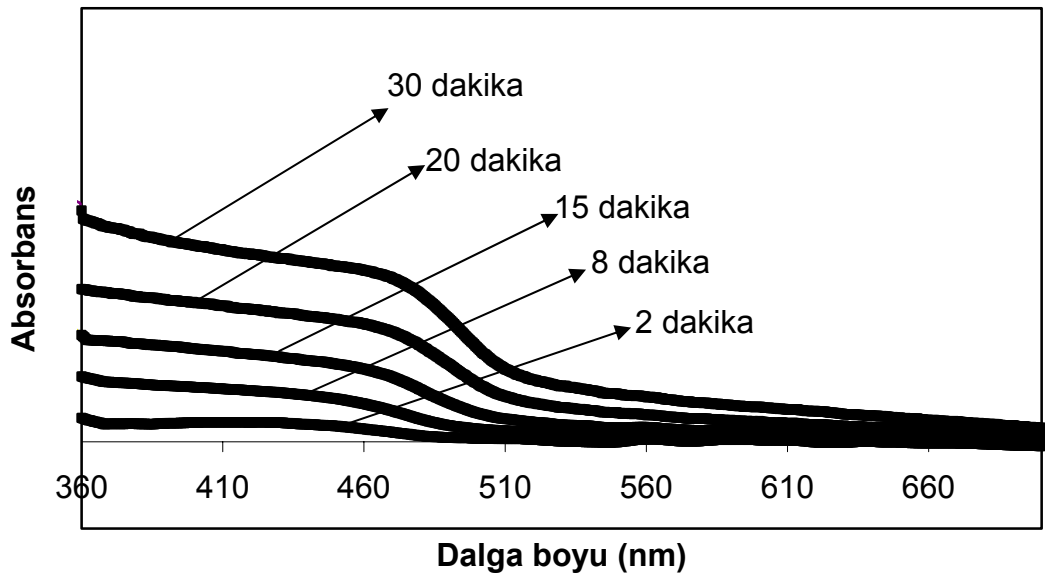
Sentezlenen bileşik yarıiletken CdS ince filmlerinin optiksel özelliklerini analiz etmek için UV-VIS-NIR spektrofotometresinden yararlanıldı. Dönüşümlü voltametri, AFM ve XRD ölçümlerinde substrat olarak kullanılan tek kristal forma sahip Au(111) elektrot ışığa karşı geçirgen olmadığından absorbans ölçümleri için iletkenliği üzerine kaplanan ITO (indiyum kalay oksit) ile sağlanan cam kullanıldı. Cam 300 nm'den daha küçük dalga boylu değerlerinde ışığı saçar. CdS'ün absorbans bant bölgesi 400-600 nm arasındaki değerleri içine aldığından dolayı substrat olarak ITO kaplı cam kullanılmasında bir mahsur bulunmamaktadır. CdS'ün absorbans ölçümleri için pH'ı 4.0 olan çözeltiden elektrodpozisyon yapıldı. Farklı sürelerde yapılan depozisyon neticesinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.20'de verilmektedir. Buna göre yığın bant aralığı 2.40 eV olan (tekabül ettiği dalga boyu: 512 nm) CdS'ün 30 dakikalık depozisyon neticesinde yığın bant aralığına ulaştığı görülmektedir. Bu süre öncesindeki sürelerde alınan spektrumlar daha yüksek enerjili bölgelerdeki absorpsiyonları göstermektedir. Bu durum da bize, 30 dakikalık depozisyona ulaşılmadan önce elde edilen CdS'lerin bant aralığının değiştiğini (büyüdüğünü) gösterir.

Genel olarak bir filmin optiksel bant aralığı enerjisini hesaplamak için Tauc eşitliği kullanılmaktadır (Tauc 1974). Geçiş ihtimalinin absorpsiyon bandının yakınında sabit olduğu varsayımı kullanılarak türetilen bu eşitlikte izinli geçiş için absorpsiyon katsayısı, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak tarif edilir:

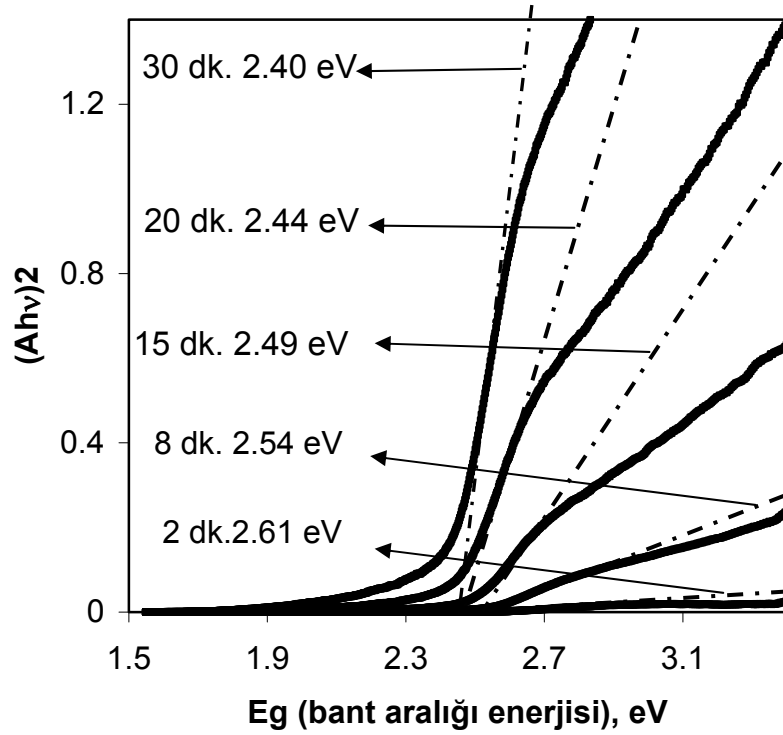
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

Burada $h\nu$, foton enerjisini; α , absorpsiyon katsayısını; E_g , bant aralığı enerjisini; h , Planck sabitini; ν 'de kullanılan ışığın frekansını ve A 'da, etkin kütleyle ilişkili bir sabiti ifade etmektedir. $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilip absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak bant aralığı enerjisi belirlenebilmektedir. Absorpsiyon spektrumundaki lineer kısmın $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin sıfıra eşit olduğu başka bir deyişle absorpsiyonun sıfır olduğu doğrunun extrapolasyonu ile bulunan değer doğrudan bant aralığı enerjisini verir. Burada α_1 , absorpsiyonun minimum olduğu değere karşılık gelir. Bant aralığı enerjisinin hesaplanmasında absorpsiyon katsayısı kullanılabildiği gibi absorbans değeri de alınabilmektedir.

Buna göre $(A h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye (enerjiye) karşı grafike edilmesiyle absorpsiyon bantlarının enerjisi eV cinsinden bulunabilir (şekil 4.21). Azalan depozisyon süresi (küçülen parçacık boyutu ya da kalınlık) ile meydana gelen bu maviye kayma kuantum alan etkisinin bir sonucudur. Şekil 4.21'den de görüleceği üzere toplam maviye kayma 0.2 eV kadardır.



Şekil 4.20. pH 5.0 çözeltisinden -540 mV'ta elde edilen CdS ince filmlerinin ITO kaplı cam substrat üzerinde zamana bağlı olarak alınan UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.21. CdS'ün farklı depozisyon süreleri için $(Ahv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.

Bir yarıiletken kristalde elektronik uyarma, genellikle birbirine zayıf bir bağla bağlı elektron-hol çiftinden geçekleşmektedir. Eğer yarıiletken kristalin çapı, Bohr uyarma çapına yaklaşırsa elektronik özellikleri değişmeye başlar. Bu durum, daha önceki bölümde de değinildiği üzere, kuantum alan etkisi olarak bilinir. Uyarma Bohr yarıçapı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Wang and Herron 1991):

$$a_B = \hbar^2 \epsilon / e^2 [1/m_e^* + 1/m_h^*] \quad (2)$$

Burada, ϵ dielektrik sabiti, m_e ve m_h ise sırasıyla etkin elektron ve hol kütleleridir. Buna göre yığın CdS'ün Bohr çapı 7.4 nm'dir (Torimoto *et.al.* 2000). Yukarıdaki eşitlikten hareketle, yarıiletken ince filmlerin arayüzlerindeki sonsuz potansiyel bariyerleri yani filmin boyutuna bağlı olarak değişen bant aralığı değeri ise, film kalınlığının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki (3) eşitlikle verilir (Weisbuch 1987):

$$E_g^* = E_g + h^2/(8\mu d^2) - E_{bin} \quad (3)$$

$$1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^* \quad (4)$$

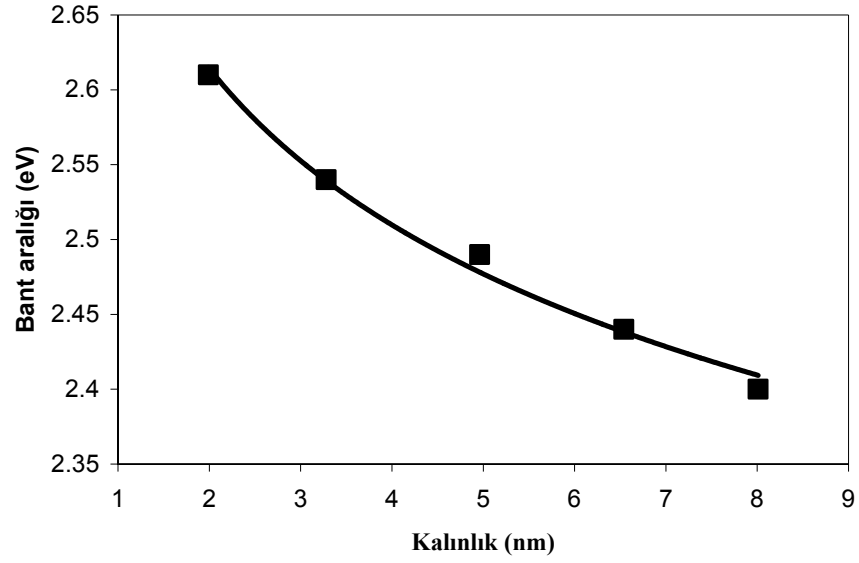
Burada, E_g^* CdS filminin boyutuna bağlı olarak değişen bant aralığı, E_g CdS'ün yığın bant aralığı ve d film kalınlığıdır. E_{bin} ise en düşük uyarma için bağlanma enerjisi olup, kalınlığın bir fonksiyonu olarak hesaplanabilmektedir. Ancak deneysel çalışmalar, özellikle çok küçük yapılar için söz konusu eşitliğin kantitatif olarak çok doğru sonuçlar veremeyeceğini göstermektedir (Wang and Herron 1991).

Buna karşın, elektrokimyasal olarak büyütülen filmlerin kalınlığı, depozisyon esnasında ölçülen yük kullanılarak hesaplanabilmektedir. Buna göre, depozisyon süresine bağlı olarak sentenlenen CdS ince filmlerin kalınlığı, potansiyostat yardımıyla ölçülen yükün, Faraday kanununda (Bohannan *et.al.* 1999) kullanılmasıyla belirlendi. Faraday kanunu aşağıda verilmektedir:

$$t = \frac{MQ}{\rho nFA} \quad (5)$$

Burada t film kalınlığı, M moleküler ağırlık, Q ölçülen yük, ρ bileşiğin yoğunluğu, F Faraday sabiti, n yük sayısı ve A elektrodun yüzey alanıdır.

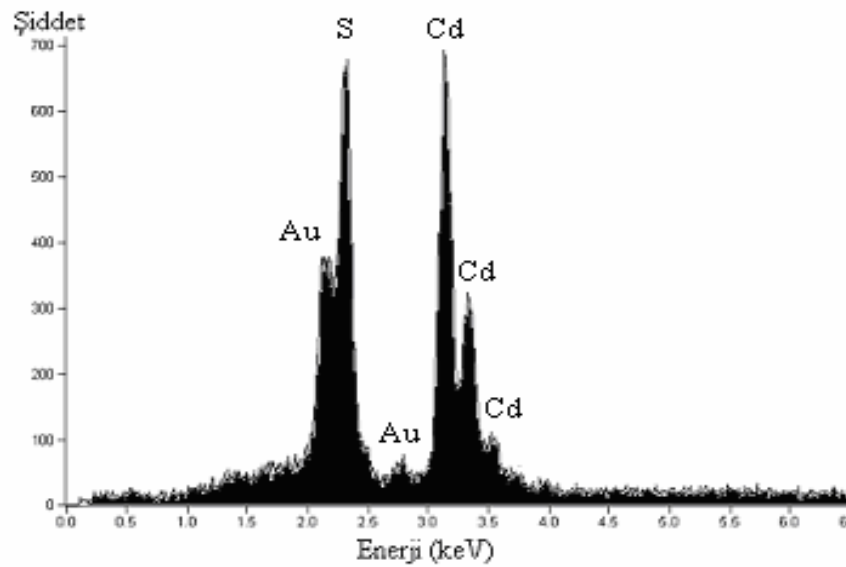
Bu bağıntıdan yola çıkarak zamana bağlı film kalınlıkları belirlendi. Her bir depozisyon süresi sonunda devreden geçen yük ölçüldükten sonra depozitin absorpsiyonu ölçüldü. Absorpsiyona karşılık hesaplanan kalınlık grafike edildiğinde ise CdS'ün yığın bant aralığı değerine, yaklaşık 8 nm kalınlığa gelince ulaştığı görülmüştür (şekil 4.22). Bu değer literatürde verilen yığın bant aralığı değerine oldukça yakın bir değerdir.



Şekil 4.22. pH'sı 5.0 olan ortamdan depozit edilen CdS'ün bant aralığının film kalınlığına bağlı olarak değişimi

4.1.5. CdS'ün Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) ile Analizi

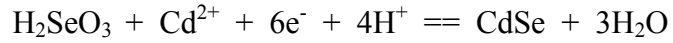
Elektrodepozisyonu yapılan CdS ince filmlerinin stokiyometrisi yani film komponentlerinin birbirine oranı, EDS ile belirlendi (şekil 4.23). Buna göre elde edilen CdS ince filmlerinin stokiyometrisinin bire bir olduğu tespit edildi (Cd/S:1).



Şekil 4.23. pH'sı 5.0 olan ortamdan depozit edilen CdS'e ait EDS spektrumu.

4.2. CdSe Elektrodpozisyon Çalışmaları

Literatüre bakıldığında CdSe filmlerinin elektrodpozisyonunun çoğunlukla asidik ortamda, kodpozisyon metoduna göre yapıldığı görülmektedir. Ancak CdSe elektrodpozisyonunda oldukça değişik yöntemlerin kullanıldığı da görülmektedir. Asidik ortamlarda yapılan CdSe elektrodpozisyonunda, net reaksiyon aşağıdaki gibi verilmektedir:



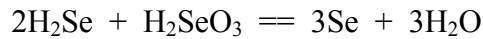
Bazik ortamlarda SeO_2 kullanılarak yapılan az sayıdaki CdSe elektrodpozisyon çalışmalarında, depozisyon için herhangi bir mekanizma verilmemekle (Peng *et.al.* 2001) birlikte tekrarlanabilirlikte de problemler olmaktadır (Mathe *et.al.* 2004). Buna karşın, bazik ortamlarda CdSe elektrodpozisyonunda, selenyum kaynağı olarak selenosülfite kullanıldığı (SeSO_3^{2-}) birçok çalışma mevcuttur (Kazacos and Miller 1980 ve Kutzmutz *et.al.* 2001). Ancak bazik ortam çalışmalarında bugüne kadar selenyumun upd'si ile ilgili bir bilgiye rastlanmamıştır. Bu tür çalışmalarda, indirgenme neticesinde oluşan Se^{2-} 'nin çözelti ortamında Cd^{2+} ile kimyasal olarak CdSe vermemesi için NH_3 , EDTA ya da NTA gibi metal kompleksleştiricilerin de kullanıldığı görülmektedir. Bunların yanı sıra elektrodpozisyonların, hem sulu ve susuz ortamlarda hem de gerek oda sıcaklığında gerekse 120°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapıldığı çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Elektrodpozisyonlarda substrat olarak çoğunlukla Ni, Ti ve ITO kaplı camların kullanıldığı görülmekle birlikte altının da kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

Kodpozisyon ile büyütülen CdSe film çalışmalarında, depozisyon potansiyeli, kadmiyumun alayım yapmayacağı ya da yığın depozit olmayacağı (eğer metal substrat kullanılmışsa) bir potansiyel olurken, selenyumun ise yığın depozit olacağı (ya da H_2Se çıkışının başlayamadığı) bir potansiyel olmaktadır. Kısaca CdSe'un elektrodpozisyonu, kadmiyumun upd potansiyeli ile selenyumun yığın depozisyon potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi selenyumun atomik tabakalar halinde depozisyonu yapılmamıştır. Oysa elde edilecek yapının stokiyometrik ve homojen olması

bakımından atomik tabakalar halinde depozisyon daha uygun gözükmetedir. Se'un atomik tabakalarının elektrodpozisyonu için üç metot bulunmaktadır (Lister and Stickney 1996):

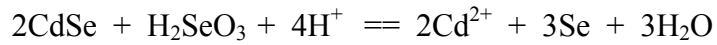
1. H_2SO_3 'ün direkt olarak Se^0 'a indirgenmesiyle selenyum elde edilir.
2. İlk aşamada yığın Se depozit edilir. Aynı çözelti içerisinde yığın Se okside (0.7 V) edilerek Se'un atomik tabakası elde edilir.
3. Yığın Se depozit edilen elektrot, sadece borat tamponu içeren çözeltiye alınarak daha negatif potansiyellerde yığın Se'un Se^{2-} halinde elektrottan sıyrılması sağlanarak Se'un atomik tabakası elde edilir.

Birinci metot ile Cd'un ve Se'un upd potansiyellerinde durularak, CdSe'un elektrodpozisyonu yapılırsa, oluşacak depozit homojen olamayacaktır. Çünkü selenyumun upd potansiyelinde bir yerine 3 atomik tabakadan ibaret selenyum depozit olacaktır. Eğer depozisyon bu metoda göre Cd'un upd, selenyumun ise yığın depozisyon potansiyelinde yapılırsa daha çok miktarda selenyum yüzeye gelerek selenyumca zengin homojen olmayan bir film oluşacaktır. İkinci metot ile yapılacak olan depozisyon ise selenyumun oksidatif sıyrılma potansiyelinde yüzeydeki Cd sıyrılacağı için uygun olmayacaktır. Eğer üçüncü metot ile CdSe elektrodpozisyonu, yığın selenyumun sıyrılması H_2SO_3 içeren çözeltide olacak şekilde yapılırsa, önceki bölümde anlatıldığı üzere, çözelti fazına geçen $Se^{2-}(H_2Se)$, çözeltideki H_2SeO_3 ile elementel selenyum vermek üzere reaksiyona girer:



Oluşan elementel selenyum ise filmin yapısına girerek hem filmi bozar (kirletir) hem de filmin stokiyometrisi kadmiyum aleyhine olur. Görüldüğü gibi istenmeyen elementel selenyum oluşumu tamamen çözeltideki H_2SeO_3 konsantrasyonuna bağlıdır. Buna göre eğer depozisyon çözeltisindeki H_2SeO_3 konsantrasyonu 0.4 mM'in altında tutulursa, istenmeyen bu kimyasal reaksiyon hemen hemen durdurulur (Wei *et.al.* 1994).

Üçüncü metot ile, ECALE tekniğine CdSe eldesi mümkündür (Mathe *et.al.* 2004). Ancak elementel selenyum ile filmin kirlenmesinin önüne geçildiği zannedilen ECALE yöntemi de kullanılsa, oluşan film çözelti fazındaki H_2SeO_3 ile aşağıdaki reaksiyonu verecek ve oluşacak olan elementel selenyum tarafından yine kirlenecektir (Tomkiewicz *et.al.* 1982):



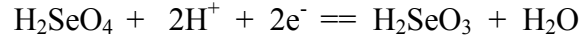
Stickney ve grubunun yakın zamanlarda yaptıkları çalışmalarında, pH'sı 5.5 olan H_2SeO_3 çözeltisinin upd davranışı gösteren piklerinin, Au(111) elektrot üzerinde -450 mV'a kadar sürdüğü ya da -450 mV'tan sonra yığın selenyum depozisyonu başladığı tespit edilmiştir (Mathe *et.al.* 2004). Buna rağmen aynı çalışmalarında, yukarıda değinilen üçüncü metot ile CdSe depozisyonunu tercih etmişlerdir. Çünkü pH'ı 5.5 olan 0.5 mM SeO_2 çözeltisinin Au(111) üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramına göre, yüzey sınırlı reaksiyon (upd davranışı) gösteren piklerin, 3 tek tabaka selenyuma tekabül ettiği görülmüştür. Bu durum, elde edilen depozitin upd (tek tabaka) olmadığını göstermektedir. Bundan dolayı CdSe depozisyonunda, selenyum Au(111) elektrot üzerine, yığın depozisyon potansiyelinde depozit edilmiş ve H_2SeO_3 içermeyen çözeltide aynı elektrot H_2Se 'nin çıktığı potansiyelde bekletilerek sadece bir atomik tabakadan ibaret selenyumun elektrot üzerinde kalması sağlanmıştır. Bütün bu bilgiler ışığında CdSe depozisyonunun atomik tabakalar halinde elde edilebilmesi, üçüncü metot ile mümkün olmakla birlikte, eğer gaz çıkışı aynı çözelti ortamında yapılırsa depozisyon süresi kısaltılabilir. Hatta böylece çözelti sarfiyatı da önlenmiş olur. Sonuç olarak, CdSe depozisyonu üçüncü metoda göre asidik ortamda yapılmalı ve H_2SeO_3 konsantrasyonu 0.4 mM'ın altında alınmalıdır. Böylece gaz çıkışının H_2SeO_3 içeren ortamda yapılması bir dezavantaj oluşturmayacak, aksine zaman ve çözelti tasarrufu gibi avantajları olacaktır.

CdSe depozisyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda, yığın depozisyon potansiyeli uygulanmadan direkt olarak elektrotun, H_2Se çıkışı potansiyelinde bekletilmesiyle herhangi bir depozisyon yapılmamıştır. Aksine selenyum ya yığın depozit edilmiş, ya da

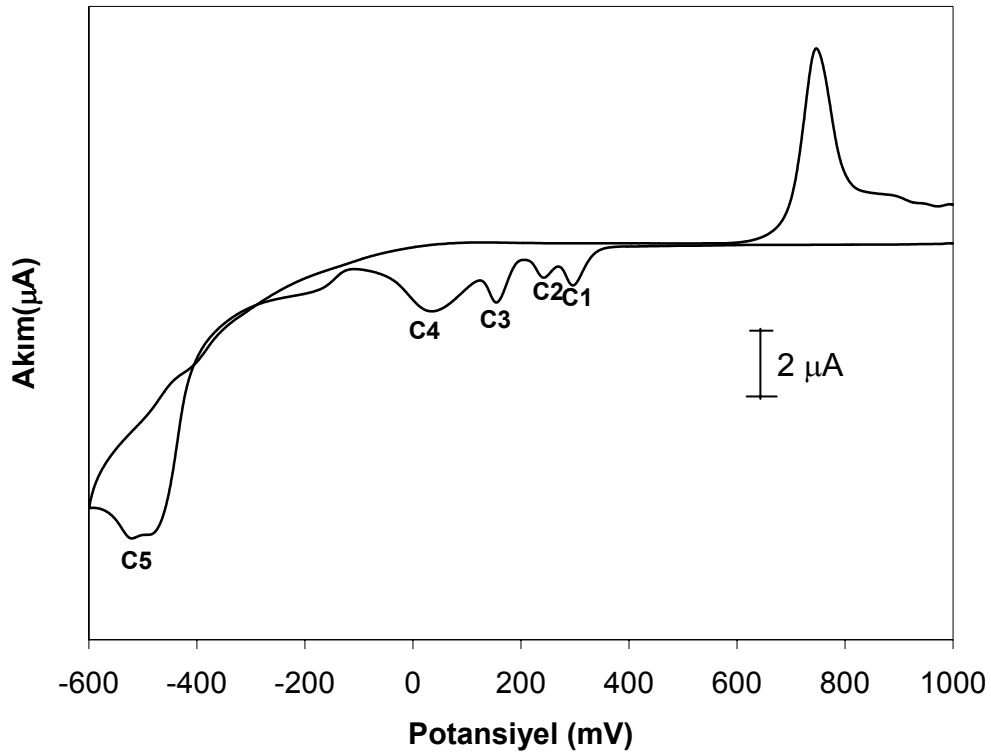
yığın depozit edildikten sonra H_2Se çıkışı sağlanarak, $CdSe$ 'un oluşumu sağlanmıştır. Oysa $CdSe$ depozisyonu, selenyum için H_2Se çıkış potansiyelinde (bu potansiyel Cd 'un upd'siyle çakışmak şartıyla) yapılabilir. Bilindiği üzere ortamın pH'sından ($pH < 7$), Cd 'un upd potansiyeli hemen hiç etkilenmezken, selenyumun gerek upd gerekse diğer redüksiyon potansiyelleri ortamın pH'sından etkilenirler (Rao and Reddy 1985). pH'sı 1.0 olan bir ortamda SeO_2 içeren çözeltinin $Au(111)$ üzerinde dönüşümlü voltamogramı alındığında, H_2Se çıkışına ait pik maksimumunun -0.4 V olduğu görülür (Alanyalıoğlu *et.al.* 2004). Bilindiği üzere kadmiyumun upd'si -0.6 V'a kadar devam eder. Buna göre her iki elementinde söz konusu proses çerçevesinde depozisyonları yapılabilir. Hatta daha yüksek pH'larda da depozisyon yapılabilir (H_2Se çıkış potansiyelinin -0.6 V'u geçmemesi şartıyla). Ancak pH 5.0-6.0'dan sonra kadmiyum, $Cd(OH)_2$ şeklinde çökeceği için daha yüksek pH'lara gidilemez. Biz, $CdSe$ depozisyonu için pH'ı 2.5 olan ortamı tercih ettik. Kadmiyum ve selenyuma ait alınan dönüşümlü voltamogramlarla, söz konusu depozisyon potansiyellerinin birbiriyle çakıştığı gözlemlendi. 0.4 mM'ın altında alınan SeO_2 ve uygun konsantrasyondaki kadmiyumdan ibaret, pH'sı 2.5 olan çözeltiden $Au(111)$ üzerinde dönüşümlü voltamogramlarla belirlenen potansiyelde elektrodepozisyon yapıldı.

4.2.1. Dönüşümlü Voltametri ile $CdSe$ Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi

Yukarıda anlatılanlar doğrultusunda önce pH'sı 2.5 olan ve 1 mM SeO_2 , 0.100 M H_2SO_4 ve 0.25 M Na_2SO_4 içeren çözelti içerisindeki $Au(111)$ elektrotunun voltametrik davranışı incelendi (şekil 4.24). 0.100 M H_2SO_4 ile ortamın pH'sı 2.5'e ayarlanırken, 0.25 M Na_2SO_4 elektrolit olarak kullanılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltamograma göre C1, C2 ve C3 pikleri, upd davranışı gösteren yüzey sınırlı reaksiyonlara karşılık gelmektedir. $Se(VI)/Se(IV)$ redoks çiftinin denge (Nernst) potansiyelinin 0.800 V olduğu göz önüne alınırsa, C1, C2 ve C3 piklerinin daha negatif potansiyellerde olduğu görülür. Ancak, buna rağmen C1, C2 ve C3 pikleri, yüzey sınırlı reaksiyon gösterdikleri için upd davranışı gösteriyor, denebilir. Alınan dönüşümlü voltamogramda 0.800 V'tan sonra gelen ilk pik C1'dir. C1 piki $Se(VI)/Se(IV)$ dönüşümüne karşılık gelmektedir:



C2 pikinin ise herhangi bir elektrokimyasal davranıştan çok adsorbe H_2SeO_4 ile birleşmiş olabileceği düşünülmektedir (Alanyalıoğlu *et.al.* 2004). C3 pikinde ise H_2SeO_3 , 4 elektronlu bir indirgenmeyle elementel Se'a dönüşür. C1, C2 ve C3 piklerinin, 3 tek tabaka selenyuma tekabül etmesi ise elde edilen depozitinde aslında upd (tek tabaka) olmadığını göstermektedir (Mathe *et.al.* 2004). C4 piki ise yığın selenyum depozisyonuna karşılık gelir. C5 pikinde ise, sadece yığın depozit olan selenyum, H_2Se 'ye dönüşerek (indirgenerek) yüzeyden çözelti fazına (çözünerek) geçer. Buna karşın, yukarıda da bahsedildiği üzere, elektrot yüzeyindeki selenyumun tek bir atomik tabakası sıyrılmanadan kalır. Böylece selenyumun tek atomik tabaka depoziti elde edilmiş olur. Alınan dönüşümlü voltamogramda, C5 pikinin maksimum noktası -500 mV'tur. Şekil 4.1 ve 4.2'de KCl içerisindeki CdSO_4 'ın upd ve yığın depozisyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında, kadmiyumun upd'sinin -600mV'ta bittiği görülür. Buna göre CdSO_4 ile SeO_2 , -500 ile -600 mV'lar arasında depozit edilebilir.

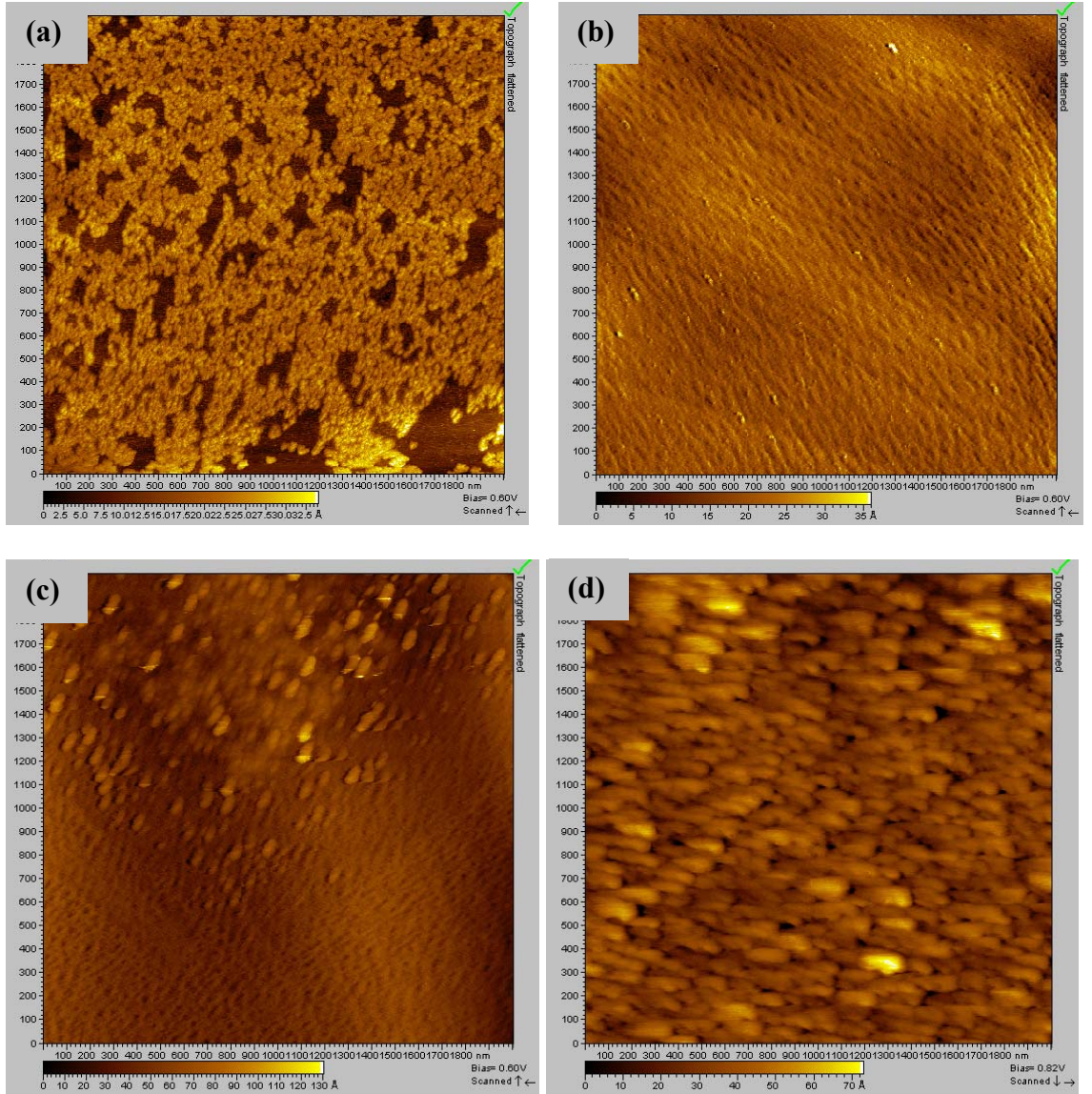


Şekil 4.24. 1 mM SeO_2 , 0.100 M H_2SO_4 ve 0.25 M Na_2SO_4 içeren pH'ı 2.5 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir)

4.2.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen CdSe'un STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

Kodepozisyonda en önemli parametrelerden biri ve belki de en önemlisi, çözeltinin kompozisyonunun ayarlanmasıdır. Önceki bölümde değinildiği üzere, kodepozisyon tekniğinde, diğerine göre daha az soy olan türün konsantrasyonu çok fazla alınırken, öbürüne göre daha soy olan türün konsantrasyonu çok az alınmalıdır. Bu durum, aynı çözeltideki bu iki türün bileşik yapması için gereklidir. Bu yüzden farklı konsantrasyon oranları denenerek, en uygun oran belirlenmeye çalışıldı. Biz yaptığımız denemeler sonucunda Cd/Se konsantrasyon oranını 300-500 civarında tespit ettik. Şüphesiz bu oran, substrat, ortamın pH'sı ve depozisyon tekniği gibi parametrelere göre değişebilmektedir. Ayrıca kodepozisyonda diğer bir önemli parametre depozisyon çözeltisinin pH'sıdır. Biz literatürde genellikle sıkça kullanılan pH 2-3 aralığındaki bir pH'da çalıştık (pH 2.5). Ortamın pH'sı için herhangi bir tampon çözeltisi kullanmak yerine yine literatürde çokça yapıldığı gibi 0.100 M H₂SO₄ kullanıldı.

Buna göre, pH'sı 2.5 olan ve 0.25 mM SeO₂, 100 mM CdSO₄, 0.100 M H₂SO₄ ve 0.25 M Na₂SO₄ içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerine zamana bağlı olarak -550 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı. Elde edilen CdSe ince filmlerinin morfolojileri STM ile karakterize edildi. STM ile kısa sürelerde (1 dakika, 5 dakika, 15 dakika ve 25 dakika) elde edilen depozitlere ait görüntüler şekil 4.25'te verilmektedir. Alınan STM görüntülerine göre oluşan CdSe filminin, kalınlığı ve tane boyutu (20-100 nm) zamanla artmaktadır. Önce tabakalar halinde büyüyen yapı, zamanla üç boyutlu hale dönüşmektedir. Daha sonra ise, artan zamanla üç boyutlu yapı, düzgün bir hale dönüşmektedir.

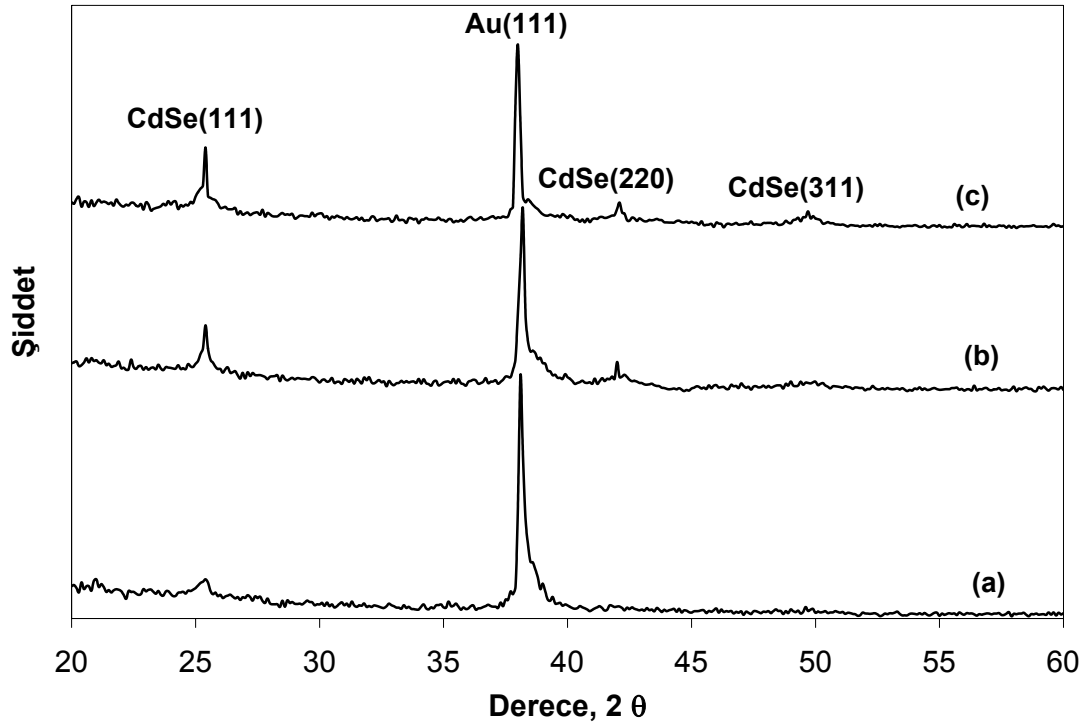


Şekil 4.25. pH'sı 2.5 olan ve 0.25 mM SeO_2 , 100 mM CdSO_4 , 0.100 M H_2SO_4 ve 0.25 M Na_2SO_4 içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -550 mV'ta **a)** 1 dakika **b)** 5 dakika **c)** 15 dakika ve **d)** 25 dakika süresince yapılan potansiyel kontrollü elektroliz sonucu oluşan CdSe'a ait STM görüntüleri (Bütün görüntüler (2000x2000) nm^2 ölçeğinde alınmıştır)

4.2.3. CdSe'un Kristal Yapısının Belirlenmesi

Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütülen CdSe ince filmlerinin kristalografik özellikleri XRD (X-ışınları kırınımı) spektrumları ile belirlendi. CdSe'un, biri hegzagonal CdSe (JCPDS no: 80459)

diğeri ise kübik CdSe (JCPDS no: 190191) olmak üzere iki tane mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dosyası vardır. CdS’de olduğu gibi bu iki dosyanın karakteristik kırınım pikleri birbirine oldukça yakın olmasına rağmen ayırt edilebilecek seviyededirler. Hegzagonal CdSe genellikle 23.900, 25.353, 27.079, 41.966, 45.786 ve 49.667 2θ açısına sahip derecelerde kırınım pikleri verirken, kübik CdSe ise çoğunlukla 25.353, 42.007 ve 49.696 2θ açısına sahip derecelerde kırınım verir.



Şekil 4.26. pH’sı 2.5 olan ve 0.25 mM SeO_2 , 100 mM CdSO_4 , 0.100 M H_2SO_4 ve 0.25 M Na_2SO_4 içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -550 mV’da (a) 1 saat, (b) 3 saat ve (c) 5 saat süren elektrodpozisyon sonucunda elde edilen CdSe’a ait XRD spektrumları

Buna göre elde ettiğimiz CdSe’un kübik yapıda olduğu depozisyon süresi arttırıldığında açıkça görülmektedir (şekil 4.26). Depozisyon süresi 1 saate ulaştığında CdSe ile depozit olan altın substrat yüzeyinin XRD cihazıyla taranması sonucu CdSe’a ait oldukça küçük (111) piki görülürken, 3 saatlik depozisyon sonrası büyüyen (111) pikinin yanı sıra (220) piki de belirlemektedir. Depozisyon süresi 5 saate çıkarıldığında ise büyüyen (111) ve (220) piklerinin yanı sıra (311) piki de belirmiştir. Söz konusu

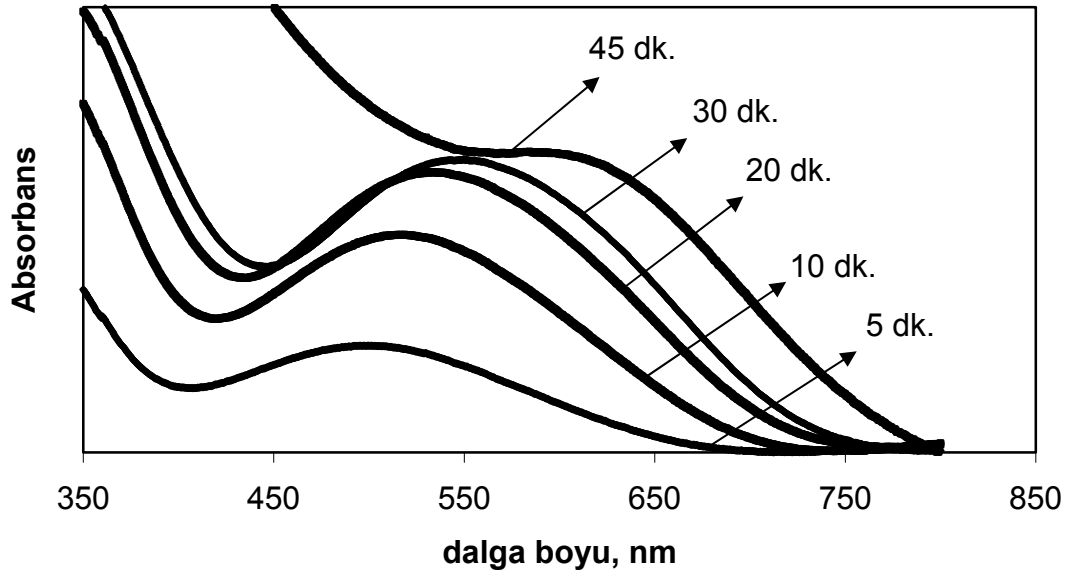
CdSe'a ait piklerin zamanla artmasına karşın, Au(111) substratına ait olan pikin giderek azaldığı görülmektedir. Bu durum CdSe filminin zamanla kalınlığının arttığını göstermektedir.

Ancak CdSe filminin, CdS'e nazaran çok fazla büyümediği açıkça görülmektedir. Bazı yayınlarda, metal üzerinde yapılan CdSe elektrodpozisyonu sonucu, elementel Cd'a ait piklerin de olduğu görülmüştür. Oysa bizim elde ettiğimiz CdSe'a ait XRD verilerinde elementel Cd'a rastlanmamıştır.

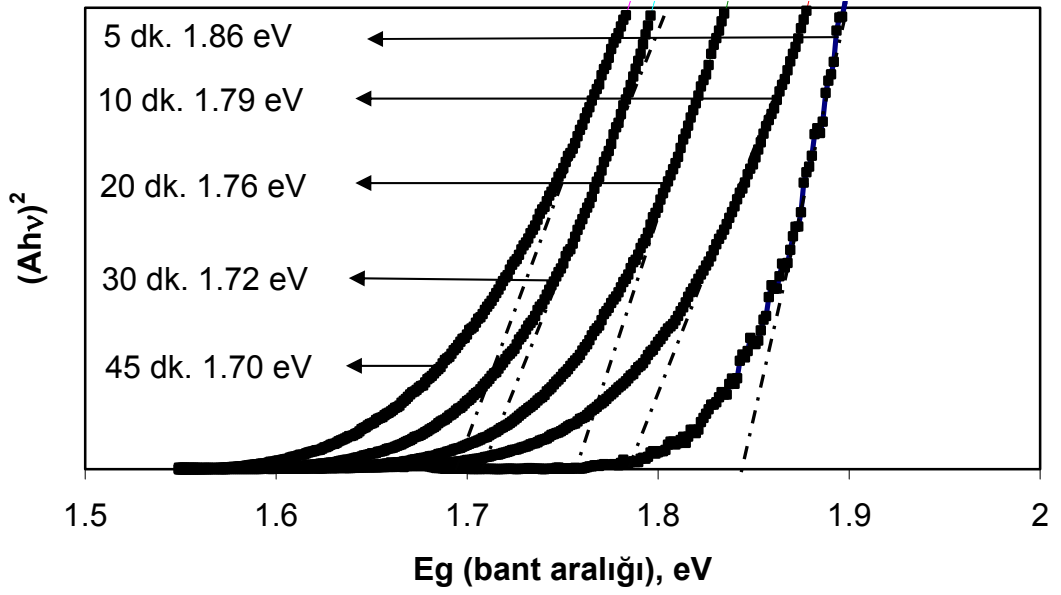
4.2.4. CdSe'un Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Elektrodpozit edilen bileşik yarıiletken CdSe ince filmlerinin optiksel özelliklerinin belirlenmesinde UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanıldı. CdS'da olduğu gibi CdSe'un da zamana bağlı absorpsiyonu ITO üzerinde incelendi. CdSe'un absorpsiyon ölçümleri için pH'sı 2.5 olan ve 0.25 mM SeO₂, 100 mM CdSO₄, 0.100 M H₂SO₄ ve 0.25 M Na₂SO₄ içeren çözeltiden farklı sürelerde elektrodpozisyon yapıldı. Farklı zamanlarda yapılan depozisyon neticesinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.26'da verilmektedir. Buna göre yığın bant aralığı 1.70 eV olan (tekabül ettiği dalga boyu: 730 nm) CdSe'un 45 dakikalık depozisyon neticesinde yığın bant aralığı değerine ulaştığı görülmüştür (şekil 4.27). Bu süre öncesindeki sürelerde alınan spektrumlar daha yüksek enerjili bölgelerdeki absorpsiyonları göstermektedir. Absorpsiyon pik maksimumlarına bakıldığında, absorpsiyon pik maksimumlarının artan süre ile 494 nm'den 610 nm'ye kaydığı görülmektedir. Bu durum, 45 dakikalık depozisyona ulaşılmadan önce elde edilen CdSe'ların bant aralığının değiştiğini gösterir.

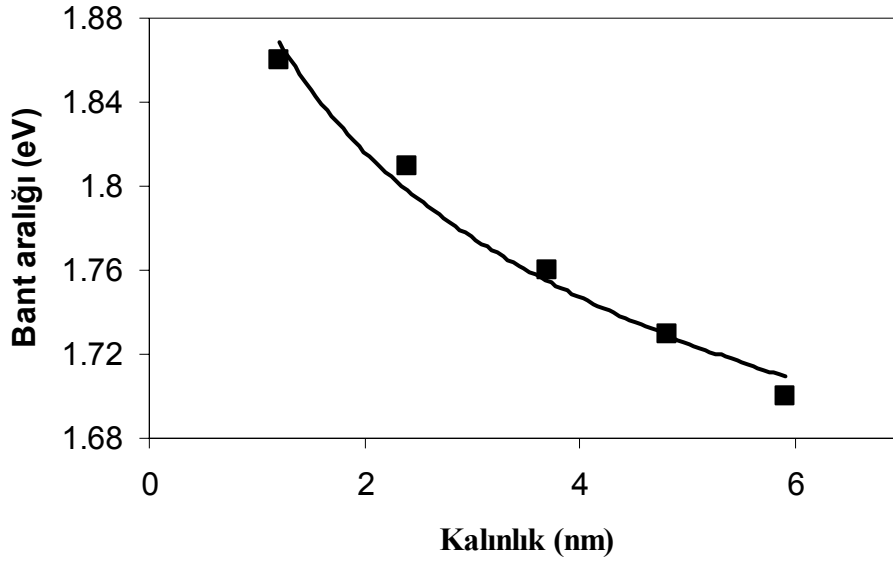
Bilindiği üzere $(Ah\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye (enerjiye) karşı grafike edilmesiyle CdSe'a ait absorpsiyon bantlarının enerjileri eV cinsinden bulunabilir (şekil4.28). Azalan depozisyon süresi (küçülen parçacık boyutu) ile meydana gelen bu maviye kayma kuantum hapsolmanın bir sonucudur. Şekil 4.28'den de görüleceği üzere toplam maviye kayma CdS'de olan kayma miktarına yakın olup, 0.16 eV kadardır.



Şekil 4.27. Farklı sürelerde depozit edilen CdSe'un UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.28. CdSe'un farklı depozisyon süreleri için değişen bant aralığı değerleri



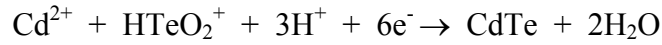
Şekil 4.29. CdSe'un bant aralığının film kalınlığına bağlı olarak değişimi

Faraday bağıntısı kullanılarak zamana bağlı film kalınlıkları belirlendi. Her bir depozisyon süresi sonunda devreden geçen yük ölçüldükten sonra depozitin absorpsiyonu ölçüldü. Absorpsiyona karşılık hesaplanan kalınlık grafiğe edildiğinde ise CdSe'un yığın bant aralığı değerine, yaklaşık 6 nm kalınlığa gelince ulaştığı görülmüştür (şekil 4.29). Bu değer literatürde verilen yığın bant aralığı değerine (5.6 nm) oldukça yakın bir değerdir.

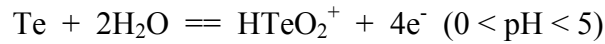
4.3. CdTe Elektrodpozisyon Çalışmaları

CdTe, beklide yakın zamana kadar elektrodpozisyonu en çok çalışılmış bileşik yarıiletkenidir (Lincot 2005). Fotovoltaiklerdeki kullanımında enerji dönüşümünün çok hızlı olması, CdTe'ü elektrodpozisyonu en çok çalışılan bileşik haline getirmiştir. Tellürün hem anodik hem de katodik depozisyonu mümkün olmasına rağmen, genellikle katodik depozisyonunun tercih edildiği görülmektedir. Çünkü anodik metotlarda stokiometri kontrol edilemezken katodik metotlarda kontrol edilebilmektedir (Panicker *et.al.* 1978). CdTe'ün elektrodpozisyonu ise hem asidik hem de bazik ortamlarda yapılmakla birlikte, genellikle asidik ortamın tercih edildiği

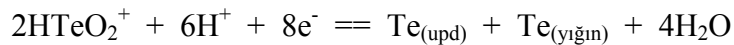
görülmektedir. Çünkü elementel Te, pH'ı 7 ve üzerindeki çözeltilerde kararlı değilken, pH'ı 7 ve altında olan çözeltilerde karardır. Tellürün homojen depozitlerinin oluşumunda bu önemlidir (Sella *et.al.* 1986). Tellür ile ilgili çalışmalarda, bir diğer nokta ise tellürün çözünürlüğüdür. Tellür, sadece pH'ı 3.0'den küçük olan sulu ortamlar ile pH'ı 13'ten büyük olan sulu ortamlarda yeterince çözünmektedir (Lepiller *et.al.* 2000). Tellürün $0 < \text{pH} < 5$ aralığındaki sulu çözeltilerinde çözünen türü HTeO_2^+ 'dır. Buna göre $0 < \text{pH} < 5$ aralığında, CdTe elektrodepozisyonu için reaksiyon mekanizması,



şeklindedir (Lincot *et.al.* 1995). Önceki bölümde değinildiği üzere, aslında bu reaksiyon aşağıdaki reaksiyonların toplamıdır:



İkinci reaksiyonun potansiyeli pH'ya bağlıdır. Kodepozisyon işleminde önceki kısımlarda anlatıldığı üzere, elementlerden birinin konsantrasyonu (daha az soy element) yüksek tutulurken, diğerinin ki (daha soy element) küçük tutulmaktadır (Panicker *et.al.* 1978). Kodepozisyonda elementlerin konsantrasyonları bu şekilde alındığında, soy elementin depoziti diğer elementin bol depozisyonuyla hızlı bir şekilde bileşiğe dönüşür. Aslında tellürde konsantrasyon başka bir açıdan da önemlidir. Çok küçük konsantrasyonlardaki kararlı HTeO_2^+ çözeltilerinin indirgenmesinde bile tellürün kinetiğinin yavaş olmasından dolayı elektrotta yığın Te oluşmaktadır (Flowers *et.al.* 2002):



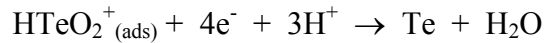
Neticede tellür konsantrasyonu oldukça küçük alınmalıdır. Bu sefer de, elektrodepozisyon süresince elektrot-elektrolit ara yüzündeki HTeO_2^+ konsantrasyonu sıfıra düşer. Bundan dolayı da Te depozisyonu, difüzyon kontrollü olur. Bu da Te depozisyonunun yüzey sınırlı değil de kütle transfer limitli şartlarda üç boyutlu büyüme ile olduğunu göstermektedir (Flowers *et.al.* 2002). CdTe'ün elektrodepozisyonu ile ilgili çalışmaların neredeyse tamamında, suyun kaynama noktasına yakın bir sıcaklık değerinde, depozisyon çözeltisine (depozisyon esnasında) sıcaklık uygulandığı görülmektedir. Sıcaklık uygulamasının iki amacı vardır. Birincisi, çözünürlüğü az olan tellürün çözünürlüğünü mümkün olduğunca artırmak, ikincisi ve belki de en önemlisi ise filmin kristalinitesini artırmak içindir. Hatta birçok yayında oda sıcaklığında yapılan elektrodepozisyon neticesinde oluşan CdTe filmlerinin amorf olmasına karşın, daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen CdTe filmlerinin ise kristal yapıda oluştuğu görülmüştür (Panicker *et.al.* 1978 ve Calixto *et.al.* 2000). Hatta difüzyonla yüzeye gelen tellürün elektrodepozisyonunu hızlandırmak için depozisyon çözeltisi sürekli karıştırılabilir (Lepiller *et.al.* 2000).

Kodepozisyon ile yapılan çalışmalarda, genellikle kadmiyumun alaşım yapmayacağı ya da yığın depozit olmayacağı potansiyelin CdTe depozisyon potansiyeli olarak belirlendiği görülmektedir. Buna karşın, tellürün ise herhangi bir şekilde depozisyon potansiyelinin pek belirlenmediği görülmektedir.

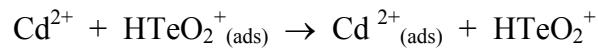
Gerek literatürde verilen, gerekse bizim tekrarladığımız sonuçlara göre tellürün asidik ortamda (0.4 V ve 0.1 V'ta olmak üzere) iki upd piki vardır. Bilindiği üzere, standart $\text{HTeO}_2^+ | \text{Te}$ dönüşüm potansiyeli 0.5 V civarındadır. Buna göre buradaki yüzey sınırlı pikler aslında aşırı potansiyellerde olmaktadır ve bu yüzden teknik olarak bunlar upd piki olamazlar (Flowers *et.al.* 2002). Denge potansiyelinden (0.50 V) daha negatifte olan söz konusu piklerin (selenyumun upd davranışının aksine) yaklaşık 0.9 ML'a tekabül ettiği tespit edilmiştir (Nicic *et.al.* 2002). O halde, kodepozisyon ile yapılan çalışmaların aksine, CdTe'ün tabaka tabaka depozisyonu için Cd'un upd potansiyelinin uygulanmasının (kullanılmasının) yanı sıra Te'ün de upd potansiyelinde depozisyonu gereklidir. Oysa alınan dönüşümlü voltamogramlara göre asidik ortamda Cd'un upd

potansiyeli ile Te'ün upd potansiyeli çakışmamaktadır. Buna karşın, Te'ün pH'sı 10.2 olan çözeltisinin upd potansiyelinin -0.7 V'lara kadar kaydığı tespit edilmiştir. Bu durumda upd potansiyeli pek değişmeyen Cd'la, Te'ün bazik çözeltisinin upd'si çakışmış olmaktadır (Flowers *et.al.* 2002). Ancak yukarıda da değinildiği üzere, elementel Te, pH'ı 7 ve üzerindeki çözeltilerde kararlı olmadığı için bazik çözeltideki depozisyon da uygun olmamaktadır.

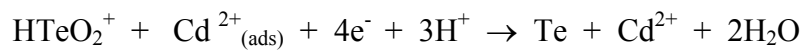
Ancak Vedel ve grubunun bir çalışmalarında tespit ettikleri bazı veriler, hem Cd, hem de Te'ün asidik ortamda, upd potansiyellerinde depozit olabileceklerini göstermiştir. Buna göre, CdTe oluşumu tamamen difüzyon kontrollü olmayıp, depozisyonda HTeO_2^+ 'nin adsorpsiyonu da etkin rol oynamaktadır. Başlangıçta adsorbe olan HTeO_2^+ ile çözelti fazındaki Cd^{2+} yer değiştirir. Bunun sonucu olarak da Te(IV)'ün redüksiyon potansiyeli negatife kaymakta ve limit akım azalmaktadır. Sadece HTeO_2^+ bulunan ortamda (pH 1.5) alınan voltamogramdaki pik ile HTeO_2^+ bulunan ortama Cd^{2+} eklendiği zaman alınan voltamogramdaki pik karşılaştırıldığında, hem HTeO_2^+ hem de Cd^{2+} içeren ortamdaki pikin diğer ortamdakine göre küçüldüğü ve negatif potansiyele kaydığı görülür (Sella *et.al.* 1986). Buna göre Cd^{2+} yokken,



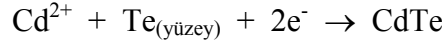
reaksiyonu gerçekleşmektedir. Eğer ortama Cd^{2+} eklenirse,



reaksiyonuna göre adsorbe tür ile çözelti fazındaki tür yer değiştirir. Daha sonra daha negatif potansiyelerde HTeO_2^+ indirgenir:



Daha sonra böyle bir elektrot yüzeyinde, CdTe oluşumu daha negatif potansiyellerde gerçekleşir:



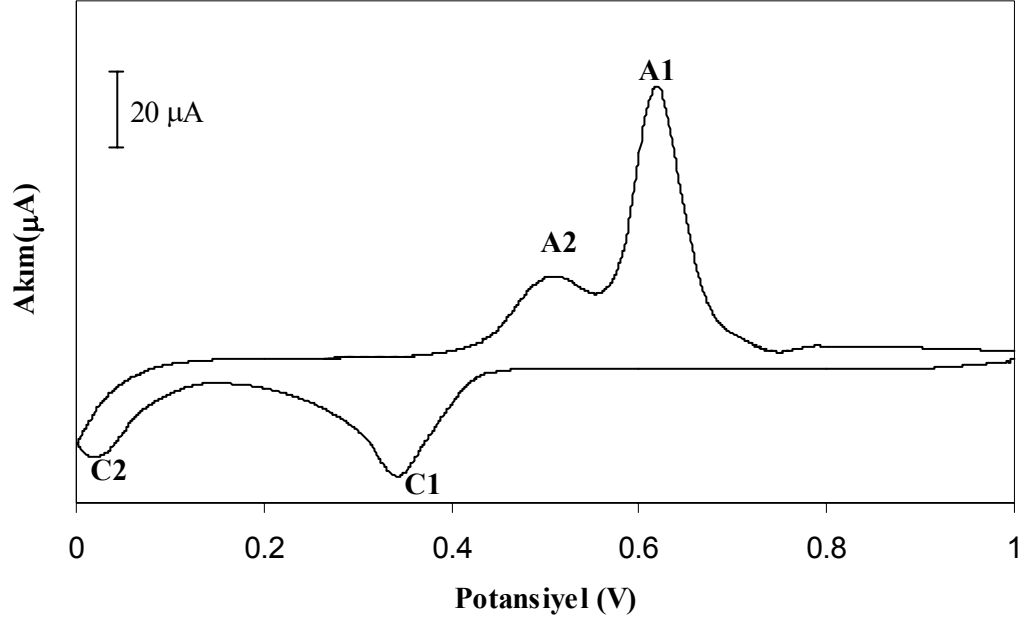
Biz de, CdTe elektrodepozisyonunu, her iki elementin upd potansiyellerini yukarda anlatıldığı şekilde tespit ederek gerçekleştirdik. Buna göre pH'ı 2.0 olan ortamda (alınan dönüşümlü voltamogramlar ışığında), upd potansiyellerinin çakıştığı uygun bir potansiyelde CdTe elektrodepozisyonu sağlandı.

4.3.1. Dönüşümlü Voltametri ile CdTe Depozisyon Potansiyellerinin Belirlenmesi

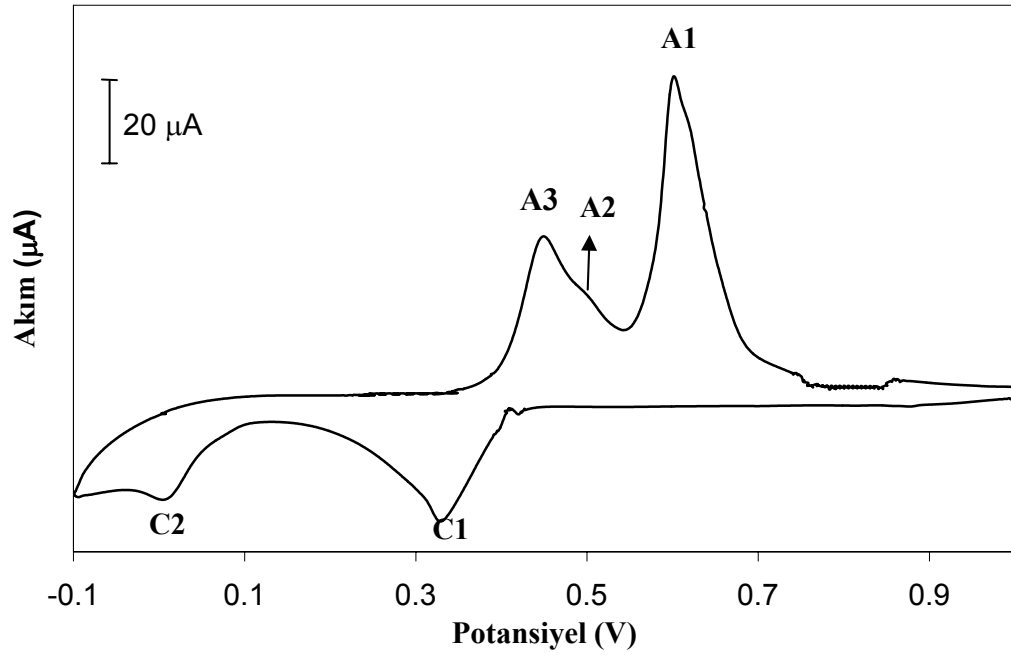
Öncelikle pH'ı 2.5 olan, 0.5 mM TeO₂ ve 0.100 M HClO₄ içeren çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı incelendi (şekil 4.30). Buna göre pH'ı 2.0 olan ortamdaki tellüre ait olan, 0.340 V ile 0.03 V'ta iki upd piki (C1 ve C2) ve 0.620 V ile 0.500 V'ta ise bu piklere tekabül eden sıyrılma pikleri (A1 ve A2) görülmektedir. Daha sonra tellürün yığın depozisyon başlangıcının tespit edilmesi için aynı ortamda elektrot biraz daha negatif potansiyellere tarandı (şekil 4.31). Alınan voltamograma göre yığın depozisyon henüz başlamışken, A2 pikinden daha negatif potansiyellerde (0.450 V) yığın depozisyonun sıyrılma piki (A3) görülmüştür. Buna göre tellürün yığın depozisyonunun -0.1 V'ta başladığı tespit edildi. Bu durum bize, pH'sı 2.0 olan ortamda Te ile Cd'un upd potansiyellerinin çakışmadığını göstermektedir.

Oysa tellür içeren çözeltiye, konsantrasyonu tellüre göre oldukça fazla olan kadmiyum çözeltisi konulursa, tellürün upd piklerinin önemli ölçüde negatife kaydığı görülür (şekil 4.32). Bu durum, çözelti fazındaki Cd²⁺ ile substrat yüzeyine adsorbe haldeki HTeO₂⁺'nin yer değiştirdiğini göstermektedir. Alınan dönüşümlü voltamograma bakıldığında tellüre ait olan C1 ve C2'nin negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Ancak C2'de çok fazla bir kayma görülmezken, C1 pikinin şekil 4.30'daki konumuna göre (0.340 V) yaklaşık 0.150 V daha negatif potansiyele kaydığı görülmektedir. Ayrıca

pik akımında da azalma görülmektedir. Bunun haricinde sıyrılma piklerinde herhangi bir değişim görülmemektedir.



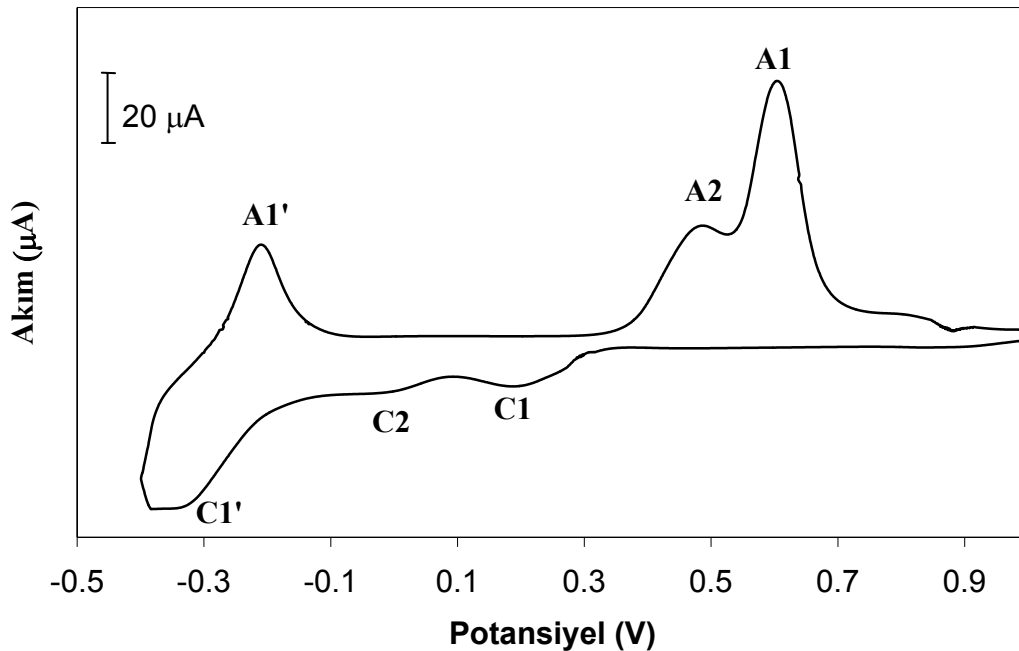
Şekil 4.30. 0.5 mM TeO_2 ve 0.100 M HClO_4 içeren ve pH'ı 2.0 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir)



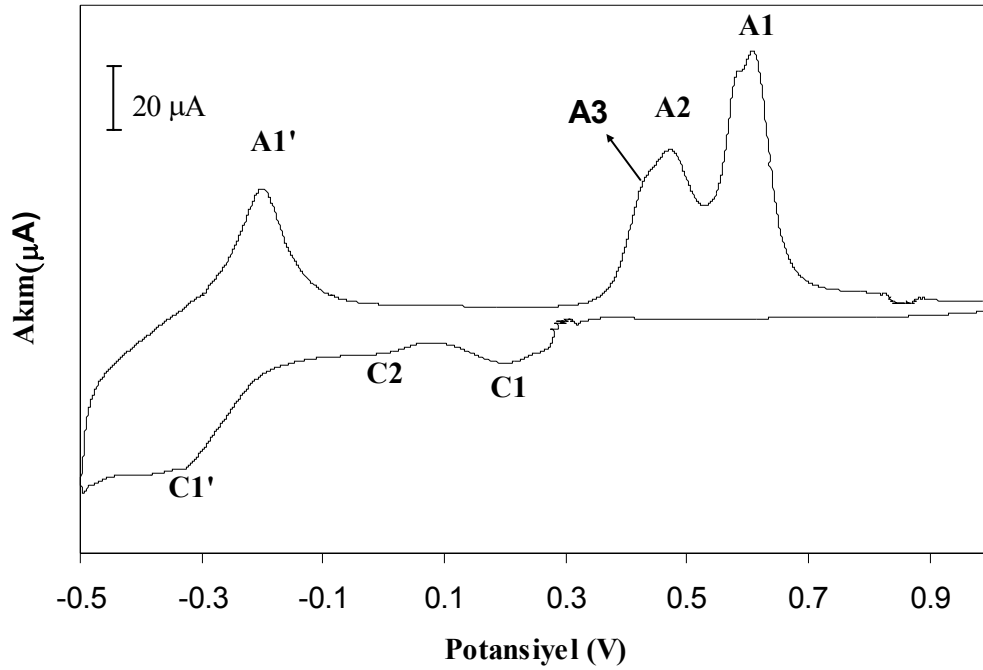
Şekil 4.31. 0.5 mM TeO_2 ve 0.100 M HClO_4 içeren ve pH'ı 2.0 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun üzerinde tellürün upd ve yığın depozisyonunu gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı 0.100 V/s'dir)

Bilindiği üzere Au(111) üzerindeki Cd'un upd davranışına göre, yüzeyi S, Se ya da Te ile kaplı Au(111) üzerindeki Cd'un upd davranışı daha negatif potansiyellerde görülür. Şekil 4.32'de tellür ve kadmiyum içeren çözeltiden alınmış dönüşümlü voltamograma göre, C1'-A1' pikleri kadmiyumun upd ve sıyrılma pikleridir. Görüldüğü gibi kadmiyumun upd'si, modifiye olmamış Au(111) üzerindeki voltametrik davranışına göre (şekil 4.1) önemli ölçüde negatif potansiyellere kaymış durumdadır. Aynı kompozisyona sahip çözelti içerisinde daha negatif potansiyellere gidildiğinde A2 pikinden daha negatifte olan yığın tellür sıyrılmasına ait pik (A3) ortaya çıkmaktadır (şekil 4.33). Daha da negatife gidildiğinde yığın depozisyon pik maksimumu görülmekte, buna karşın yığın sıyrılma piki artmaktadır.

Bu son iki şekle göre, tellürün upd'si -0.4 V'a kadar sürmekte ya da tellürün yığın depozisyonu -0.5 V'ta başlamaktadır. O halde, her iki türün ayrı ortamlardaki elektrokimyasal davranışı ile aynı ortamdaki elektrokimyasal davranışı farklılaşmaktadır. Buna göre CdTe, rahatlıkla -0.4 V'ta depozit edilebilir.



Şekil 4.32. 0.5 mM TeO₂, 100 mM CdSO₄ ve 0.100 M HClO₄ içeren ve pH'ı 2.0 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun üzerinde tellürün ve kadmiyumun upd depozisyonunu gösteren dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı 0.100 V/s'dir)

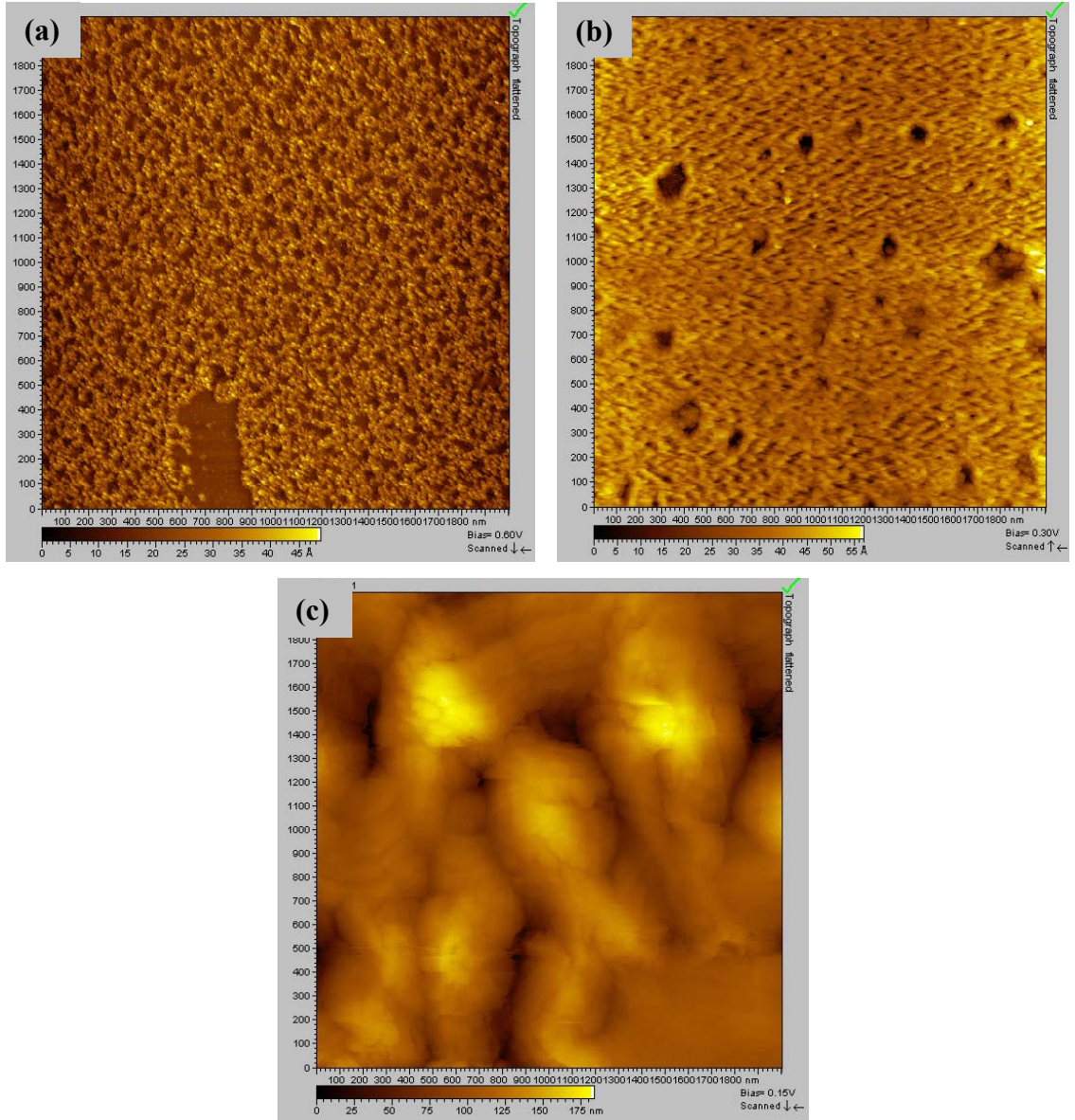


Şekil 4.33. 0.5 mM TeO_2 , 100 mM CdSO_4 ve 0.100 M HClO_4 içeren ve pH'ı 2.0 olan çözelti içerisindeki Au(111) elektrotunun dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir)

4.3.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen CdTe'ün STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

pH'sı 2.0 olan ve 0.5 mM TeO_2 , 100 mM CdSO_4 ve 0.100 M HClO_4 içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerine zamana bağlı olarak -400 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı.

Elde edilen CdTe ince filmlerinin morfolojileri STM ile karakterize edildi. STM ile kısa sürelerde (1 dakika, 15 dakika ve 60 dakika) elde edilen depozitlere ait görüntüler şekil 4.34'te verilmektedir. Alınan STM görüntülerine göre, oluşan CdTe filminin kalınlığı ve tane boyutu zamanla artmaktadır.

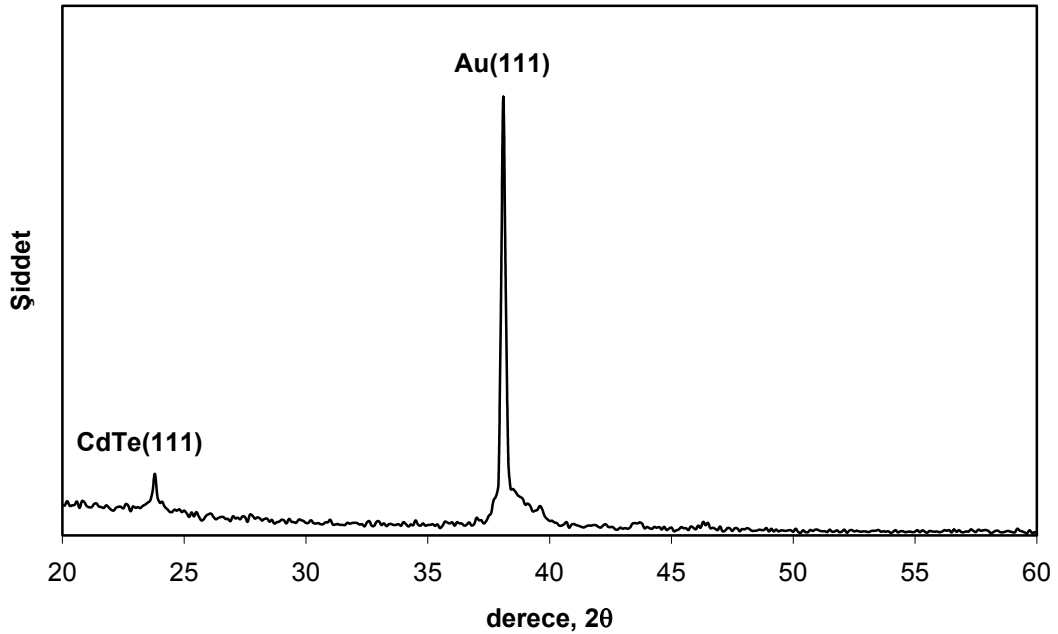


Şekil 4.34. pH'sı 2.0 olan ve 0.25 mM TeO_2 , 100 mM CdSO_4 , 0.100 M HClO_4 içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -400 mV'ta **a)** 1 dakika, **b)** 15 dakika ve **c)** 60 dakika süresince yapılan elektrodepozisyon sonucu oluşan CdTe'e ait STM görüntüleri (Bütün görüntüler (2000x2000) nm² ölçeğinde alınmıştır)

Dikkat edilirse Au(111) elektrodu üzerinde tabakalar halinde büyüyen yapı, zamanla 3 boyutlu hale dönmüştür. Çünkü tellürün kinetiği gereği (yukarıda da anlatıldığı üzere), kadmiyum ve tellür çözeltilerinden, önce tabakalar halinde CdTe oluşur. Ancak zamanla yüzeydeki tellürün upd tabakası yığın tellür haline dönüşür. Sonuçta iki boyutlu büyüyen CdTe, zamanla üç boyutlu büyümeye devam eder (Flowers *et.al.* 2002).

4.3.3. CdTe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi

pH'sı 2.0 olan ve 0.5 mM TeO_2 , 125 mM CdSO_4 , 0.100 M HClO_4 içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -400 mV'ta CdTe'ün 4 saatlik elektrodepozisyonu sonucu elde edilen XRD spektrumu şekil 4.35'tedir. Elde edilen spektruma bakıldığında, 23.8 2θ açısındaki pik karakteristik CdTe'ün kübik (111) pikidir. Buna göre oda sıcaklığında her iki elementinde upd potansiyellerine uygun bir potansiyelde, tek kristal CdTe elde etmiş olduk.



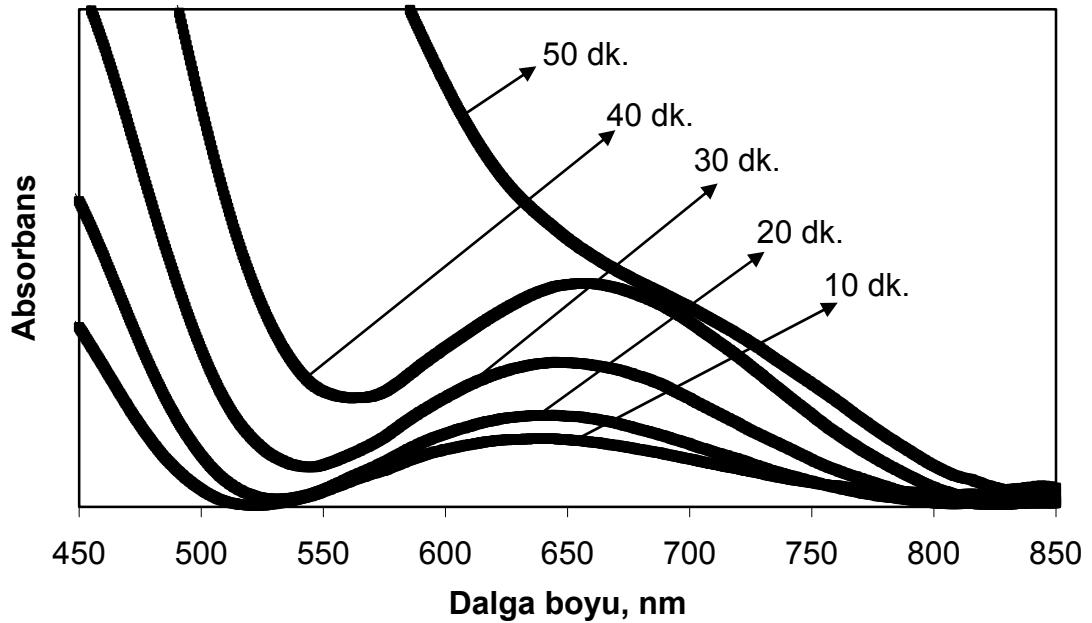
Şekil 4.35. pH'sı 2.0 olan ve 0.5 mM TeO_2 , 125 mM CdSO_4 , 0.100 M HClO_4 içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerinde -400 mV'ta 4 saat süreyle elektrodepozisyon sonucunda elde edilen CdTe'e ait XRD spektrumu

Kodepozisyon çalışmalarında en dikkat çekici nokta belki de depozisyon esnasında uygulanan sıcaklıktır. Choi ve Lee (2002), hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamdan, HgCdTe substratı üzerinde oda sıcaklığında elektrodepozit ettikleri CdTe'ün XRD'sini alabilmişlerdir. Bu çalışmanın dışında yapılan kodepozisyon çalışmalarının hiçbirisinde oda sıcaklığında elektrodepozit edilmiş CdTe'e ait XRD spektrumu bulunmamaktadır. Buna karşın, suyun kaynama noktasına yakın sıcaklıklardaki çözeltilerden yapılan elektrodepozisyon sonucu elde edilen CdTe'lere ait XRD'lerin

bulunduğu birçok yayın mevcuttur. Oysa bizim yaptığımız çalışma, Choi ve Lee'nin yaptığı çalışma gibi oda sıcaklığında yapılmış olup, ayrıca herhangi bir organik çözücü kullanılmamıştır.

4.3.4. CdTe'ün Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

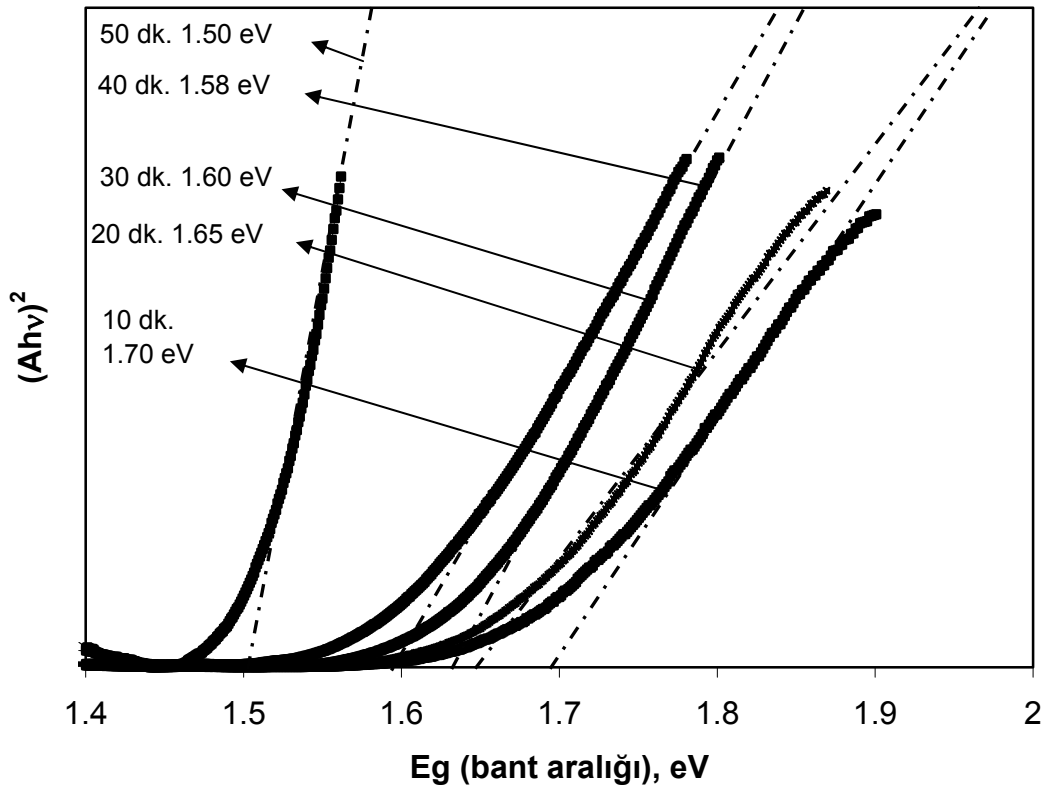
Elektrodepozisyonu yapılan bileşik yarıiletken CdTe ince filmlerinin optiksel özelliklerinin belirlenmesinde UV-Vis-NIR spektrofotometresinden yararlanıldı. CdSe'da olduğu gibi CdTe'ün de zamana bağlı absorpsiyonu ITO üzerinde incelendi. CdTe'ün absorbans ölçümleri için pH'sı 2.0 olan ve 0.5 mM TeO_2 , 125 mM CdSO_4 , 0.100 M HClO_4 içeren çözeltiden farklı sürelerde elektrodepozisyon yapıldı. Farklı zamanlarda yapılan depozisyon neticesinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.36. ITO kaplı cam substrat üzerine zamana bağlı olarak depozit edilen CdTe'ün UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumları

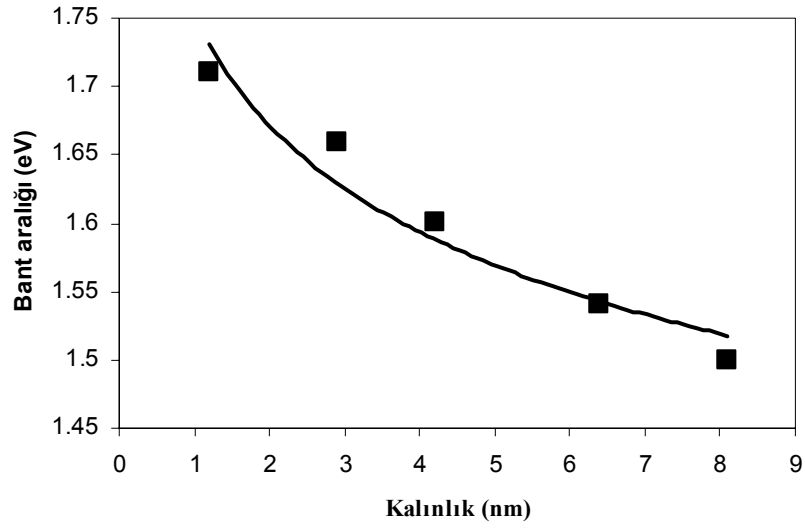
Buna göre yığın bant aralığı 1.50 eV olan (tekabül ettiği dalga boyu: 827 nm) CdTe'ün 50 dakikalık depozisyon neticesinde yığın bant aralığı değerine ulaştığı görülmüştür. Bu

süre öncesindeki sürelerde alınan spektrumlar daha yüksek enerjili bölgelerdeki absorpsiyonları göstermektedir. Absorpsiyon pik maksimumlarına bakıldığında, absorpsiyon pik maksimumlarının artan süre ile yaklaşık 640 nm'den 720 nm'ye kaydığı görülmektedir. Bu durum, 50 dakikalık depozisyona ulaşılmadan önce elde edilen CdTe'lerin bant aralığının değiştiğini gösterir.



Şekil 4.37. CdTe'ün farklı depozisyon süreleri için değişen bant aralığı değerleri

$(Ahv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye (enerjiye) karşı grafike edilmesiyle CdTe'a ait absorpsiyon bantlarının enerjileri eV cinsinden bulundu (şekil 4.37). Azalan depozisyon süresi (küçülen parçacık boyutu) ile absorpsiyon bantlarının enerjilerinin arttığı görüldü. Meydana gelen bu maviye kayma kuantum hapsolmanın bir sonucudur. Şekil 4.37'den de görüleceği üzere toplam maviye CdS'de olan kayma miktarı kadar olup, yaklaşık 0.2 eV kadardır.



Şekil 4.38. CdTe'ün bant aralığının film kalınlığına bağlı olarak değişimi

Faraday eşitliği kullanılarak zamana bağlı film kalınlıkları belirlendi. Her bir depozisyon süresi sonunda devreden geçen yük ölçüldükten sonra depozitin absorpsiyonu ölçüldü. Sonuçta, absorpsiyona karşılık hesaplanan kalınlık grafiğe edildiğinde ise CdTe'ün yığın bant aralığı değerine, 8.1 nm kalınlığa gelince ulaştığı görülmüştür (şekil 4.38). Bu değer literatürde verilen yığın bant aralığı değerine (7.5 nm) oldukça yakın bir değerdir.

5. SONUÇ

CdS, CdSe ve CdTe ince filmleri, bant aralığı enerjileri (2.40, 1.70 ve 1.50 eV) görünür bölgeye düşen az sayıdaki bileşik yarıiletkenlerdendir. Bu özellikleri nedeniyle, özellikle güneş pillerinde uygulama alanı bulmuşlardır. Bu amaçla literatürde gerek kimyasal, gerekse elektrokimyasal olarak bu bileşiklerin sentezine ilişkin çok sayıda yayın bulunmaktadır. Ancak özetleyecek olursak, elektrokimyasal işlemler, diğer metotlara göre basit, kullanışlı ve ekonomik olması nedeniyle avantajlıdır. Günümüzde BP Solar Cell Company, CdTe tabanlı güneş pillerinin üretiminde, elektrodepozisyon metodunu tercih etmektedir. Zaten daha önceki bölümlerde de değinildiği üzere elektrodepozisyon bu bileşiklerin üretiminde daha uygundur.

Ancak birbirinden çok farklı elektrokimyasal sentez yöntemi mevcuttur. Özetle, her bir elementin tabaka tabaka depozitinin (upd) sağlandığı ECALE yöntemi, depozit kalitesi bakımından başarılı olup, zaman ve çözelti kaybı bakımından uygun değildir. Buna karşın oldukça geniş oranda kullanılan kodepozisyon yönteminde ise genellikle metalin upd'sine uyulurken, ametalin upd'si dikkate alınmamıştır. Ayrıca depozisyon çözeltisinin kompozisyonu ve potansiyeli ayarlanması gereken önemli iki kriter olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların yanı sıra depozisyonun, hem elektrokimyasal hem de kimyasal sağlandığı metotlar da vardır. Kodepozisyon metodu, eğer depoziti oluşturan her iki elementin upd'sine (her iki elementin atomik tabakalarını elde etmek için) uyulduğu takdirde ve depozisyon çözeltisinin pH'sı ve kompozisyonu sağlandığı takdirde bize göre diğer metotlara göre daha uygun bir metot olacaktır. Bu noktalara dikkat edilerek, PbS'ün elektrodepozisyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Öznülür et.al. 2005). Upd bölgesinde kodepozisyonun gerçekleştirilmesi için her şeyden önce depoziti oluşturacak olan türlerin çözelti ortamında kimyasal olarak etkileşmemeleri gerekir. CdSe ve CdTe'ün depozisyonunda, aynı ortamlarda, Cd^{2+} ile SeO_2 'in ya da Cd^{2+} ile TeO_2 'in kimyasal olarak etkileşmezler. Ancak pH'sı 5-6 olan ortamlarda dahi Cd^{2+} 'nin, $Cd(OH)_2$ şeklinde çöktüğü bilinmektedir. Ayrıca Cd^{2+} ile Na_2S çözeltileri karıştırılırsa kimyasal olarak etkileşerek CdS halinde çökelek verirler.

Bunun üstesinden gelmek için daha önceki bölümler de değindiğimiz üzere, bir metal kompleksleştiricisi (EDTA) kullandık. Böylece kodepozisyon metoduna göre sülfür kaynağı olarak ilk kez Na_2S çözeltisini kullanmış olduk. Ancak CdEDTA^{2-} kompleksi, pH'sı 4.0'ın altındaki çözeltilerde kararlı değildir. Ayrıca CdS elektrodepozisyon çalışmalarına bakıldığında bazik ortamların pek tercih edilmediği görülmektedir. Çünkü depozisyon çözeltisindeki hidrojen iyonu konsantrasyonu ile oluşacak filmin kalınlığı ve tane boyutunun doğru orantılı olduğu bilinmektedir (Yamaguchi *et.al.* 1998). Buna göre CdS'ün, depoziti oluşturan her iki elementin upd potansiyellerindeki kodepozisyonu için pH'sı 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0 olan çözelti ortamları kullanıldı. Depozisyon çözeltisinde, $\text{CdSO}_4/\text{Na}_2\text{S}$ konsantrasyonları oranının 10/1 oranında olması sağlandı. pH'ları artan çözeltilerin, depozisyon potansiyellerinin de arttığı tespit edildi. Çünkü pH arttıkça, Na_2S çözeltisinin her birim pH başına denge potansiyeli kayarken (Demir and Shannon 1994), CdEDTA^{2-} kompleksinin kararlılık (oluşum) sabiti de artmaktadır. Buna karşın pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen filmin, pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda elde edilen filmlerden yapısal bakımdan farklı olduğu STM, AFM ve XRD tekniklerinin sonuçlarına göre tespit edildi. Kompozisyonu diğer pH'lara sahip depozisyon çözeltileriyle aynı olan pH'sı 4.0' e tamponlanmış ortamda elektrotta diğer ortamlara göre daha düşük potansiyel uygulanmasının dışında farklı bir muamele yapılmamıştır. Artan pH ile uygulanan depozisyon potansiyelinin artması ve buna mukabil akım yoğunluğundaki değişim neticesinde oluşan yapılar farklılaşmıştır. Ayrıca çözelti ortamındaki anyonların, düşük potansiyele sahip elektrot ile yüksek potansiyele sahip elektrotta adsorpsiyon derecesi aynı olmayacağı için oluşacak filmin yapısı da o oranda değişebilecektir. Alınan deneysel sonuçlar pH'sı 4.0 olan ortamda elde edilen CdS filminin hegzagonal olduğunu gösterirken, pH'sı 5.0, 6.0 ve 7.0 olan ortamlarda elde edilen CdS filmlerinin ise kübik olduğunu göstermektedir. Bu duruma çok benzeyen potansiyel farklılığının uygulandığı çarpıcı bir çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışmada yüksek depozisyon potansiyelinde elde edilen CdS'ün XRD ölçümlerine göre (111) ya da (002) yapısında (c-eksenli yönelime sahip) olduğu gösterilirken, düşük depozisyon potansiyelinde ise XRD ölçümlerine göre ise (111) ya da (002) pikinin tamamen kaybolduğu ve elde edilen yapının (110) ya da (220) yapısına (a-eksenli yönelime) sahip olduğunu gösterilmektedir (Nishino *et.al.* 1999). Söz konusu çalışmada bu duruma bir açıklık kazandırılmamıştır. Elde ettiğimiz filmlerin, artan pH

ile kalınlıklarının ve tane boyutlarının azaldığı görülmektedir. Bu durum da, ortamın hidrojen konsantrasyonunun azalışı ile filmlerin kalınlık ve tane boyutunun azaldığını göstermektedir.

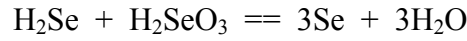
Elde edilen CdS ince filmlerinin, depozisyon süresi kısaltıkça absorpsiyon ölçümlerine göre bant aralığı değerlerinde artış görülmüştür. Söz konusu maviye kayma 0.2 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum, bu metotla kuantum alan etkisi gösteren CdS ince filmlerinin elde edilebileceğini göstermektedir.

Ayrıca alınan EDS sonucuna göre elde edilen CdS ince filmleri birebir stokiyometriye sahiptir.

Söz konusu metotla, CdSe elektrodpozisyonunda ise daha önce denenmemiş yaklaşımlarla elektrodpozisyon yapıldı. Her iki türün, pH'sı 5.0 ya da 6.0'dan küçük olan çözelti ortamlarında kimyasal etkileşime girmedikleri bilinmektedir. Buna karşın, Cd'un upd potansiyeli, Se'un upd davranışı gösteren yüzey sınırlı reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyeline göre oldukça negatif bölgede kalmaktadır. Ancak yapılan çalışmalara bakıldığında Se'un upd davranışı gösteren yüzey sınırlı reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyelde, tek atomik tabaka selenyumun yerine 3 atomik tabaka selenyumun depozit olduğu görülmektedir (Mathe *et.al.* 2004). Zaten literatürde bundan dolayı selenyumun atomik tabakaları halinde depozisyonu için üç yol önerilmektedir (Lister and Stickney 1996):

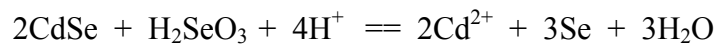
1. H_2SO_3 'ün direkt olarak Se^0 'a indirgenmesiyle
2. İlk aşamada yığın Se depozit edilir. Aynı çözelti içerisinde yığın Se okside (0.7 V) edilerek Se'un atomik tabakası elde edilir.
3. Yığın Se depozit edilen elektrot, sadece borat tamponu içeren çözeltiye alınarak daha negatif potansiyellerde yığın Se'un Se^{2-} halinde elektrottan sıyrılması sağlanarak Se'un atomik tabakası elde edilir.

Birinci metot ile Cd'un ve Se'un upd potansiyellerinde durularak, CdSe'un elektrodpozisyonu yapılırsa, oluşacak depozit homojen olamayacaktır. Çünkü selenyumun upd potansiyelinde bir yerine 3 atomik tabakadan ibaret selenyum depozit olacaktır. Eğer depozisyon bu metoda göre Cd'un upd, selenyumun ise yığın depozisyon potansiyelinde yapılırsa daha çok miktarda selenyum yüzeye gelerek selenyumca zengin homojen olmayan bir film oluşacaktır. İkinci metot ile yapılacak olan depozisyon ise selenyumun oksidatif sıyrılma potansiyelinde yüzeydeki Cd sıyrılacağı için uygun olmayacaktır. Eğer üçüncü metot ile CdSe elektrodpozisyonu, yığın selenyumun sıyrılması H₂SO₃ içeren çözeltide olacak şekilde yapılırsa, önceki bölümde anlatıldığı üzere, çözelti fazına geçen Se²⁻(H₂Se), çözeltideki H₂SeO₃ ile elementel selenyum vermek üzere reaksiyona girer:



Oluşan elementel selenyum ise filmin yapısına girerek hem filmi bozar (kirlendir) hem de filmin stokiometrisi kadmiyum aleyhine olur. Görüldüğü gibi istenmeyen elementel selenyum oluşumu tamamen çözeltideki H₂SeO₃ konsantrasyonuna bağlıdır. Buna göre eğer depozisyon çözeltisindeki H₂SeO₃ konsantrasyonu 0.4 mM'ın altında tutulursa, istenmeyen bu kimyasal reaksiyon hemen hemen durdurulur (Wei *et.al.* 1994).

Üçüncü metot ile, ECALE tekniğine CdSe eldesi mümkündür (Mathe *et.al.* 2004). Ancak elementel selenyum ile filmin kirlenmesinin önüne geçildiği zannedilen ECALE yöntemi de kullanılsa, oluşan film çözelti fazındaki H₂SeO₃ ile aşağıdaki reaksiyonu verecek ve oluşacak olan elementel selenyum tarafından yine kirlenecektir (Tomkiewicz *et.al.* 1982):



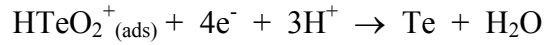
Buna karşın, CdSe'un kodepozisyonu ile ilgili çalışmaların çoğunda selenyumun yığın depozisyonu yapılmış olup, sonrasında H₂Se çıkışı yapılmamıştır. Bunun yanı sıra ECALE tekniği ile yukarıdaki 3. proses uygulanarak CdSe elde edilmiştir. Ancak daha

önce belirttiğimiz gibi, ECALE'ye göre daha avantajlı olması nedeniyle, kodepozisyonu tercih etmekteyiz. Bu yapılan çalışmaların hiç birisinde direkt olarak H_2Se çıkışının olduğu potansiyelde CdSe'un depozisyonunun yapıldığına dair bir bilgi bulunmamaktadır. Biz asidik çözeltilerde, CdSe elektrodpozisyonunu H_2Se gazının çıktığı potansiyelde gerçekleştirdik. Söz konusu potansiyelin, kadmiyumun upd potansiyeli ile çakıştığı görülmektedir. Kimyasal olarak oluşan selenyumu minimize etmek için 0.25 mM oranında SeO_2 kullanılmıştır. Ortamın pH'sı 2.5 olarak belirlenmiş olup, çözeltideki türlerin konsantrasyon oranı ($CdSO_4/SeO_2$): 400 olarak belirlenmiştir. Elde edilen filmin STM görüntülerine göre, zamanla iki boyutlu büyümeye başladığı, daha sonra ise düzgün bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. XRD verilerine göre elde edilen yapı kübik (111) yapısındadır.

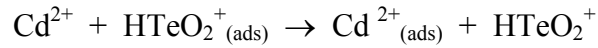
Elde edilen CdSe ince filmlerinin, depozisyon süresi kısıldıkça absorpsiyon ölçümlerine göre bant aralığı değerlerinde artış görülmüştür. Söz konusu maviye kayma 0.16 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum, bu metotla az da olsa kuantum alan etkisi gösteren CdSe ince filmlerinin elde edilebileceğini göstermektedir.

CdTe elektrodpozisyonunu ise kodepozisyon metoduna göre depoziti oluşturan her iki elementin upd potansiyellerinde gerçekleştirdik. Öncelikle bugüne kadar yapılan CdTe kodepozisyon çalışmalarında, önceden de belirttiğimiz gibi sadece kadmiyumun upd potansiyeline dikkat edildiğini görmekteyiz. Zaten asidik bir ortamda TeO_2 'in upd'sinin, kadmiyumun upd potansiyeline göre pozitifte olduğu bilinmektedir. TeO_2 'in bazik ortamdaki upd'si ise (pH'ya bağımlılığından dolayı) oldukça negatif potansiyellerde olup, kadmiyumun upd'si ile çakışmaktadır. Ancak, elementel Te, pH'ı 7 ve üzerindeki çözeltilerde kararlı değilken pH'ı 7 ve altında olan çözeltilerde kararlıdır. Tellürün homojen depozitlerinin oluşumunda bu önemlidir. Çok asidik olmayan, pH'ı itibariyle zayıf asidik bölgede olan ($3 < pH < 6$) çözeltilerde belki Cd ile te'ün upd'leri çakışabilir. Ancak tellür, pH'ı 3.0'den küçük olan sulu ortamlar ile pH'ı 13'ten büyük olan sulu ortamlarda yeterince çözünmektedir (Lepiller *et.al.* 2000). Bundan dolayı bu düşünce de gerçekleşemez.

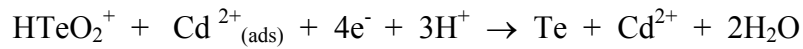
Ancak Vedel ve grubunun bir çalışmalarında tespit ettikleri bazı veriler, hem Cd, hem de Te'ün asidik ortamda, upd potansiyellerinde depozit olabileceklerini göstermiştir. Buna göre, CdTe oluşumu tamamen difüzyon kontrollü olmayıp, depozisyonda HTeO_2^+ 'nin adsorpsiyonu da etkin rol oynamaktadır. Başlangıçta adsorbe olan HTeO_2^+ ile çözelti fazındaki Cd^{2+} yer değiştirir. Bunun sonucu olarak da Te(IV)'ün redüksiyon potansiyeli negatife kaymakta ve limit akım azalmaktadır. Sadece HTeO_2^+ bulunan ortamda (pH 1.5) alınan voltamogramdaki pik ile HTeO_2^+ bulunan ortama Cd^{2+} eklendiği zaman alınan voltamogramdaki pik karşılaştırıldığında, hem HTeO_2^+ hem de Cd^{2+} içeren ortamdaki pikin diğer ortamdakine göre küçüldüğü ve negatif potansiyele kaydığı görülür (Sella *et.al.* 1986). Buna göre Cd^{2+} yokken,



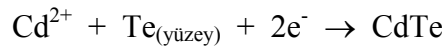
reaksiyonu gerçekleşmektedir. Eğer ortama Cd^{2+} eklenirse,



reaksiyonuna göre adsorbe tür ile çözelti fazındaki tür yer değiştirir. Daha sonra daha negatif potansiyellerde HTeO_2^+ indirgenir:



Daha sonra böyle bir elektrot yüzeyinde, CdTe oluşumu daha negatif potansiyellerde gerçekleşir:



Biz de, CdTe elektrodepozisyonunu, her iki elementin upd potansiyellerini yukarda anlatıldığı şekilde tespit ederek gerçekleştirdik. Buna göre pH'ı 2.0 olan ortamda (alınan

dönüşümlü voltamogramlar ışığında), upd potansiyellerinin çakıştığı uygun bir potansiyelde (-400 mV) CdTe elektrodepozisyonu sağlandı.

Elde edilen CdTe filmlerinin önce tabakalar halinde büyüdüğü, sonra üç boyutlu bir hal aldığı görülmektedir. Depozisyon süresi artırıldığında ise yapının üç boyutlu hale gelmesi Te'ün üç boyutlu büyüme kinetiği gereğidir. Çünkü Te upd potansiyelinde depozit edilse bile, zamanla yığın yani üç boyutlu hale dönüşmektedir (Flowers *et.al.* 2002). Alınan XRD ölçümlerine göre elde edilen CdTe, kübik (111) yapısındadır. Bugüne kadar yapılmış olan CdTe'e ait kodepozisyon çalışmalarının biri hariç tamamında, XRD ile karakterize edilen CdTe yapılarının, depozisyon esnasında çözelti sıcaklığının (suyun kaynama noktasına yakın) yüksek sıcaklıklarda tutulması ile elde edildiği görülmektedir. Hatta oda sıcaklığında depozit edilen CdTe'ün amorf olduğu bilinmektedir (Panicker *et.al.* 1978). Bu bakımdan, CdTe depozisyonunu oda sıcaklığında gerçekleştirmemiz çok önemli bir gelişmedir.

Elde edilen CdTe ince filmlerinin, depozisyon süresi kısaldıkça absorpsiyon ölçümlerine göre bant aralığı değerlerinde artış görülmüştür. Söz konusu maviye kayma miktarı 0.2 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum, bu metotla kuantum alan etkisi gösteren CdTe ince filmlerinin elde edilebileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- 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.
- Anderson, M. A., Gorer, S., Penner, R. M., **1997**. A Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Supported, Luminescent Cadmium Sulfide Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 101, 5895.
- Alferov, Z. I., **2001**. Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 767.
- Alivisatos, A. P., Harris, A. L., Levinos, N. J., Steigerwald, M. L., Brus, L. E., **1988**. Electronic States of Semiconductor Clusters: Homogeneous and Inhomogeneous Broadening of the Optical Spectrum. *J. Chem. Phys.*, 89, 4001.
- Alivisatos, A. P., **1996**. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*. 271, 933.
- Andricacos, P.C., **1999**. Copper On-Chip Interconnections A Breakthrough in Electrodeposition to Make Better Chips. *Interface*, 8, 32.
- Baranski, A.S., Fawcett, W. R., **1980**. The Electrodeposition of Metal Chalcogenides. *Electrochem. Soc.*, 127, 766.
- Bawendi, M.G, Steigerwald, M.L. and Brus, L.E., **1990**. The quantum-mechanics of larger semiconductor clusters (Quantum Dots). *Annu Rev. Phys. Chem.*, 41, 477.
- Benamar, E., Rami, M., Fahoume, M., Chraïbi, F., Ennaoui, A., **1998**. Electrodeposited cadmium selenide films for solar cells. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 23, 369.
- Bewick, A., Thirsk, H. R., Fleischmann, M. **1962**. Kinetics of electrocrystallization of thin films of calomel. *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2200.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E., **1982**. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57.
- Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C., **1986**. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930.
- 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.
- 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.
- Brus, L.E., **1986**. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, 90, 255.
- Cachet, E. H., Cortes, R., Froment, M., **2001**. Electrodeposition of CdSe on GaAs and InP substrates. *Surface Science*, 482-485, 954.

- Calixto, M. E., McClure, J. C., Singh, V.P., Bronson, A., Sebastian, P.J., Mathew, X., **2000**. Electrodeposition and characterization of CdTe thin films on Mo foils using a two voltage Technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 325.
- Cheon, J., Zink, J. I., **1997**. Gas Phase Photochemical Synthesis of II/VI Metal Sulfide Films and in Situ Luminescence Spectroscopic Identification of Photofragments. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3838.
- Choi, J.-H. Lee, H. C., **2002**. AFM and XRD investigation of the effect of dissolved oxygen in electrolytes on electrodeposition of CdTe on HgCdTe. *Semicond. Sci. Technol.*, 17, 266.
- 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.
- Cohen, M.L., Chou, M.Y. and Knight, W.D., **1987**. Physics of metal clusters. *J. Phys. Chem.*, 91, 3141.
- Colletti, L. P., Teklay, D., Stickney, J. L., **1994**. Thin-layer electrochemical studies of the oxidative underpotential deposition of sulfur and its application to the electrochemical atomic layer epitaxy deposition of CdS. *J. of Electroanal. Chem.*, 369, 145.
- Darkowski, A., Cocivera, M., **1985**. Electrodeposition of Cadmium Telluride Using Phosphine Telluride. *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2768.
- 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.
- Duffy, N.W., Peter, L.M., Wang, R.L., Lane, D.W., Rogers, K.D., **2000**. Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications. *Electrochim. Acta*, 45, 3355.
- Ede, A.M.D., Morton, E.J., DeAntonis, P., **2001**. Thin-film CdTe for imaging detector applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 458, 7.
- Fainer, N. I., **1996**. Kosinova, M. L.; Rumyantsev, Yu.M.; Salman, E.G.; Kuznetsov, F. A., Growth of PbS and CdS thin films by low-pressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates. *Thin Solid Films*, 280, 16.
- Fatas, E., Herrasti, P., Arjona, F., Garcia Camarero, E., Medina, **1987**. Electrodeposition and characterization of CdS thin films on stainless steel and tin oxide substrates. *J. A., Electrochimica Acta*, 32, 139.
- 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.
- Gamboa, S.A., Sebastian, P.J., Mathew, X., Nguyen-Cong, H., Chartier, P., **1999**. A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing. *Sol. Energy Mater.*, 59, 115.

- Gichuhi, A., B. Boone, E., Shannon, C., **2002**. Resonance Raman scattering and scanning tunneling spectroscopy of CdS thin films grown by electrochemical atomic layer epitaxy-thickness dependent phonon and electronic properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 522, 21.
- Gobrecht, H.; Liess, H. D., Tausend, A., **1963**. Electrochemische Abscheidung von Metallseleniden. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 930.
- Golan, Y., Margulis, L., Rubinstein, I., Hodes G., **1992**. Epitaxial Electrodeposition of CdSe Nanocrystals on Gold. *Langmuir*, 8, 749.
- Goldstein, A. N., Echer, C. M., Alivisatos, A. P., **1992**. Melting in Semiconductor Nanocrystals Science. 256, 1425.
- Goodridge, F., King, C. J. H., **1974**. *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part 1, Weinberg, N. L., Ed., Wiley, New York.
- Gore, R. B., Pandey, R. K., Kumar, S. R., **1991**. Preparation and characterisation of nearly stoichiometric CdTe films from a non-aqueous electrodeposition bath. *Applied Surface Science*, 48-49, 530.
- Gregory, B. W., Norton, M. L., Stickney, J. L., **1990**. Thin-layer electrochemical studies of the underpotential deposition of cadmium and tellurium on polycrystalline Au, Pt and Cu electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 293, 85.
- Gregory, B. W., Stickney, J. L., **1991**. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *J. of Electroanalytical Chemistry*, 300, 543.
- 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.
- Hamilton, I.C., Woods, R., **1983**. An Investigation of the Deposition and Reactions of Sulfur on Gold Electrodes. *J. of Applied Electrochemistry*, 13, 783.
- Harrison, J. A. and Thirsk, H. R., **1977**. In *Electroanal. Chem.*, Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, New York, 5, 67.
- Heineman, W. R., **1978**. Spectroelectrochemistry Combination of Optical and Electrochemical Techniques for Studies of Redox Chemistry. *Anal. Chem.*, 50, 390A.
- Henglein, A., **1988**. Mechanism of Reactions on Colloidal Microelectrodes and Size Quantization Effects. *Top. Curr. Chem.*, 143.
- Henglein, A., **1989**. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.*, 89, 1861.
- Heyrovsky, J., **1922**. *Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodou*. *Chem. Listy*, 16, 256.
- Kutzmutz, St., Lang, G., Heusler, K.E., **2001**. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes. *Electrochimica Acta*, 47, 955.
- Hodes, G., Manassen, J., Cahen, D., Photoelectrochemical Energy Conversion and Storage Using Polycrystalline Chalcogenide Electrodes. **1976**. *Nature*, 261, 403.
- Hsiao, G.S., Anderson, M.G., Gorer, S., Harris, D. and Penner, R. M., **1997**. Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Supported, Luminescent Semiconductor Nanocrystallites with Size Selectivity: Copper(I) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1439.

- Jackson, A., Berlouis, L. E. A. and Rocabois, P., **1996**. Layer-by-layer electrodeposition of cadmium telluride onto silicon. *J. of Crystal Growth*, 159, 200.
- Jiang, K., Wang, Y., Dong, J., Gui, L., Tang Y., **2001**. Electrodeposited Metal Sulfide Semiconductor Films with Ordered Nanohole Array Structures. *Langmuir*, 17, 3635.
- Kazacos, M. S., Miller, B. **1980**. Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 127, 869.
- Kazacos, M. S., **1983**. Electrodeposition of CdSe and CdSe + CdTe Thin Films from Cyanide Solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 148, 233.
- Kissinger, P. T., Heineman, W., R., **1983**. cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 60, 702.
- Kolb, D. M., **1978**. In *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, Gerischer, H. and Tobias, C. W., Eds., Wiley, Interscience, 11, 125.
- Kressin, A. M., Doan, V. V., Klein, J. D., Sailor M. J., **1991**. Synthesis of Stoichiometric Cadmium Selenide Films via Sequential Monolayer Electrodeposition. *Chem. Mater.*, 3, 1015.
- Lade, S. J., Lokhande, C. D., **1997**. Electrodeposition of CdS from non-aqueous bath. *Materials Chemistry and Physics*, 49, 160.
- Lade, S. J., Uplane, M.D., Lokhande, C. D., **1998**. Studies on the electrodeposition of CdS films. *Materials Chemistry and Physics*, 53, 239.
- Lade, S. J., Uplane, M.D., Uplane, M.M., Lokhande, C. D., **1998**. Structural, optical and photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9, 477.
- Lai C-C., Ku, Y., **1992**. Effect of chelate formation on the kinetics of cadmium electrodeposition in citrate solution. *Electrochimica Acta*, 37, 631.
- Lepiller, C., Cowache, P., Guillemoles, J.F., Gibson, N., Özsan, E., Lincot, D., **2000**. Fast electrodeposition route for cadmium telluride solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362, 118.
- Lincot, D., Kampmann, A., Mokili, B., Vedel, J., Cortes, R., Froment, M., **1995**. Epitaxial electrodeposition of CdTe films on InP from aqueous solutions: Role of a chemically deposited CdS intermediate layer. *Appl. Phys. Lett.* 67, 2355.
- Lincot, D., **2005**. Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*, 487, 40.
- Lister, T.E., Stickney, J.L., **1996**. Formation of the first monolayer of CdSe on Au(111) by electrochemical ALE. *Applied Surface Science*, 107, 153.
- Liu, A., Zhang, Q.-L., Tittel, F. K., Curl, F. R. and Smalley, R. E., **1986**. Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions. *J. Chem. Phys.*, 85, 7434.
- Loglio, F., Innocenti, M., Acapito, F. D., Felici, R., Pezzatini, G., Salvietti, E., Foresti, M.L., **2005**. Cadmium selenide electrodeposited by ECALE: electrochemical characterization and preliminary results by EXAFS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, 161.
- Loizos, Z., Spyrellis, N., Maurin, G., Pottier, D., **1989**. Semiconducting CdSe_x, Te_{1-x} thin films prepared by electrodeposition. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 269, 399.
- Loizos, Z., Spyrellis, N., Maurin, G., **1991**. Electrochemical synthesis of emiconducting CdSe thin films. *Thin Solid Films*. 204, 139.

- Loizos, Z., Mitsis, A., Spyrellis, N., Froment, M., Maurin, G., **1993**. Cadmium chalcogenide semiconducting thin films prepared by electrodeposition from boiling aqueous electrolytes. *Thin Solid Films*, 235, 51.
- Lokhande, C.D. **1987**. Pulse Plated Electrodeposition of CuInSe₂ Films J. Electrochem. Soc., 134, 1727.
- Lokhande, C.D., Lee, E.-H., Jung, K.-D., Joo, O.-S., **2005**. Electrosynthesis of cadmium selenide films from sodium citrate–selenosulphite bath. *Materials Chemistry and Physics*, 91, 399.
- 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.
- Lund, H., **1983**. *Organic Electrochemistry*, chapter 5, Dekker, New York.
- Malachuk, P. A., **1969**. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal. Chem.*, 41, 1493.
- Mathe, M. K., Cox, S. M., Flowers Jr., B. H., Vaidyanathan, R., Pham, L., Srisook, N., Happek, U., Stickney, J. L. **2004**. Deposition of CdSe by EC-ALE. *J. of Crystal Growth*, 271, 55.
- Mayer, D., Dretschkow, T., Ataka, K., Wandlowski, T., **2002**. Structural transitions in 4,4'-bipyridine adlayers on Au(111) - an electrochemical and in-situ STM-study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 524, 20.
- Miller, B., Menezes, S., Heller, A., **1978**. Anodic Formation of Semiconductive Sulfide Films at Cadmium and Bismuth - Rotating-Ring-Disk Electrode Studies J. of Electroanal. Chem., 94, 85.
- Miyake, M., Murase, K., Hirato T., Awakura, Y., **2003**. Effect of anions on electrodeposition of CdTe from ammoniacal basic solutions. *Surface and Coatings Technology*, 169–170, 108.
- Morris, G. C., Vanderveen, R., **1992**. Cadmium sulphide films prepared by pulsed electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27, 305.
- Morris, G. C., Vanderveen, R., **1993**. Cadmium telluride films prepared by pulsed electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 30, 339.
- Murase, K., Watanabe, H., Mori, S., Hirato, T., Awakura, Y., **1999**. Control of composition and conduction type of CdTe film electrodeposited from ammonia alkaline aqueous solutions J. Electrochem. Soc., 146, 4477.
- Murphy, C. J., **2002**. Optical sensing with quantum dots. *Anal. Chem.*, 74, 520 A.
- Myung, N., Tacconi, N. R. De, Rajeshwar, K., **1999**. Electrosynthesis of cadmium selenide films on a selenium-modified gold surface. *Electrochemistry Communications*, 1, 42.
- 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
- Nicolau, Y. F., **1985**. Solution Deposition of Thin Solid Compound Films by A Successive Ionic-Layer Adsorption and Reaction Process. *Appl. Surf. Sci.*, 22/23, 1061.
- Nishino, J., Chatani, S., Uotani, Y., Nosaka, Y., **1999**. Electrodeposition method for controlled formation of CdS films from aqueous solutions. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 473, 217.

- O'Brien, P., **2002**. Quantum dots – Nanoparticulates of semiconductors. *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.*, 6, 335.
- Osaka, T., Inoune, N., Homma, T., **1995**. Nucleation of Islands in GaAs Molecular-Beam Epitaxy Studied by In-Situ Scanning Electron-Microscopy. *J. of Crystal Growth*, 150, 107.
- Ozaki, T., Iwase, Y., Takamura, H., Ohmori, M., **1996**. Thermal treatment of CdTe surfaces for radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 380, 141.
- Öznülür, T., Erdoğan, İ., Şişman, İ., Demir, Ü., **2005**, Electrochemical atom-by-atom growth of PbS by modified ECALE method. *Chem. Mater.*, 17, 935.
- Panicker, M.P.R., Knaster, M., Kröger, F.A., **1978**. Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 125, 566.
- Panson, A.J., **1964**. Electrolytic Preparation of Tellurides. *Inor. Chem.*, 3, 940.
- Peng, X. S., Zhang, J., Wang, X. F., Wang, Y. W., Zhao, L. X., Meng, G. W., Zhang, L. D., **2001**. Synthesis of highly ordered CdSe nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane by electrodeposition in ammonia alkaline solution. *Chemical Physics Letters*, 343, 470.
- Peter, L.M., Wang, R.L., **1999**. Channel flow cell electrodeposition of CdTe for solar cells. *Electrochem. Commun.*, 1, 554.
- Rao, G. S. R., Reddy, S. J., **1985**. Cyclic voltammetry and chronoamperometry of selenium and tellurium. *Acta Chimica Hungarica*, 118, 241.
- Reilley, C. N., Schmid, R. W., **1958**. Chelometric Titrations with Potentiometric End Point Detection. *Anal. Chem.*, 30, 947.
- Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M., Xu, **1996**. J. M., Electrochemical Fabrication of CdS Nanowire Arrays in Porous Anodic Aluminum Oxide Templates. *J. Phys. Chem.*, 100, 14037.
- Sarangi, S.N., Sahu, S.N., **2004**. CdSe nanocrystalline thin films: Composition, structure and optical properties. *Physica E*, 23, 159.
- Sasikala, G., Dhanasekaran, R., Subramanian, C., **1997**. Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass. *Thin Solid Films*, 302, 71.
- Schmicker, W., **1996**. *Interfacial Electrochemistry*. New York Oxford, Oxford Univ. Pres.
- Sella, C., Boncorps P., Vedel, J., **1986**. The Electrodeposition of CdTe from Acidic Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2043.
- Shen, C.-min, Zhang, X.-gang, Li, H.-lin, **2001**. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films. *Materials Science and Engineering*, B84, 265.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., **1996**. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Ed. Harbor Drive, pp. 470, Orlando, Florida.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., **1998**. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.
- Sorenson, T.A., Lister, T.E., Huang, B.M., Stickney, J.L., **1999**. A Comparison Atomic layers Formed by Electrodeposition of Selenium and Tellurium Scanning Tunneling Microscopy Studies on Au(100) and Au(111). *J. of The Electrochemical Society*, 146, 1019.

- 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.
- Suntola, T., Antson, J., **1977**. US Patent USA.
- Suntola, T., Simpson, M., **1990**. Atomic Layer Epitaxy. Blackie, Chapman & Hall.
- Stickney, J. L., **2001**. Alkire, R.C., Kolb, D.M.(Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, 1.
- Stranski, I. N., **1928**. The theory of crystal growth. *Z. Physik. Chem.*, 136, 259.
- Swaminathan, V., Subramanian, V., Murali, K.R., **2000**. Characteristics of CdSe films electrodeposited with microprocessor based pulse plating unit. *Thin Solid Films*, 359, 113.
- Szabo, J. P., Cocivera, M., **1986**, Composition and Performance of Thin Film CdSe Electrodeposited from Selenosulfite Solution. *J. Electrochem.Soc.*, 133, 1247.
- Sze, S. M., **1981**. *Physics of Semiconductor Device*, New York, Wiley Interscience Publication, 848.
- Takahashi, M., Todorobaru, M., Wakita, K., Uosaki, K., **2002**. Heteroepitaxial growth of CdTe on a p-Si(111) substrate by pulsed-light-assisted electrodeposition. *Applied Physics Letters*, 80, 2117.
- Tauc, J., **1974**. *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum, New York, p. 159.
- Tomkiewicz, M., Ling, I., Parsons, W. S., **1982**. Morphology, properties, and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells. *J. Electrochem.Soc.*, 129, 2016.
- Torimoto, T., Obayashi, A., Kuwabata, S., Yasuda, H., Mori, H., Yoneyama, H., **2000**. Preparation of Size-Quantized ZnS Thin Films Using Electrochemical Atomic Layer Epitaxy and Their Photoelectrochemical Properties. *Langmuir*, 16, 5820.
- Touskova, J., Kindl, D., Tousek, J., **1997**. Preparation and characterization of CdS/CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 293, 272.
- Xiang, J., Zhu, P., Masuda, Y. and Koumoto, K., **2004**. Fabrication of self-assembled monolayers (SAMs) and inorganic micropattern on flexible polymer substrate. *Langmuir*, 20, 3278.
- Varazo, K., Lay, M. D., Sorenson, T. A., Stickney, J. L., **2002**. Formation of the first monolayers of CdTe on Au(111) by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE): studied by LEED, Auger, XPS, and in-situ STM. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 522, 104.
- Wang, Y., Herron, N., **1991**. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *J. Phys. Chem.*, 95, 525.
- Wei, C., Myung N., Rajeshwar K., **1994**. A combined voltammetry and electrochemical quartz crystal microgravimetry study of the reduction of aqueous Se(IV) at gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 375, 109.
- Weinberg, N. L., **1972**. Simplified Construction of Electrochemical Cells. *J. Chem. Educ.*, 49, 120.
- Weisbuch, C. **1987**. In *Semiconductors and Semimetals*, Dingle, R., Ed.; Academic Press: San Diego/Tokyo, Vol. 24, Chapter 1.

- Woll, C., Chiang, S., Wilson, R. J. H., **1989**. Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review B*, 39(11), 7988.
- Yamaguchi, K., Yoshida, T., Sugiura, T., Minoura, H., **1998**. A Novel Approach for CdS Thin-Film Deposition: Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films from Acidic Chemical Bath. *J. Phys. Chem. B*, 102, 9677.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Artvin'in Yusufeli ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yusufeli'de tamamladı. 1990 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1994 yılında mezun olduktan sonra, 2 yıl süreyle Erzurum'da öğretmenlik yaptı. 1996 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya bilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 1999 yılında tamamladı. 1997 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Arş.Gör. oldu. 1999 yılında aynı üniversitede doktora öğrenimine başladı. Başladığı doktora öğrenimini tamamlamak üzere 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne kayıt yaptırdı. Çalışmaları halen devam etmektedir.

YAYIN LİSTESİ

1. **Şişman, İ.**, İmamoğlu, M., Aydın, A.O., "Determination of heavy metals in roadside soil from Sapanca Area Highway, Turkey" *Int. J Environ. and Pollut.*, **2002**, 17, 306.
2. Öznülüer, T., Erdoğan, İ., **Şişman, İ.**, Demir, Ü., "Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE Method" *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 935.