

YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL KODEPOZİSYON YÖNTEMİ
İLE Au(111) ELEKTRODU ÜZERİNDE PbS, PbSe ve PbTe İNCE
FİLMLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Tuba ÖZNÜLÜER

Doktora tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2007

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL KO-DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE
Au(111) ELEKTRODU ÜZERİNDE PbS, PbSe ve PbTe İNCE
FİLMLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Tuba ÖZNÜLÜER

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2007**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ümit DEMİR'in danışmanlığında, **Tuba ÖZNÜLÜER** tarafından hazırlanan bu çalışma 05/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Leyla ARAS *imza*

Üye : Prof. Dr. Ümit DEMİR *imza*

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER *imza*

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU *imza*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ *imza*

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL KO-DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE Au(111) ELEKTRODU ÜZERİNDE PbS, PbSe ve PbTe İNCE FİMLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Tuba ÖZNÜLÜER

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Kurşun kalkojenitler (PbS, PbTe ve PbSe), termoelektrik ve infrared uygulamalarda yaygın olarak kullanılan dar band aralığı enerjisine sahip yarıiletkenlerdir. Boyutça sınırlandırılmış kurşun kalkojenit filmler her bir elementin UPD bölgesinden belirlenen sabit bir potansiyelde, kodepozisyona dayanan yeni ve pratik bir elektrokimyasal yöntem kullanılarak Au(111) substrat üzerinde sentezlendi. PbS ince filmler, bileşik yarıiletkenlerin atomik seviyede kontrollü büyümesini sağlayan Pb ve S'ün potansiyel altı depozisyon bölgesinde, PbEDTA⁻² ve HS⁻in sulu çözeltisinden (pH=4) Au(111) üzerine elektrodepozit edildi. PbSe ince filmler EDTA ile kompleksleştirilen kurşun ve SeO₂ içeren zayıf asidik çözeltilerde (pH=5) büyütüldü. PbTe filmler, pH'sı 9 olan alkali çözeltilerden Au(111) substratlar üzerinde Pb⁺²'nin redüktif UPD dalgası ve TeO₃⁻²'nin sınırlı yüzey reaksiyonuna uygun bir potansiyelde elektrodepozit edildi. PbS, PbSe ve PbTe filmler, XRD (X-ışınları kırınımı), STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu), AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve yansıma absorpsiyon FT-IR teknikleri ile karakterize edildi. STM, AFM ve XRD sonuçları, oldukça yüksek kristal özelliğe sahip kübik kurşun kalkojenit filmlerin kinetik olarak tercih edilen (200) yöneliminde epitaksiyel olarak depozit edildiğini gösterdi. Kurşun kalkojenit filmlerin kuantum hapsolme etkisi yansıma-soğurma FT-IR ölçümleri ile tespit edildi.

2007, 197 sayfa

Anahtar Kelimeler: PbS, PbSe, PbTe, potansiyel altı depozisyon, elektrodepozisyon, kodepozisyon, ince film, kuantum hapsolme etkisi, X ışını diffraksiyonu, taramalı tünelleme mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of PbS, PbSe and PbTe THIN FILMS on Au(111) by A NEW ELECTROCHEMICAL CO-DEPOSITION METHOD

Tuba ÖZNÜLÜER

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

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Lead chalcogenides (PbS, PbTe and PbSe) are narrow band gap semiconductors which are largely used in thermoelectric (TE) and infrared (IR) applications. Size-quantized films of lead chalcogenide were synthesised on Au (111) substrate using a novel and practical electrochemical method, based on the co-deposition at a constant potential, which is determined from the UPD regions of each elements. PbS thin films were electrodeposited on Au(111) from aqueous solution (pH=4) of PbEDTA⁻² and HS⁻ at the UPD of Pb and S, which promotes atom by atom growth of a compound semiconductor. PbSe thin films were grown from a weak acidic solutions (pH=5) containing lead complexed with EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) and SeO₂. PbTe films were electrodeposited at a potential suitable with the reductive UPD wave of Pb²⁺ and surface-limited reaction of TeO₃⁻² (Te⁺⁴) on Au(111) substrates from alkaline solutions (pH=9). PbS, PbSe and PbTe films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM) and reflection absorption-FTIR (RA-FTIR). Observations of AFM, STM, and XRD revealed that cubic lead chalcogenide films having highly crystallinity were epitaxially deposited at a kinetically preferred (200) orientation on the Au(111) substrates. The quantum-confinement effect of the lead chalcogenide films were confirmed by reflection absorption-FTIR measurements.

2007, 197 pages

Keywords: PbS, PbSe, PbTe, underpotential deposition, electrodeposition, co-deposition, thin films, quantum confinement effect, X ray diffraction, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy .

TEŞEKKÜR

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

Başta tezimin tümünde büyük bir emeği bulunan danışmanım, 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,

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

Başta Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ, Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU, Sayın Arş. Gör. İbrahim ERDOĞAN, Sayın Arş. Gör. Faruk PAK, Sayın Arş. Gör. Fatma BAYRAKÇEKEN ve Sayın Ali YEŞİLDAĞ olmak üzere tüm Analitik kimya araştırma grubuna, kimya bölümündeki tüm saygıdeğer hocalarıma ve arkadaşlarıma, kimyasal depo sorumlusu Sayın Fatih AKIN'a teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen maddi ve manevi gösterdikleri özveri ve sevgiden dolayı aileme, özellikle ablam Melek ÖZNÜLÜER'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Teşekkürü bir borç bilirim.

Tuba ÖZNÜLÜER

Eylül, 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	35
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER	91
3.1. Materyaller.....	91
3.2. Elektrokimyasal Hücreler	91
3.1.2. Elektrotlar.....	92
3.1.2.a. Referans elektrot	92
3.1.2.b. Çalışma ve karşıt elektrotlar	95
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit	99
3.1.4. Çözeltiler.....	99
3.1.5.Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)	100
3.2. Yöntemler	101
3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler	101
3.2.1.1. Voltametri.....	101
3.2.1.2. Potansiyel kontrollü elektroliz	107
3.2.2. Absorpsiyon ve Fotofiziksel Proseslere Dayanan Yöntemler	108
3.2.2.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Visible).....	108
3.2.2.2. İnfrared Bölge (IR) Spektroskopisi.....	110
3.2.3. Yüzey analiz Yöntemleri	114
3.2.3.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM).....	115
3.2.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	118
3.2.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi	121

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	127
4.1. PbS, PbTe ve PbSe'nin Yeni Bir Elektrokimyasal Depozisyon Yöntem İle Sentezi ve Karakterizasyonu	127
4.2. PbS İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	129
4.2.1. Dönüşümlü Voltametri ile PbS Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi	129
4.2.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen PbS'ün STM ve AFM ile Morfolojisinin Belirlenmesi.....	135
4.2.3. PbS'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi	142
4.2.4. PbS'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi	144
4.3. PbSe İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	129
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri ile PbSe Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi	152
4.3.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen PbSe'ün STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi	157
4.3.3. PbSe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi	163
4.3.4. PbSe'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi	165
4.4. PbTe İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	170
4.4.1. Dönüşümlü Voltametri ile PbTe Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi	170
4.4.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen PbTe'ün STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi	174
4.4.3. PbTe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi	181
4.4.4. PbTe'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi	183
5. SONUÇ.....	187
KAYNAKLAR	190
ÖZGEÇMİŞ.....	198

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzey alanı
A	Çekirdekleşme hız sabiti
Å	Angstrom
a_B	Bohr uyarma yarıçapı
a^*_{Mads}	Denge şartları altındaki atomların yüzey aktivitesi
a_{Mads}	Adsorplanmış atomların yüzey aktivitesi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
C	Konsantrasyon
c	Işık hızı
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektronun yükü
E_e	Dengedeki elektrot potansiyeli
E_g	Band aralığı enerjisi
E_g^*	Değişen bant aralığı enerjisi
E_p	Pik potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
ECALC	Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi
EPMA	Elektron prob mikro analiz
F	Faraday sabiti
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
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_e^*	Elektronun etkin kütlesi
m_h	Boşluğun kütlesi
m_h^*	Boşluğun etkin kütlesi
ML	Tek tabaka
mM	Milimol
μ	Mikron
μ	Geçiş dipol momenti
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
SAM	Kendi kendine biriken tabaka
SILAR	Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon
SCE	Doygun kalomel elektrot
SHE	Standart hidrojen elektrot
SPM	Taramalı prob mikroskop
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
t	Zaman
t	Film kalınlığı
t_m	Maksimum zaman
TEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	Ultra viyole-görünür bölge
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
θ	Bir türün yüzeyi kaplama oranı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak iki, sekiz ve sonsuz sayıda Li atomu için 2s orbitallerinin enerjisi.....	2
Şekil 1.2. Katıların üç türü için enerji-düzey band diyagramları.....	3
Şekil 1.3. Yarıiletken tipleri.....	5
Şekil 1.4. Farklı boyutlardaki PbSe nanokristallerinin fotoluminesans spektrumu	6
Şekil 1.5. (a) İletken ve (b) yarıiletkenlerde enerji seviye yoğunluğunun şematik olarak gösterimi.....	8
Şekil 1.6. Kuantum-sınırlı yapıların boyutla birlikte enerji seviyelerinin yoğunluğunun değişimi.....	10
Şekil 1.7. (a) Bachtold ve ekibinin karbon nanotüplerle, (b) Hu Yuang ve grubunun altın nanotelleri kullanarak gerçekleştirdikleri mantık devrelerinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 1.8. (a) tek kristal, (b) polikristal, (c) amorf kristal yapıları	13
Şekil 1.9. Bir substrat üzerinde, bir metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları.....	17
Şekil 1.10. (a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi) (b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) (c) Frank-van der Merve (tabaka-tabaka büyüme)	22
Şekil 1.11. (a) Au(111) elektrot üzerinde 0,05 M H ₂ SO ₄ ve 1 mM CuSO ₄ içerisinde Cu tek tabakasının UPD potansiyelinde oluşumu ve sıyrılmasına ait dönüşümlü voltamogramı (b) Au(111) üzerindeki Cu için adsorpsiyon izotermi ve adsorplanan tabakalar için modellerin şematik gösterimi	25
Şekil 1.12. 5 mM 0,05 M H ₂ SO ₄ ve 0,05 mM CuSO ₄ içerisindeki Au(111) elektrotun (a) Cu depozisyonundan önce (b) -0,40 V'daki depozisyonundan sonraki STM görüntüleri.....	27
Şekil 1.13. Au(111) substratı üzerinde PbS bileşik yarıiletkeninin ECALC prosesiyle oluşumunun şematik gösterimi.....	30
Şekil 1.14. PbS'ün kodepozisyon prosesiyle ilgili potansiyel bölgelerinin ve depozisyonların şematik gösterimi.....	33

Şekil 2.1. 1 mM Pb ²⁺ ihtiva eden 0,1 M HClO ₄ çözeltisinin Au(111) elektrot üzerinde 20 mV/s tarama hızındaki UPD bölgesine ait voltamogram.....	38
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).....	40
Şekil 2.3. 2 mM Na ₂ S içeren çözeltiden (pH:12) 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramlar (a) Polikristalin Au elektrot (b) Au(111).....	43
Şekil 2.4. Sülfür elektrodpozisyonu için (6 x 6 nm ²) boyutlarında alınmış in situ STM görüntüleri; a) -0.60 V'da S ₈ yapısı, b) -0.65 V'da hem S ₈ yapısı hem de (√3 x √3)R30° yapısı, c) -0.70 V'da S ₃ yapısı, d) -0.75 V'da hem S ₃ yapısı hem de (√3 x √3)R30° yapısı, e) -0.80 V'da (√3 x √3)R30° yapısı, f) -1.0 V'da Au(111) yüzeyindeki basamak kenarlarında (1 x 1) sülfür yapısı.....	44
Şekil 2.5. 0.1 M NaOH + 3 mM Na ₂ S içerisinde buharlaştırılan Au(111) için siklik voltamogram	45
Şekil 2.6. Au elektrotun, a) (1 mM Na ₂ S + 0,10 M K ₂ SO ₄ + 0,1 M KOH) içeren çözeltideki ve b) (6 mM Na ₂ S ₂ O ₃ + 0,1 M K ₂ SO ₄ + 0,1 M KOH) içeren çözeltideki 5 mV.s ⁻¹ tarama hızlarında alınmış voltamogramlar	46
Şekil 2.7. 0.5 M Na ₂ SO ₄ içerisinde 4 mM H ₂ SeO ₃ içeren çözeltide Au üzerinde elde edilen siklik voltamogram (—) ve (---) mikrogravimetri spektrumu.....	49
Şekil 2.8. Ag(111) substrat üzerinde oluşturulan yığın Se'un 10 mM NaOH çözeltisi içinde sıyrılmasına ait voltamogram	52
Şekil 2.9. Ag(111) substrat üzerinde oluşturulan yığın selenyumun a) -1,04 V ve b) -1,19 V'da sıyrılmaları ile elde edilen STM görüntüleri	53
Şekil 2.10. 1 mM SeO ₂ ve 0,100 M HClO ₄ içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s).....	54
Şekil 2.11. Au(111) elektrotun pH'sı 5,7 olan 0,5 mM HSeO ₃ ⁻ çözeltisi içerisinde alınan voltamogramı.....	56
Şekil 2.12. 0,4 mM Te ⁴⁺ ve 10 mM H ₂ SO ₄ içeren çözeltiden Au elektrotlar üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	58
Şekil 2.13. 0,25 mM TeO ₂ ve 0,1 M HClO ₄ içeren çözeltiden, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyon bölgesine ait 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı	61

- Şekil 2.14. **(a)** Bir polikristalin Au elektrotta Te depozisyonuna pH'nın etkisinin elektrokimyasal incelemesi. **(b)** Te CV üzerine pH etkisinin tek bir ECALE çevrimi ile Cd ve Te'ün redüktif elektrodpozisyonunu nasıl kolaylaştırabileceğinin gösterimi; **(A)** pH 2 çözeltisindeki Te **(B)** pH 10,2 çözeltisindeki Te ve **(C)** pH 5,7 çözeltisindeki Cd.....63
- Şekil 2.15. SnO₂ substrat üzerinde -0,45 ve -0,95 V potansiyelleri arasında pH 5'de elektrodpozit edilen PbS filmlerinin a) XRD spektrumu, b) SEM görüntüsü.....68
- Şekil 2.16. 10 mM Pb(ClO₄)₂ içeren 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin S/Au(111) (kalın çizgi) ve çıplak Au(111) (kesikli çizgi) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızındaki UPD bölgesine ait sıklık voltamogram (Torimoto *et al.* 2002).....71
- Şekil 2.17. (a) SAM'in karboksilat uçlu bölgelerinde büyüyen yoğun (b) SAM'in metil uçlu bölgelerinde büyüyen PbS kistallerinin SEM görüntüleri (Meldrum *et al.* 1999).....72
- Şekil 2.18. Kasowski ve grubu ve daha öncede Nosaka tarafından yapılmış olan PbS elektrodpozisyonu çalışmalarında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbS kristal boyutu ile değişimini gösteren grafik.....73
- Şekil 2.19. Pb⁺², Se⁺⁴ ve EDTA içeren asetik asit çözeltisinde dönen disk elektrotta alınan polarizasyon eğrileri (Molin and Dikuser 1995).....75
- Şekil 2.20. SnO₂ üzerinde elektrodpozit edilen PbSe ince filminin a) SEM görüntüsü b) XRD spektrumu (Saloniemi *et al.* 1998).....80
- Şekil 2.21. (a) 1 mM HSeO₃⁻, 0,1 M CH₃COONa (kesikli çizgi) ve 0,1 M EDTA içeren çözeltide Au elektrotta ait dönüşümlü voltamogram, (b) pH 3,5'de 0,1 M Pb(EDTA)²⁻ ve aynı pH'da sadece Pb²⁺ (kesikli çizgi) içeren bir çözeltide Au elektrotta alınan dönüşümlü voltamogram (Saloniemi *et al.* 2000).....82
- Şekil 2.22. A) Au(111) elektrot üzerinde Pb²⁺, Se⁺⁴ ve EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden alınmış voltamogram (İçteki şekil: I. Pik potansiyelindeki PbSe oluşumu sonucu alınan XRD verisi) B) I. Pik potansiyelindeki PbSe oluşumu sonucu alınan STM görüntüsü (Hens *et al.* 2005).....84

Şekil 2.23. (a) ECALE ile 50 çevrim sonucu elde edilen PbSe ince filmine ait X-ışınları kırınımı (b) Farklı sayıda çevrimler sonucu elektrodepozit edilen PbSe ince filminin absorpsiyon spektrumu (Vaidyanathan <i>et al.</i> 2004).....	85
Şekil 2.24. a) -0,12 V b) -0,15 V'da 0,01 M HTeO_2^+ , 0,05 M Pb^{+2} ve 1 M HNO_3 içeren çözeltiden Au substrat üzerinde elektrodepozit edilen PbTe filmlerin SEM görüntüleri (Xiao <i>et al.</i> 2006).....	90
Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullanılan üç elektrotlu kapalı tip bölünmemiş hücrenin şematik gösterimi	91
Şekil 3.2. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot	94
Şekil 3.3. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi	97
Şekil 3.4. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller	98
Şekil 3.5. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ölçeğindeki görüntüsü.....	98
Şekil 3.6. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat	100
Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı potansiyel değişimi	102
Şekil 3.8. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) EC tip dönüşümlü voltamogramlar	103
Şekil 3.9. 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 50 mV/s).....	100
Şekil 3.10. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema	110
Şekil 3.11. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu	113
Şekil 3.12. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik görünüşü	117
Şekil 3.13. 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> 2002).....	117
Şekil 3.14. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sisteminin şematik görünüşü	120
Şekil 3.15. Bir X-ışını tüpünün şeması	122
Şekil 3.16. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi	124

Şekil 4.1. 0,002 M Na ₂ S ve 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au (111) elektrotun 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı	130
Şekil 4.2. a) 0,05 M Pb(CH ₃ COO) ₂ ; (b) 0,05 M Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) elektrotun 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	131
Şekil 4.3. 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) elektrot üzerinde Pb'nun anodik ve katodik piklerinin tarama hızı bağımlılığı	132
Şekil 4.4. 0,002 M Na ₂ S ve 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan dönüşümlü voltamogram ile 0,05 M Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramın karşılaştırılmış hali	134
Şekil 4.5. Kurşun ve sülfür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, -480 mV'ta (a) 30 saniye (b) 1 dakika boyunca depozit edilen PbS nanoparçacıklarının (1000 nm x 1000 nm)'lik alanda alınan STM görüntüleri.....	136
Şekil 4.6. Kurşun ve sülfür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -480 mV'ta (a) 5 dakika (b) 10 dakika boyunca depozit edilen PbS'ün (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.....	138
Şekil 4.7. Kurşun ve sülfür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -480 mV'ta (a) 15 (b) 20 dakika boyunca depozit edilen PbS'ün (3000 nm x 3000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.....	139
Şekil 4.8. Potansiyel kontrollü olarak -480 mV'da 30 dakika boyunca tek kristal Au(111) üzerinde depozit edilen PbS kristallerinin (a) (7000 nm x 7000 nm) (b) (5000 nm x 5000 nm)'lik alanlarda alınan AFM görüntüleri.....	141
Şekil 4.9. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde (a) 15 dakika (b) 30 dakika boyunca elektrodpozit edilen PbS ince filmlerinin X-ışınları kırınimleri. Radyasyon kaynağı: Cu-K α	142
Şekil 4.10. Farklı depozisyon zamanlarında Au substratlar üzerinde depozit edilen PbS filmlerinin refleksiyon-absorbsiyon FTIR spektrumları (RA-FTIRS). Karşılaştırma amacıyla absorbans spektrumları yeniden ölçeklendirilmiştir.....	145
Şekil 4.11. PbS'ün farklı depozisyon zamanları için (Ahv) ² 'nin hv'ye karşı grafiği....	147

Şekil 4.12. Au(111) substrat üzerinde depozit edilen PbS'ün band aralığı enerjisinin film kalınlığına bağlı olarak değişimi	151
Şekil 4.13. 1 mM Se ve 0,4 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 5 mV/s tarama hızında alınan siklik voltamogram.....	153
Şekil 4.14. 0,4 M Pb ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 5 mV/s tarama hızında alınan siklik voltamogramı.....	155
Şekil 4.15. 1 mM Se ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan voltamogram ile 0,4 M Pb ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramların çakıştırılmış hali	156
Şekil 4.16. Kurşun ve Selenyum içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta (a) 5 dakika (b) 10 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan STM görüntüleri.....	158
Şekil 4.17. Kurşun ve Selenyum içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta (a) 15 dakika (b) 20 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan STM görüntüleri.....	159
Şekil 4.18. Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta (a) 40 dakika (b) 60 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (3000 nm x 3000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.....	161
Şekil 4.19. Tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta (a) 90 dakika (b) 120 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (3000 nm x 3000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri	162
Şekil 4.20. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde (a) 1 saat (b) 2 saat boyunca elektrodpozit edilen PbSe ince filmlerinin XRD spektrumları.....	165
Şekil 4.21. Farklı depozisyon zamanlarında Au substratlar üzerinde depozit edilen PbSe filmlerinin refleksiyon-absorpsiyon FTIR spektrumları (RA-FTIRS). Karşılaştırma amacıyla absorbands spektrumları yeniden ölçeklendirilmiştir.....	166
Şekil 4.22. PbSe'un farklı depozisyon zamanları için $(Ah\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.....	168

Şekil 4.23. PbSe'un band aralığı enerji değerinin film kalınlığına bağlı olarak değişimi.....	169
Şekil 4.24. 0,001 M TeO ₂ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 25 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram	170
Şekil 4.25. 0,3 M Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	173
Şekil 4.26. 0,001 M TeO ₂ ve 0.32 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan voltamogram ile 0,3 M Pb(CH ₃ COO) ₂ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramının aynı ekseninde gösterimi.....	174
Şekil 4.27. Kurşun ve Tellür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta (a) 15 dakika (b) 1 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (1000 nm x 1000 nm)'lik alanda alınan STM görüntüleri.....	176
Şekil 4.28. Kurşun ve Tellür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta (a) 3 saat (b) 6 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri CdSe'un farklı depozisyon süreleri için değişen bant aralığı değerleri.....	177
Şekil 4.29. Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta (a) 8 saat (b) 10 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri	178
Şekil 4.30. Tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta (a) 12 saat (b) 15 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri	180
Şekil 4.31. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde (a) 6 saat (b) 15 saat boyunca elektrodpozit edilen PbTe ince filmlerinin XRD spektrumları.....	181
Şekil 4.32. Farklı depozisyon zamanlarında Au substratlar üzerinde depozit edilen PbTe filmlerinin refleksiyon-absorpsiyon FTIR spektrumları (RA-FTIRS).....	184
Şekil 4.33. PbTe'ün farklı depozisyon zamanları için (Ahv) ² 'nin hv'ye karşı grafiği.....	185
Şekil 4.34. PbTe'ün band aralığı enerjisinin film kalınlığına bağlı olarak değişimi ...	186

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Şekil 3.3'teki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi.....	97
--	----

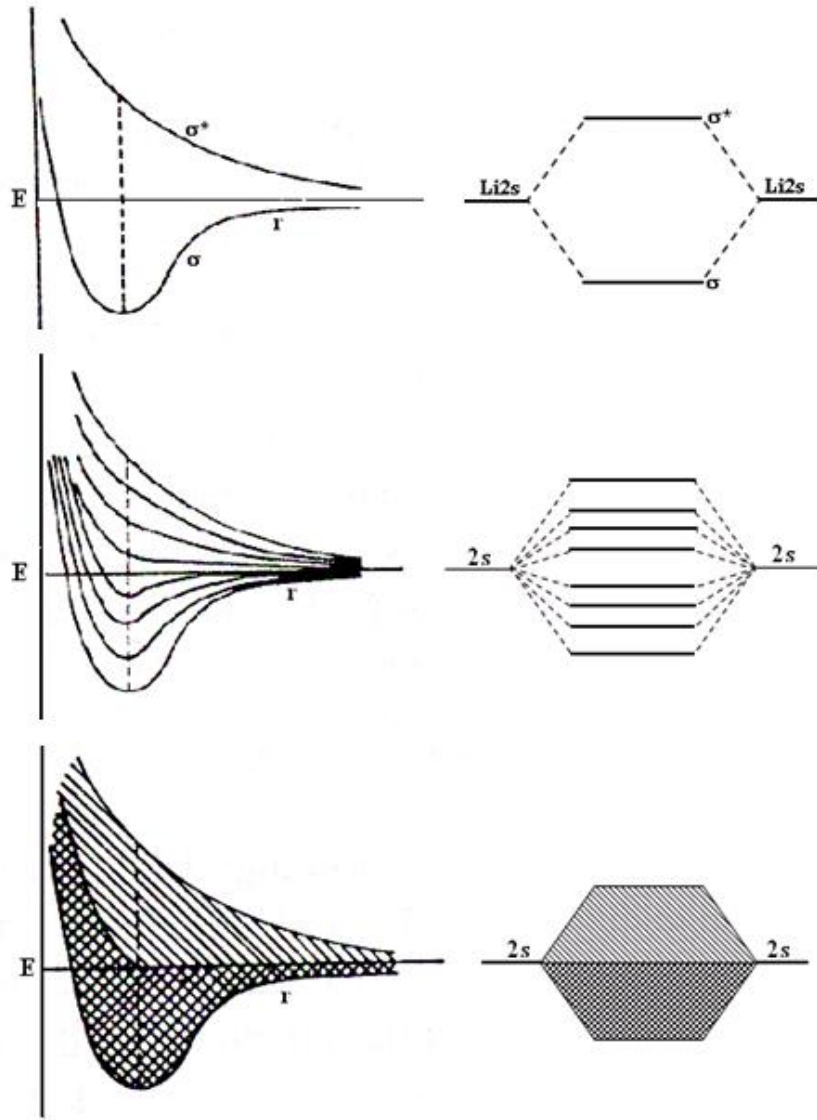
1. GİRİŞ

Günümüzde nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte elektronik ve bilgisayar alanlarında meydana gelen ilerlemeler, teknolojiye bilgi üreten birçok modern cihazın temelini oluşturan yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuştur. Yarıiletken yapıya sahip materyaller, diyot ve transistör olarak elektronik cihazlarda elektronik devre elemanı olarak kullanım alanı bulmalarının yanı sıra, modülatör ve dedektör olarak da optiksel ağın vazgeçilmez parçalarını oluştururlar. Elektronik ve optik cihazları oluşturan bu yarıiletken yapılara ilaveten, aynı zamanda yarıiletkenler, temel fizik kanunları ile yanıt bulunamayan "kuantum Hall etkisi" ve "boyutun küçültülmesiyle kazanılan özellikler" gibi günümüzde giderek önem kazanan araştırma konuları içinde aydınlatıcı bir yer teşkil ederler (Singh 2003).

Kuantum mekaniği ve uygulamalarının keşfi ile birlikte kristal katılardaki elektronların özelliklerini anlamak için en önemli bilimsel teorilerden birisi, şüphesiz ki band kuramı olmuştur. Moleküler orbital teorisinin bir türevidir olan band teorisi ve onun sonucunda geliştirilen etkin kütle teorisi iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler arasındaki farkların anlaşılmasına olanak sağlamıştır.

Birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde bulunan her atom, elektron dalga fonksiyonlarında etkileşimlerin olmadığı, kendisine ait bir elektronik enerji seviyesine sahiptir. Bu atomlar birbirlerine yaklaştıklarında komşu atomlar arasında değişik etkileşimler meydana gelir. Diğer bir ifadeyle, atomlardaki elektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bir atomda aynı orbital içerisinde aynı kuantum sayısına sahip iki elektronun bulunamayacağını ifade eden bu ilkeye bağlı olarak, kristal bir katı içerisinde de aynı kuantum sayısına sahip elektronların bulunması mümkün değildir. Atomlar arası mesafe azaldığında elektronların dalga fonksiyonları, Pauli prensibini bozmamak için üst üste binmeye başlar ve izole edilmiş atomların ayrık enerji seviyelerinin yeni seviyelere yarılması gibi bir durum söz konusu olur. Böylece birbirlerine yeteri kadar yaklaşan atomların atomik enerji düzeylerinde bu ilkeye göre yarılmalar meydana gelecektir.

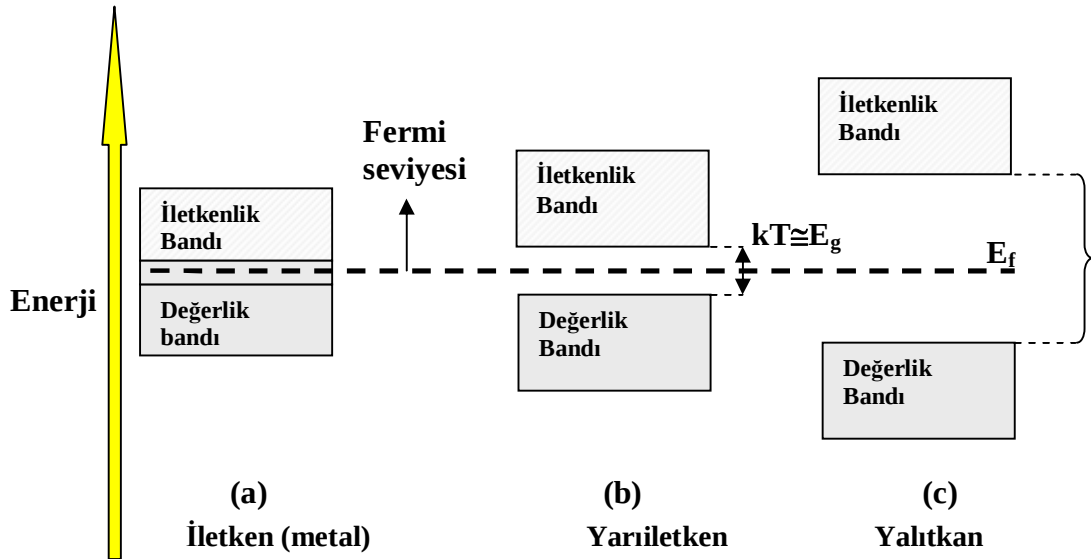
Yarılmış olan bu enerji düzeyleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Birbirlerine bu kadar yakın enerji düzeylerinin bir aradaki haline enerji bantları adı verilir. Yarılmış enerji düzeyleri aralarındaki farkın küçük olması nedeniyle sürekli bir yapı olarak kabul edilir. Atomlar arası uzaklığa bağlı olarak, Li kristaline ait band yapısının oluşumu Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak iki, sekiz ve sonsuz sayıda Li atomu için $2s$ orbitallerinin enerjisi (Mortimer 1997).

Tamamen dolu en düşük enerjili dolu band, kristal atomlarının iç elektronlarından oluşur. Bu elektronlar, materyali oluşturan atomlar arasındaki bağlanmada yer almazlar.

Bunun yerine, bağlanmada rolü daha yüksek enerjiye sahip değerlik bandındaki elektronlar görev alır. Bir diğer band olan iletkenlik bandı ise, her bir atom veya molekül içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine sahiptir. İletkenlik bandı elektronları, bir atom veya molekül içerisinde uyarılmış hale yükseltilecek elektronların enerjilerine benzerlik gösterirler ve bunlar katı içerisinde serbest hareket etme derecesine sahiptirler. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı, yasaklanmış bölge olarak ifade edilen ve genellikle eV cinsinden verilen band aralığı enerjisi (E_g) olarak adlandırılır. Yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler gibi farklı materyal türleri için band enerji seviyeleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Burada, kT termal uyarma enerjisi, E_f Fermi enerjisi ve E_g band aralığı enerjisini ifade eder.

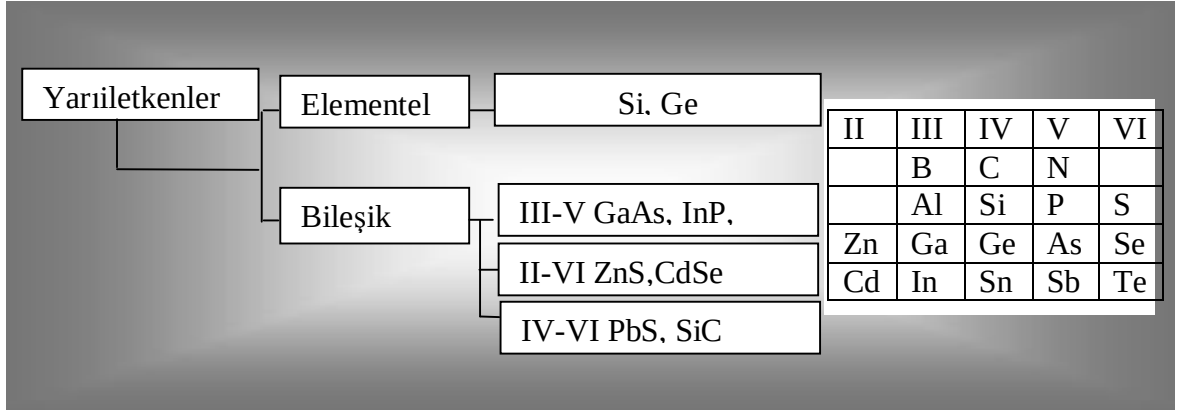


Şekil 1.2. Katıların üç türü için enerji-düzey band diyagramları.

Band aralığı enerjisinin büyüklüğü bir yarıiletken içerisindeki elektron iletiminin anlaşılması için oldukça önemlidir. Bir katının elektriği iletebilmesi için, onun direncinin materyalin içerisindeki elektronun kısmen veya tamamen serbest hareketini sağlayacak derecede küçük olması gerekir. Yalıtkanlarda, değerlik bandı tamamen doludur ve elektronun hareketi yani elektriksel iletkenlik, ancak verilen enerji değerlik elektronlarını yasaklanmış kuşağın üstündeki iletkenlik bandına uyardırmaya yetecek kadar büyükse mümkündür. Yalıtkanlarda elektriksel iletkenliğe büyük bir direnç

oluşmasına neden olan böyle bir uyarma, normal şartlar altında meydana gelemeyeceğinden yalıtkanların iletkenlikleri son derece düşüktür. Metal gibi değerlik bandı ve iletkenlik bandı kısmen örtüşen iletkenlerde ise, değerlik bandındaki elektronların bir kısmı aynı zamanda iletkenlik bandında da yer alır. Bu materyaller için band aralığı enerjisi sıfırdır ve değerlik elektronlarının bir kısmının iletkenlik bandında serbestçe hareket etmesi sonucu değerlik bandında boşluklar (hol) oluşur. Elektriksel iletim, katı içerisinde bu elektron ve boşlukların serbest hareketiyle sağlanır. Küçük band aralığı enerjisine sahip olan yarıiletkenler, yalıtkanlar ve iletkenler arasında bir elektriksel dirence sahiptirler. Normal termal bir uyarma, değerlik bandından iletkenlik bandına sınırlı sayıda elektronun hareket etmesi için yeterlidir ve direnç sıcaklık artışı ile azaltılabilir. Yarıiletkenlerde, değerlik bandı, iletkenlik bandından dar bir yasaklanmış kuşak ile ayrıldığından, elektronlar ısı enerjisi ile değerlik bandından iletkenlik bandına kolayca uyarılabilirler (Şekil 1.2.b). Bu şekilde bir kısım elektronların değerlik bandından uzaklaştırılması ile meydana getirilen boşluklar, değerlik bandında kalan diğer elektronların elektriksel bir alanın etkisi altında hareket etmelerine imkan verir. Böylece iletkenlik her iki band tarafından sağlanmış olur.

Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin iletkenlikleri, 10^5 ile 10^{-4} S.cm⁻¹ arasındadır ve iletkenliği 10^{-6} S.cm⁻¹ den daha küçük olan maddeler yalıtkan özellik gösterirler. Band aralığı enerji değerlerine göre ise, yaklaşık olarak 0-4 eV arasındaki değerlere sahip maddeler yarıiletken olarak kabul edilmektedir. Bugün bilinen en önemli yarıiletkenlerden elementel yarıiletkenlere: silisyum (Si) ve germanyum (Ge); ikili bileşik yarıiletkenlere: kurşun sülfür (PbS), bakır oksit (Cu₂O), kurşun tellür (PbTe), kadmiyum sülfür (CdS), galyum arsenit (GaAs) ve indiyum fosfit (InP); üçlü bileşik yarıiletkenlere: alüminyum galyum arsenit (Al_{1-x}Ga_xAs), kadmiyum kurşun sülfür (Cd_{1-x}Pb_xS) ve civa kadmiyum tellür (Hg_{1-x}Cd_xTe) örnek olarak verilebilir. Genel olarak, yarıiletkenler iki ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.3).

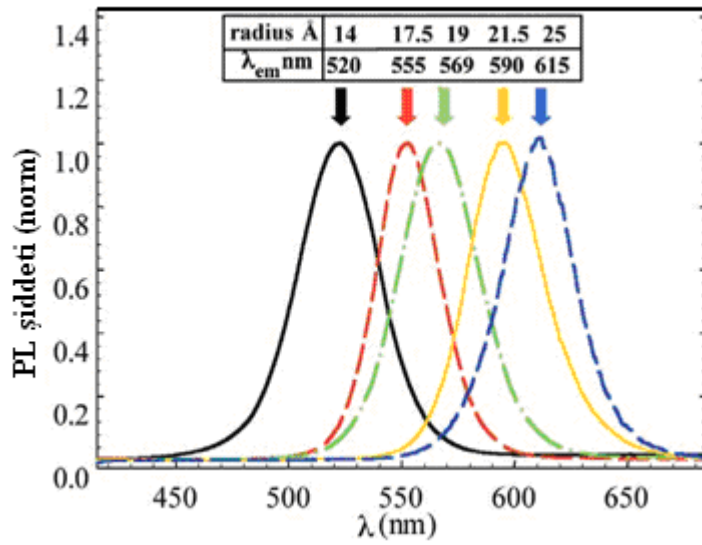


Şekil 1.3. Yarıiletken tipleri.

Görüldüğü gibi bu sınıflandırma (organik yarıiletkenler hariç) sadece inorganik elementleri kapsamaktadır. Bazı safsızlık elementlerinin katılanması (doping) yoluyla yada örgü bozuklukları ile de bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Örneğin, saf silisyuma belirli bir oranda bor katıldığında iletkenlik yaklaşık yüz bin kat artar. Genellikle saf silisyum veya germanyuma, IIIA grubu elementlerinin (Al, Ga veya In) katılması ile p-tipi ve VA grubu elementlerinin (P, As, Sb veya Bi) katılması ile de n-tipi adı verilen iki farklı yarıiletken elde edilebilir.

Yarıiletkenleri, yalıtkan ve iletken materyallere göre üstün kılan en önemli özellik, boyutun bir fonksiyonu olarak bu materyallerin temel özelliklerinde meydana gelen büyük değişimlerdir. Özellikle son yıllarda, nano boyutlara kadar küçültülen yarıiletken materyallerin makro boyutlardaki yarıiletkenlere göre daha farklı ve daha üstün elektriksel, optiksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları gösterildi (Alivisatos 1996). Örneğin, CdS'ün boyutu moleküler seviyeden makroskobik kristal boyuta doğru değiştirildikçe band aralığı enerjisinin 4,5 eV'dan 2,5 eV değerine ve en düşük izinli optiksel uyarılma için radyoaktif yaşam süresinin ise 10 piko saniyeden birkaç nano saniyeye değiştiği gözlemlendi. Kaynama sıcaklığının ise 400°C'den 1600°C'ye yükseldiği tespit edildi. Bir diğer göze çarpan örnek ise özellikle infrared dedektörlerinde yaygın kullanım alanı bulan PbSe kristallerinin, boyutlarına bağlı olarak görünür bölgede değişik renklerde ışık yayabilen merkezler oluşturmalarıdır (Pietryga *et al.* 2004) (Şekil 1.4).

Temel özelliklerdeki bu büyük değişim, sadece boyutun küçültülmesi sonucu tek bir kimyasal bileşime sahip bir materyalde gerçekleştirilir ve bu özellik ışık saçıcı diyotlar ve diğer optiksel ve elektriksel cihazlarda bir avantaj olarak kullanılabilir. Bu makroskobik nanokristal özelliklerinin boyuta bağımlı olarak farklılık göstermesi serbest enerji değişimi ve kuantum sınırlama etkisi mekanizmalarının bir sonucu şeklinde izah edilebilir.



Şekil 1.4. Farklı boyutlardaki PbSe nanokristallerinin fotoluminesans spektrumu (Pietryga *et al.* 2004).

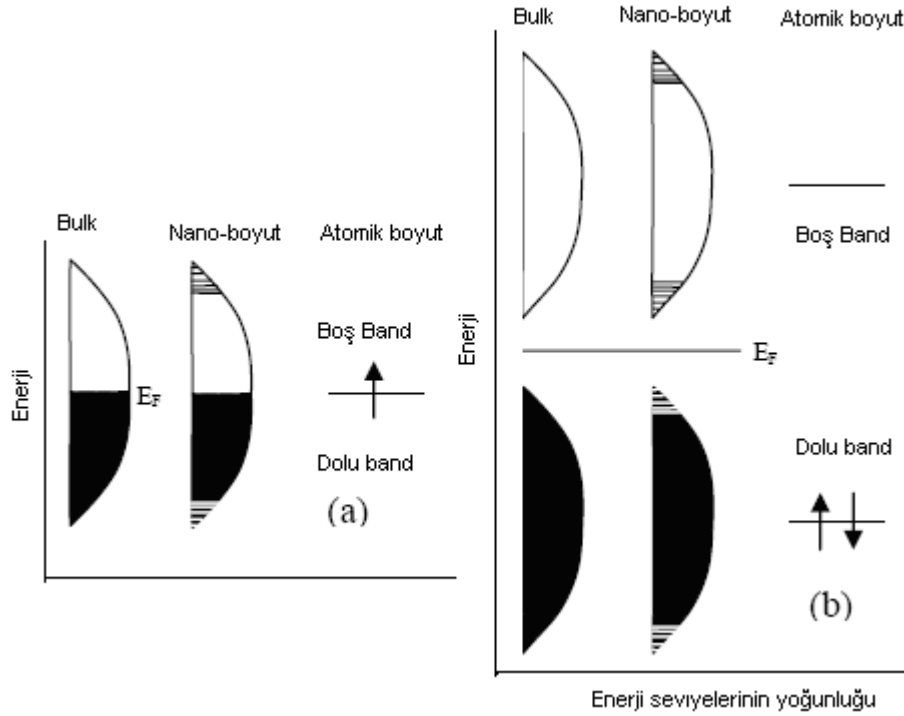
Onlarca veya binlerce atomdan oluşan nanokristaller, bulk halleriyle karşılaştırıldığında geometrik açıdan çok daha büyük yüzey-hacim oranına sahiptirler (Wang and Herron 1991). Herhangi bir materyalde yüzey atomları toplam serbest enerjiye farklı bir katkıda bulunur ve dolayısıyla geniş yüzeye sahip nanokristallerin fiziksel ve termodinamik davranışlarında meydana gelen kaynama noktasının düşmesi, faz geçiş basıncının yükselmesi gibi büyük değişiklikler bununla özdeşleştirilebilir. Önceden, nanokristallerin yüzey morfolojisinin çoğunlukla düzensiz olduğu düşünülüyordu, fakat ilerleyen zamanlarda nanokristallerin bulk kristallerinkine benzerlik gösteren, iyi belirlenmiş ara yüzeylere sahip oldukları görüldü. Böylece, düzenli şekillere sahip nanokristallerin parçacık boyutunun kontrolü sayesinde serbest enerjilerin değiştirilebilmesi gibi üstün bir yeteneğe sahip oldukları söylenebilir.

Aynı iç bağlanma geometrisine sahip yarıiletken materyaller boyutlarının değişimiyle birlikte bulk hallerinden daha farklı elektriksel ve optiksel özellikler gösterirler. Bu değişimin ana nedeni "kuantum hapsolme etkisi" olarak bilinen iç enerjinin bir fonksiyonu olarak kristalin enerji seviyelerindeki yoğunluğun sistematik değişiminden kaynaklanır (Alivisatos 1996). Diğer bir değişle, herhangi bir materyal için temel elektriksel ve optiksel özelliklerdeki bu büyük değişim, ancak elektronik enerji seviyeleri arasındaki uzaklığın sıcaklıkla aşılmasıyla gözlenebilir. Verilen herhangi bir sıcaklık için, yarıiletkenlerde meydana gelen bu değişim metaller, yalıtkanlar ve moleküler katılarla karşılaştırıldığında daha büyük oranda meydana gelmektedir. Bu fark, bir katının bandlarının atomik enerji seviyelerinin merkezi civarında olduğu ve bandların genişliğinin en yakın komşu etkileşim kuvvetine bağlı olması gerçeği düşünülerek anlaşılabilir. Moleküler kristallerde en yakın komşu etkileşimi veya Van der Waals etkileşimi zayıf olduğundan katıdaki bantlar dardır ve sonuçta nanokristal düzeyde, optik ve elektriksel özelliklerde çok büyük değişim beklenilmez. Materyalin boyutu arttıkça önce bandın merkezi sonrada sınırları genişler. Buna göre, Şekil 1.5.a'da gösterildiği gibi metallerde Fermi seviye bandın merkezinde ve ilgili enerji seviyesi aralığı da oldukça küçük olduğundan çok küçük boyutlarda bile elektriksel ve optik özellikler süreklilik gösterir (Cohen *et al.* 1987). Buna karşın, 10-1000 kadar atomdan oluşan nanometre ölçeğindeki bir yarıiletken sisteminde kuantum yapısı daha belirgin hale gelmekte ve bağ yapısı değişmektedir.

Kısacası, elektronların bulunabildiği enerji seviyeleri arasındaki farkın açılması, sürekli gibi algılanan fiziksel özellikleri etkileyerek onların kesikli olarak değişimine neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, nanometre ölçeğindeki yarıiletken yapılar, normal boyutlarına kıyasla çeşitli yeni özellikler sergilemektedirler. Örneğin, normal boyutlarda yarıiletken bir kristal olan silisyum, nano ölçeklere kadar küçültüldüğünde yalıtkan olabilmektedir.

Nano-yapıların sergiledikleri olağandışı özellikler yeni teknolojik uygulamalar için çok çeşitli olanaklar sağlamaktadır. Üstün elektronik, optik ve manyetik özelliklere sahip

avantajlı materyalleri üretebilme yeteneği, daha küçük, daha hızlı ve daha etkili ürün ve prosesleri sağlamak için önemlidir.



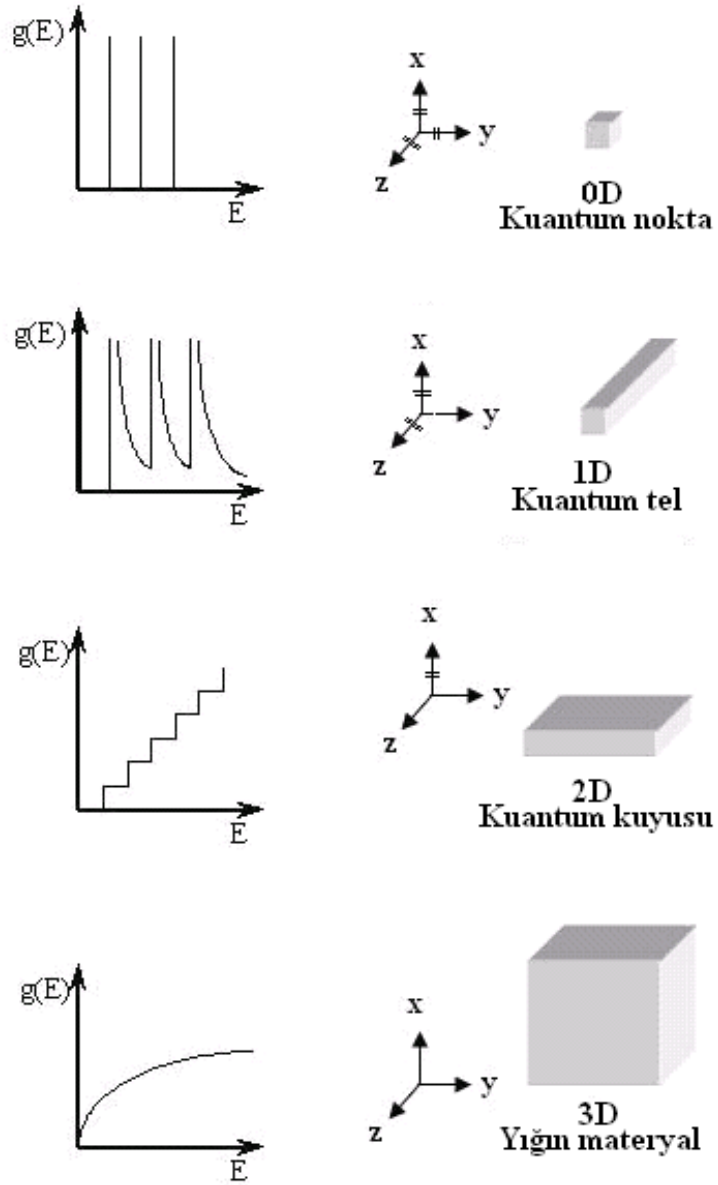
Şekil 1.5. (a) İletken ve (b) yarıiletkenlerde enerji seviye yoğunluğunun şematik olarak gösterimi.

Yarıiletken materyallerdeki büyük değişimlerden sorumlu olan ve ancak bu materyallerin en azından tek bir boyutunun 100 nm'den küçük olduğu durumlarda gözlenen “kuantum hapsolme etkisi” üç farklı gruptan oluşmaktadır (Fox 2005). Bunlar ince filmler, tabakalı yapılar, kuantum kuyuları ve süper örgüleri içeren iki boyutlu sistemler (2D); lineer zincir yapısına sahip katılar ve yarıiletken çubuk (rod) ya da tellerden (wire) oluşan tek boyutlu (1D) sistemler; kuantum noktalar (dot) ve kolloitler gibi boyutsuz (0D) yapılardır. Elektronların iki yönde serbest hareket edebildiği (yani z- ve y- yönlerinde) ve hareketin tek bir boyutta (yönde) sınırlandırıldığı (örneğin x- yönünde) yapılar bir kuantum kuyusu (well) olarak isimlendirilirler. Kuantum kuyular, ışık saçan diyotlar ve lazer diyotlar gibi optoelektronik cihazlarda kullanım alanı bulurlar. Kuantum kuyular genellikle daha küçük band aralığı enerjisine sahip bir yarıiletkenin belirli bir kalınlıktaki tabakasının, daha büyük band aralığı enerjisine sahip

başka bir yarıiletkenin tabakaları arasında büyütülmesiyle oluşur. Kuantum kuyu tabakası için ikili III-V yarıiletken GaAs ve bir bariyer materyali olarak da üçlü katkı yarıiletken AlGaAs birleşimini içeren ince filmlerin iki boyutlu büyümesi örnek olarak verilebilir. GaAs, katkı AlGaAs'den daha küçük band aralığı enerjisine sahiptir ve bu iletkenlik bandındaki elektronlar için sınırlı derinliğe sahip potansiyel kuyularının oluşumuna yönlendirir. Üstelik valans bandtaki yük taşıyıcıları, enerji-band diyagramındaki düşüslere sahip pozitif yüklü boşluklar olduğundan dolayı, GaAs'ın valans bandındaki boşlukların bir potansiyel kuyusundaki tuzaklar olduğu açıktır. Böylece, kuantum kuyusundaki elektron ve boşlukların her ikisi de x- yönünde sınırlandırılmış olur. Eğer hareket iki yönde de sınırlandırılırsa bu yapı bir kuantum tel olarak isimlendirilir. Bu durumda elektronlar sadece tek bir yönde (y-ekseninde) serbesttirler ve diğer iki yönde sınırlandırılmış bir hareket söz konusudur. Sonuçta, eğer hareket üç boyutta da sınırlandırılırsa, bu yapı bir kuantum nokta olarak isimlendirilir. Bir kuantum nokta içerisindeki elektronların hareketi üç yöndeki sınırlama sonucu kuantlaşmıştır. Şekil 1.6'da kuantum-sınırlı yapıların boyutla birlikte enerji seviyelerinin yoğunluğunun nasıl değiştiği gösterilmektedir.

Bu grafiklerden de anlaşılacağı gibi, kuantum sınırlamanın başlıca etkisi enerji spektrumunu ve enerji seviyelerinin yoğunluğunu modifiye etmektir. Yığın yarıiletkenindeki elektronlar yasak enerji aralığı (E_g) üzerindeki herhangi bir enerjiye sahip olabilirler ve bu enerji seviyelerinin yoğunluğu, $(E-E_g)^{1/2}$ ile orantılıdır. Bu durum, üç yöndeki serbest hareketin bir sonucudur. Sistemin etkin boyutu azaldıkça her bir yönde elektronların hareketi sınırlanır ve bu durum enerji seviyelerinin yoğunluğunun fonksiyonel şeklini değiştirir ve etkin band aralığı enerjisinin değişmesine neden olur. Sadece tek bir yönde kuantlaşmanın söz konusu olduğu kuantum kuyularında ise, band aralığı enerjisi bu tek yöndeki kuantum sınırlama etkisiyle kayar ve enerji seviyelerinin yoğunluğu her bir basamağa; $m_e^* / \pi \hbar^2$ (m_e^* ; elektronun etkin kütlesi) ile ifade edilen bir sabitin eklendiği ardışık basamaklardan oluşur. Kuantum tel durumunda ise, enerji seviyelerinin yoğunluğu Şekil 1.6'da gösterildiği gibi $E^{-1/2}$ ile orantılıdır. Kuantum noktalar da ise, üç yönde de hareket kuantlaşmıştır ve hiçbir şekilde sürekli bantlar söz konusu değildir. Enerji seviyelerinin yoğunluğu, her biri kuantlaşan seviyelerde bir takım

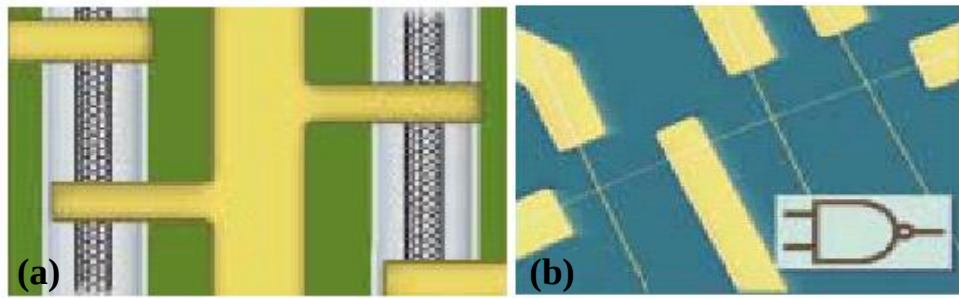
δ fonksiyonlarından oluşur. Bu durumda kuantum noktalar, yarıiletken fiziğindeki gibi sürekli bantlardan ziyade, ayrık enerji seviyelerine sahip "sahte atomlar" gibi davranırlar.



Şekil 1.6. Kuantum-sınırlı yapıların boyutla birlikte enerji seviyelerinin yoğunluğunun değişimi.

Nano ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskobik ölçekten tamamen farklı olup boyutun küçültülmesiyle birçok yararlı ve yeni özellik ortaya çıkmaktadır.

Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde ise, maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan bu değişik özellikleri kullanarak, nano-ölçekte yeni teknolojik aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Bütün bu gelişmelerle, 21. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren bir bilimsel ve teknolojik devrim başlamıştır. Nanometre boyutlarında oluşan ve kuantum etkilerini temel alan tek-elektronlu transistörler, diyotlar ve elektronik aygıtlar bu yeni teknolojinin yapı taşlarından bazılarını oluşturmaktadır. Bu aygıtların oluşturduğu, moleküler ve belki de tek-elektron seviyesinde sayısal işlemlerin yapıldığı nanoelektronik entegre devrelerin son 40 yıldır devam eden Moore yasasını, 2020 ve daha sonrasına taşıması beklenmektedir. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini bir ortak arakesitte buluşturmuştur. Hollanda'nın Delft Teknoloji Üniversitesi Uygulamalı Fizik Bölümünden Adrian Bachtold ve ekibinin gerçekleştirdikleri bir deneyde bir silikon yüzey üzerinde, iki metal kontağa tutturulan karbon nanotüplerin günümüz mikrobilgisayarlarında kullanılan alan etkili transistör gibi davrandığı bulundu (Bachtold *et al.* 2001). Yine benzer bir çalışma, Hu Yuang ve grubu tarafından birkaç mikron kalınlığına sahip altın nanotellerin kullanılmasıyla da elde edildi (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. (a) Bachtold ve ekibinin karbon nanotüplerle, **(b)** Hu Yuang ve grubunun altın nanotelleri kullanarak gerçekleştirdikleri mantık devrelerinin şematik gösterimi.

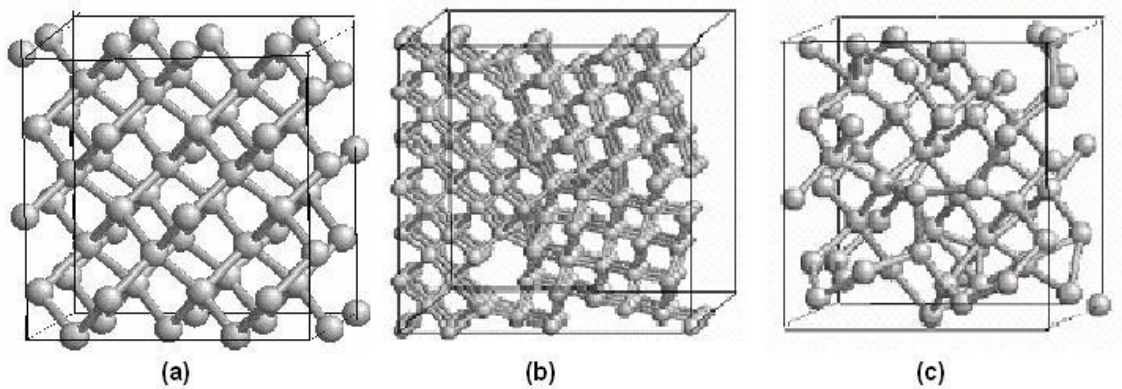
1947 yılında Bell laboratuvarında ilk transistörün keşfedilmesiyle birlikte elektronik teknolojisi hızla gelişerek bugünkü seviyesine ulaşmıştır. O yıllardan itibaren elementel bir yarıiletken olan Si elektronik teknolojisinde önemli bir yer tutmuştur. Fakat Si'un

indirekt band yapısından dolayı özellikle optoelektronik teknolojisinde kullanılamaması, araştırmacıları alternatif bir materyal arayışına yönlendirmiştir. Bu arayış 1980'li yıllardan itibaren GaAs, CdS, PbS, AlAs, ZnS, ZnTe ve InP gibi bileşik yarıiletkenlerin ince filmleri optoelektronik teknolojisinde silisyuma alternatif olmuştur. Yapay olarak elde edilen bileşik yarıiletkenler, elektronik cihazlar için saf silisyuma kıyasla daha yüksek hız ve daha düşük güç tüketimi sağlarlar. Bu nedenle günümüzde optoelektronik uygulamalar için genellikle GaAs ve InP temelli cihazlar kullanılmaktadır.

Yarıiletken teknolojisinde ince filmler çok değişik kullanım alanlarına sahiptirler. Yarıiletken ince filmler, başlıca elektronik uyarılmaya dayanan alan etkili transistörler (FET) ve ışık saçan diyotlar (LED) olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Gerilim kontrollü devre elemanı olan FET'ler, osilatör devrelerinde, televizyonda VHF yükselticilerde, vericilerde vb. kullanılmaktadır. Elektronik devrelerde ve sayısal sistemlerde gösterge olarak kullanılan, GaAs temelli bileşik yarıiletken LED'ler ise, elektrik enerjisinin ışık enerjisine dönüşümünü ve elektrik akımının yükselmesini sağlayarak en küçük devre elemanı olarak elektronik devrelerin temelini oluşturmaktadır. Yine bilgisayarı oluşturan en temel bileşenlerden mantık devreleri de, diyot ve transistör gibi bileşik yarıiletken elemanlardan oluşmaktadır. Ayrıca, aydınlatma ve haberleşme amaçlı olarak kullanılan güneş pilleri de GaAs, CdS, CdTe gibi bileşik yarıiletken maddelerden yapılırlar. 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'dir. Diğer bir kadmiyum kalkojenit olan CdTe ise, güneş pillerinde, infrared cihazlarında, gama ve X-ray dedeksiyonlarında kullanılmaktadır (Jackson *et al.* 1996).

Endüstriyel olarak üretilen yarıiletken cihazların başarılı olabilmesi, bu cihazların temelini oluşturan bileşik yarıiletken ince filmlerin kaliteli olmasına bağlıdır.

Yüksek kalitede filmler elde etmek için genellikle tek kristal forma sahip tabakalar gereklidir. Doğada, katı haldeki maddeler amorf, polikristal ve tek kristal tip olmak üzere belirli kristal yapısına sahiptirler (Şekil 1.8). Her bir tip materyal, içerisindeki düzenli bir bölgenin büyüklüğüyle karakterize edilir. Düzenli bölge, atom ve moleküllerin iyi bir şekilde düzenlendiği yada tekrarlanabilirliğe sahip oldukları özel bir hacimdir. Amorf materyaller yalnızca birkaç atom yada molekülün oluşturduğu düzenli yapıları içerirler ve daha çok rasgele bir düzenlenmeye sahiptirler. Polikristal materyaller ise, birçok atomik ya da moleküler boyutlardaki düzenlenmelerden oluşurlar. Fakat bu düzenli bölgelerin, birbirlerine göre yönelimleri ve büyüklükleri farklıdır. 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 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 üretildiklerinden dolayı yarıiletken film üretiminde kullanılan substratların yüzey özellikleri, aygıtların karakteristiğini etkilerler. Çünkü birçok depozi substratın yöneliminde büyür. Bazen de büyüme kinetiği gereği farklı yönelimde de büyüebilirler.



Şekil 1.8. (a) tek kristal, (b) polikristal, (c) amorf kristal yapıları.

Günümüzde, epitaksi esasına dayanan yöntemlerle tek kristal substratlar üzerinde tek bir kristal yönelime sahip yarıiletken ince filmler oluşturulabilir (Sze 1981). Epitaksiyel büyüme, bulk kristal yapısından daha üstün özelliklere sahip materyalleri oluşturmak için kullanılır. "Üzerinde" anlamına gelen "epi" ve "düzenlenme" anlamına gelen "taxis" latince kelimelerinden türetilen epitaksi, ince ve tek kristal forma sahip materyalin ince filminin yine tek bir kristal forma sahip bir substrat yüzeyinde büyütülmesidir (Singh 1995). Substrat ile üzerinde büyütülen materyal aynı türden kimyasal bileşime sahip ise homoepitaksi, aynı örgü sabitlerine sahip olmak şartıyla farklı türden ise heteroepitaksi olarak adlandırılır. InP substrat üzerinde büyütülen ve bir diyot lazer materyali olan InGaAsP ve Si; GaAs ve SiC substratları üzerinde depozit edilen SiGe, AlAs ve GaN tabakaları gibi epitaksiyel materyaller tüm yarıiletken cihazların üretiminde merkezdir (Jungbluth 1993). Aynı zamanda bu sistem içerisinde InP/InGaAsP ikilisi hemen hemen aynı örgü sabitine sahip bir heteroepitaksi örneğini oluştururken elektronik teknolojisinde kullanılan ve silisyum substrat üzerinde büyütülen yarıiletken silisyum ince filmi ise homoepitaksiye örnek olarak verilebilir.

Yarıiletkenlerin elektronik ve optik özellikleri, boyutlarının yanı sıra bu materyallerin kristal yapısına bağlı olarak da belirlenebildiğinden dolayı substrata bağlı olarak kristal yapısı değişen epitaksiyel ince filmleri üretme teknikleri araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Yetmişli yılların ortalarından beri bu fikir IBM araştırma merkezindeki Esaki ve Tsu'nun (1970) öncü çalışmaları ile temel kazanmıştır. Bir katı substrat üzerinde kristal yapısının değişimi ile temel özelliklerinin değiştirildiği epitaksiyel yapıdaki bu ince yarıiletken filmleri sentezlemek için günümüzde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

ALE (Atomik Tabaka Epitaksi) yöntemi, yüzey sıcaklığını kullanarak her bir elementin ardışık depozisyonuyla tek tabaka adsorpsiyonunu sağlar (Stickney 2001). ALE yöntemi üç şekilde uygulanmaktadır. Bunlar, VPE (Buhar Faz Epitaksi), LPE (Sıvı Faz Epitaksi) ve MBE (Moleküler Demet Epitaksi) teknikleridir (Suntola and Simpson 1990). Sıvı faz epitaksi prosesi (LPE), bileşik yarıiletkenlerin büyümesi için kullanılan ilk epitaksiyel prosestir. LPE, bir sıvı-katı dengesi kullanılarak sıcaklığı substrat sıcaklığından çok düşük olan çözeltiden, yarıiletken ince filmlerin elde edildiği

bir metottur. Düşük sıcaklık, yüksek saflık gibi avantajlara sahip olan bu metotla ince filmleri elde etmek zordur. Günümüzde LPE, örneğin HgCdTe gibi uzun dalga boylu dedektörlerin ve AlGaAs gibi çift heteroyapılı lazerlerin büyümesi için kullanılır. Buhar Faz Epitaksi (VPE), CVD'nin (Kimyasal Buhar Depozisyon) özel bir halidir. CVD yönteminde, yarıiletkeni ihtiva eden bir kimyasal buhar ortamından, bir substrat yüzeyi üzerine atomların kontrollü depozisyonuyla bileşik yarıiletken materyal epitaksiyel tabakaları halinde substrat üzerinde büyütülür. CVD'nin bileşim kontrolünün kolay olması, yüksek büyüme oranı gibi avantajlarının yanı sıra, 800-1000°C gibi yüksek sıcaklıklar gerektirmesi gibi dezavantajları da vardır. Aynı mantık esasına dayanan, metal organik kimyasal buhar depozisyonu (MOCVD) ve yakın mesafeli kimyasal buhar depozisyonu (CSVVD) gibi teknikler de günümüzde uygulanmaktadır. Endüstride yaygın bir şekilde kullanılan MBE yöntemi ise, buharlaştırma temeline dayanan bir başka fiziksel depozisyon prosesidir. Oluşturulan moleküler demetler, birbirlerine karışmadan direkt olarak yüzeye gelip yüzeyde büyürler. Çok ince yarıiletken tek tabakalarının elde edildiği bu teknik aynı zamanda karmaşık teçhizatlı cihazlar ve çok düşük basınçların (10^{-9} torr) gerekli olması gibi birtakım dezavantajlara sahiptir.

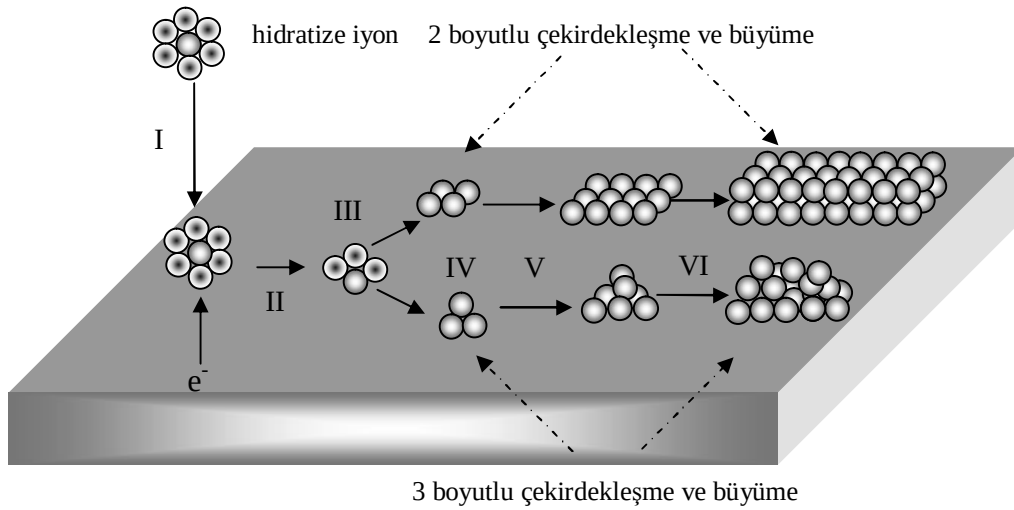
Epitaksiyel büyüme teknikleri çok önemlidir ve bu teknikler, büyüme doğrultusundaki boyutları tam olarak kontrol etmeyi mümkün kılacak şekilde çok küçük büyüme hızına sahiptirler (her bir saniye için tek bir tabakanın oluşumunu sağlayacak kadar düşük). Optoelektronikte kullanılan ve hetero yapıdaki cihazlar için oldukça önemli olan büyüme doğrultusundaki atomik seviye kontrolü, moleküler demet epitaksi (MBE) ve metal organik kimyasal buhar depozisyon (MOCVD) gibi tekniklerle sağlanabilir. Ancak bu epitaksiyel metotlarda tek kristal forma sahip büyüme gerçekleşmesi için, diğer bir deyişle yüzey sınırlı reaksiyonların kontrol edilebilmesi için genellikle depozisyonun yüksek sıcaklıklarda ve yüksek vakum altında yavaş yapılması gereklidir. Ancak yüksek sıcaklıklarda yapılan depozisyon esnasında tabakalar arası difüzyon (interdifüzyon) gerçekleşeceğinden dolayı elde edilen bu yapıların bir takım kusurlar içermesi söz konusudur (Stickney 2001).

Günümüzde, yüksek sıcaklıklarda uygulanan ALE tekniklerine alternatif olarak geliştirilen daha farklı düşük sıcaklık ince film depozisyon teknikleri de mevcuttur. Nicolau tarafından geliştirilen SILAR (Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon) yöntemi bileşik yarıiletken ince filmlerin her bir bileşenini içeren sulu çözeltilere bir substratın ardışık olarak daldırılması ile depozisyonun gerçekleştirildiği bir metottur (Nicolau 1985). Atomik seviyede film kontrolü gibi bir avantaja, kalın bir film elde edilememesi gibi bir dezavantaja sahiptir. Bundan başka, elektrolizsiz depozisyon olarak adlandırılan ve tam olarak epitaksiyel tabakaların oluşmadığı kimyasal banyo depozisyon (CBD) prosesinde, çözeltideki elektronların aktiviteleri zamanla serbest bırakılan ve indirgeyici ajanlar gibi davranan çözeltideki türler vasıtasıyla kimyasal olarak kontrol edilir. Genellikle elektrolizsiz depozisyon, çözeltiden metal depozitlerin oluşumuyla ilgilidir. Burada öncü reaktantlardan birinin kademeli bir şekilde ayrışmasıyla, bileşik filmin yavaş bir şekilde büyümesi sağlanır.

Endüstriyel olarak yaygın bir kullanım alanına sahip MBE ve CVD tekniklerine bir diğer alternatif, elektrokimyasal depozisyon metodudur. Son zamanlarda oldukça büyük ölçekli entegrasyon (ULSI) çiplerinin yüksek kalitede bakır ara bağlantıları Si üzerinde elektrokimyasal olarak yapılmaktadır (Andricacos 1999). Elektronik cihaz yapıları için bileşik yarıiletken ince filmlerin oluşturulmasının, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi bir elektrokimyasal yaklaşımın en önemli avantajlarından birisidir. İnterdifüzyon oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda oluşturulan cihazlarda minimize edilmektedir. Çünkü termal temelli bir depozit soğutulduğu zaman, depozit içerisinde gerilimler oluşmaktadır. Elektrokimyasal yaklaşımla oluşturulan farklı termal genleşme katsayılarına sahip filmler sayesinde, yüksek sıcaklık teknikleriyle büyütülen hetero yapılarda gözlenen genel problemlerden kaçınılır. Elektrokimyasal bir prosesin diğer avantajları olarak, düşük maliyetli cihaz içermesi, kullanılan substratın şekline bağlı olmaksızın homojen kaplama yapılabilmesi ve çevreye çok az zarar verecek şekilde deneysel bir kirlilik içermesi söylenebilir.

Elektrokimyasal sentez yöntemlerindeki birçok önemli elektrot reaksiyonu ya metal depozisyonunda olduğu gibi çözeltideki iyonların indirgenmesinin bir sonucu olarak

yada anodik bir film oluşturmak için elektrodun oksidasyonu ve anyonlarla ardışık reaksiyonu ile katı bir fazın oluşumunu içerir. Bu tür elektrot prosesleri elektrokristalizasyonla açıklanır. Elektrokristalizasyon terimi ilk defa Fischer tarafından 1940'lı yıllarda kütle transferinin yük transferi ile birlikte gerçekleştiği bir kristalizasyon prosesini tarif etmek için kullanıldı. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon ise; bir elektrik alanın etkisi altındaki elektrokimyasal sistemlerde metal atomlarının çekirdeklenmesini ve kristal büyümesini ifade eder. Elektrokimyasal metal depozisyonu, elektrokimyanın çatısı altındaki en eski konulardan birisidir. Metal elektrodepozisyonu, bir elektrik alanın etkisi altında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yer alır ve bir takım faz oluşum reaksiyonlarını içerir.



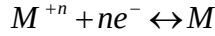
Şekil 1.9. Bir substrat üzerinde, bir metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları.

Elektrokristalizasyon 7 basamaktan oluşur (Şekil 1.9) (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. Adsorplanan atomların oluşan çekirdeklere katılması
7. Depozitin kristalografik ve morfolojik özelliklerinin gelişimi

Elektrokristalizasyon prosesi, genel olarak aşırı doymuş bir çözeltiden kristalleşmeye ya da aşırı doymuş bir buhardan yoğunlaşmaya benzerlik göstermektedir. Yeni fazın büyümesi elektrot materyali ve çözelti arasındaki sınırdaki meydana geldiğinden dolayı çekirdeklenme prosesi heterojen olmak zorundadır. Çekirdek ile elektrot arasındaki temas alanının çok küçük olduğu ve küçük küresel damlacıkların elektrot üzerinde olduğu bu elektrokimyasal faz prosesinde (geçişinde) ise denge elektron transferi ile kurulur.



şeklindeki bir elektrokimyasal reaksiyon için dengedeki elektrot potansiyeli E_e , Nernst eşitliği ile verilir:

$$E_e = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{(Red)}{Ox} \quad (1.1)$$

Başka bir deyişle elektrot üzerindeki bir yüzey fazı ve onunla temasta bulunan bir çözelti fazı arasındaki denge, denge elektrot potansiyeli (E_e) ile tanımlanabilir. Şayet söz konusu denge potansiyel değerinden büyük bir potansiyel, elektrotu uygulanırsa (aşırı potansiyel, η) elektrokristalizasyon olur. Yani elektrokristalizasyonu yürütücü kuvvet, elektrot potansiyelinin aşırı potansiyel olarak bilinen denge değerinden saptması ile karşılanır.

$$\eta = E - E_e \quad (1.2)$$

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

$$\frac{a_{M,ads}}{a_{M,ads}^*} = \exp\left[-\frac{nF\eta}{RT}\right] \quad (1.3)$$

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

$$\Delta G_{net} = \Delta G_{yığın} + \Delta G_{yüzey} \quad (1.4)$$

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

$$\Delta G_{yüzey} = 4\pi r^2 \gamma \quad (1.5)$$

$$\Delta G_{yığın} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1.6)$$

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

$$\Delta G_v = \frac{nF\eta}{\bar{V}} \quad (1.7)$$

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

$$\Delta G_v = \frac{nF\rho\eta}{M} \quad (1.8)$$

(1.5), (1.6) ve (1.8) ifadeleri, denklem (1.4)'de yerine konulacak olursa, ΔG_{net} için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta G_{net} = \frac{4\pi r^3 \rho n F \eta}{3M} + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.9)$$

Burada ΔG_{net} , toplam serbest enerji değişimi; M, molekül ağırlığı; γ , molar yüzey serbest enerjisini; ρ , tabaka yoğunluğunu; 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 (1.9)'un diferansiyeli, serbest enerji eğrilerindeki maksimumlar için gerekli olan ifadeleri verir:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\rho^2 n^2 F^2 \eta^2} \quad (1.10)$$

$$r_c = \frac{2M\gamma}{nF\eta} \quad (1.11)$$

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 metal depozisyonunda çekirdekleşme ve büyüme prosesleri metal depozitlerin fiziksel, kimyasal, elektrik ve manyetik özelliklerini belirler. Elektrokimyasal faz oluşumunun başlangıç aşamaları güçlü bir şekilde atomik yapıya ve substratın yüzey özelliklerine (kristal yapısına) bağlıdır. Bir metalin kendi substratı üzerindeki büyüme mekanizması aşırı potansiyele (aşırı doygunluğa) bağımlılık göstermesine rağmen, yabancı substratlar üzerinde gerçekleşen depozisyon mekanizması ise, adsorplanan atom-substrat (Me-S) ve adsorplanan atom-adsorplanan atom (Me-Me) arasındaki etkileşim enerjilerinin yanı sıra metal-substrat uyumsuzluğunu da içeren önemli parametreler üzerinden gerçekleşir. Bu iki belirleyici faktör göz önüne alınarak, farklı çekirdek oluşum ve gelişim mekanizmalarına Volmer-Weber, Stranski-Krastanov, Frank-van der Merwe tarafından açıklık getirilmiştir (Lorenz *et al.* 1995).

Buna göre genel olarak metallerin elektrodpozisyonu için yakın denge koşullarında iki sınırlayıcı durum söz konusudur.

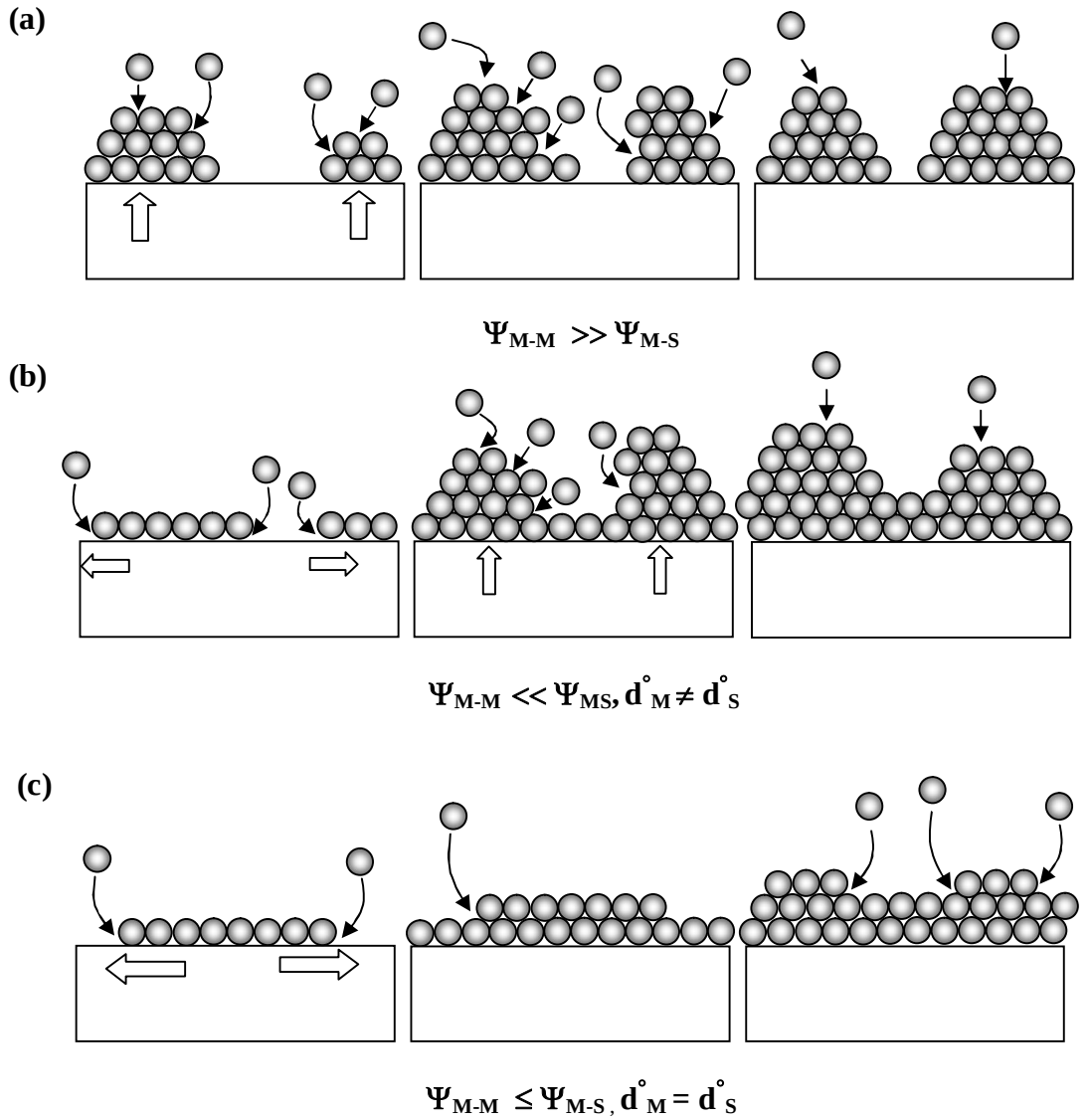
1. Volmer-Weber mekanizmasına göre aşırı potansiyel (OPD) bölgesinde metal atomları arasındaki çekim kuvveti, metal atomu ile substrat arasındaki çekim kuvvetine göre çok daha büyük ($\Psi_{M-M} \gg \Psi_{M-S}$) olduğundan substrat yüzeyine gelen atomlar yüzeyde değil, adsorplanan atomun üzerinde tabakalaşacak ve sonuçta üç boyutlu ada büyümesi gerçekleşecektir (Şekil 1.10.a). Depozit-substrat uyumsuzluğundan bağımsız ve oldukça düşük depozisyon oranına sahip olan bu ada büyümesindeki aşırı gerilim,

$$\eta = E - E_{M/M}^{+z} < 0 \quad (1.12)$$

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.

$$\Delta E = E - E_{M/M^{z+}} > 0 \quad (1.13)$$

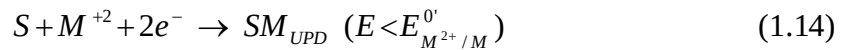


Şekil 1.10. a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi) b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) c) Frank-van der Merve (tabaka-tabaka büyüme) (Lorenz *et al.* 1995).

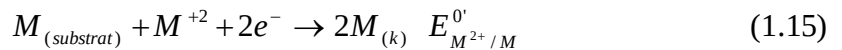
Stranski-Krastanov mekanizması küçük ΔE ve nispeten yüksek örgü uyumsuzluğuna sahip sistemlerde baskındır ve yüksek yüzey bozukluğu içerir. Yüzey-atom arasındaki çekim kuvveti fazla olduğundan yüzeyde çok sayıda çekirdek oluşur. Bu mekanizmada üç boyutlu (3-D) adalar ya önceden depozit edilen iki boyutlu (2-D) metal tabakalarının üzerinde ya da yapısal dalgalanmalar (değişimler) vasıtasıyla adsorplanmış iki boyutlu faz içerisinde oluşur (Şekil 1.10.b).

Büyük ΔE ve küçük uyumsuzluğa sahip sistemlerde Frank-van der Merwe mekanizmasına uygun iyi düzenlenmiş iki boyutlu metal tabakalaşması meydana gelir. Şekil 1.10.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.

Yabancı substratlar üzerinde epitaksiyel film oluşumu için, metal depozisyonu esnasındaki iki boyutlu çekirdekleşme ve büyümenin sadece potansiyel altında gerçekleştiğine dikkat etmek gerekir. Genel olarak UPD potansiyeli, kendi üzerine bir elementi depozit etmek için gerekli olan potansiyelin altındaki (anyonlar için daha negatif, katyonlar için daha pozitif) bir potansiyelde ikinci bir element üzerinde bir elementin tek bir atomik tabakasının oluşumunun sağlandığı potansiyel olarak tanımlanabilir (Kolb 1978).



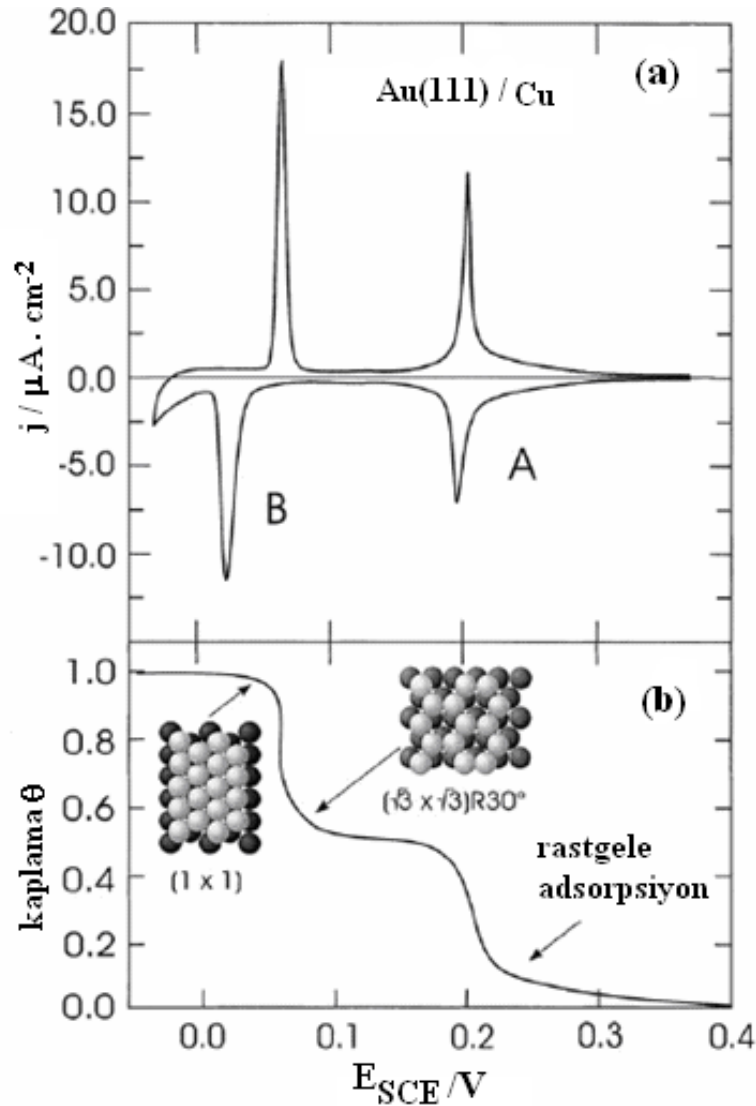
Formal potansiyel ($E_{M^{2+}/M}^{0'}$) bir elementin kendi üzerinde kararlı depozisyonunun başladığı potansiyeldir.



İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı bu termodinamik prosesin meydana gelebilmesi için depozisyonun gerçekleştirildiği substratın, depozit edilen metalden daha soy olması gerekmektedir. Kendi üzerinde depozisyonundan önce başka türden bir element üzerine bir elementin depozisyonunun nedenleri uzun süredir araştırılmaktadır. Kolb ve grubu tarafından yapılan klasik bir inceleme ile yığın depozisyonun gerçekleştiği bulk potansiyele göre bu pozitif potansiyel kaymalarının, substrat ve depozit edilen metalin iş fonksiyonları arasındaki farktan kaynaklandığı ileri sürüldü. Daha basit olarak bu durum, depozit edilen elementin ikinci element üzerinde kendi üzerinde olduğundan daha kararlı olması şeklindeki bir yorumla da açıklanmaktadır. Kısacası, tek tabaka oluşumu ile sonuçlanan UPD prosesi her iki görüşü de içine alan başka bir bakış açısı ile, bir elementin bir yüzey bileşiği oluşumundan dolayı daha kararlı olduğu ve böylece, bileşik oluşum serbest enerjisinin doğrudan potansiyel kaymasına dahil edildiği bir alt potansiyelde gerçekleşen bir depozisyon mekanizması şeklindedir. Au elektrotlar üzerindeki Zn kalkojenit tek tabakalarının oksidatif sıyrılması bu duruma örnek olarak verilebilir. Kalkojenit tabakası Te'den Se ve S'e doğru değiştikçe, Zn'un sıyrılması daha pozitif potansiyellere doğru kayma gösterir. Yüzey ve üzerinde oluşan bileşiklerin elektrokimyasal kararlılıkları arasındaki ilişki göz önüne alındığında kaymaların büyüklüğü ve sırası, ilgili bileşiklerin oluşum ısılarındaki farklılık ile oldukça uyumludur.

Katı yüzeyler üzerinde adsorbe olan metal adsorbatların yapısının ve depozisyon dinamiğinin incelenmesi hem temel hem de teknolojik açıdan oldukça önemlidir. Büyüme mekanizması esnasında, adsorpsiyon/desorpsiyon prosesinin başlangıç aşamaları (çekirdekleşme ve büyüme), depozit edilen tabakanın yapısını ve özelliklerini belirler. Ayrıca, adsorbe olan metal tabakası da aynı zamanda substratın elektronik özelliklerini değiştirebilir. Elektronik özelliklerde meydana gelen böyle değişimler katalitik sistemler için uygulamalarının yanı sıra, temel yönleriyle de geniş bir şekilde incelendi. Bundan başka, küçük metal kümeleri katı yüzeyler için model olarak kullanıldı. Yüzey kaplamasının bir fonksiyonu olarak yabancı substratlar üzerinde metal atomlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, büyüme davranışı ve sonuç yapıyı kontrol etmeleri açısından da çok çekici bir sistem teşkil etmektedirler. Özellikle bu çekicilik, potansiyel altı depozisyon adı altındaki sistemlerin sahip oldukları birçok önemli

özelliklerden kaynaklanmaktadır. Çünkü UPD, sınırlı bir yüzey prosesidir ve sonuç olarak film oluşumu üç boyutlu büyüme kinetiğine karşılık iki boyutlu olarak gelişir.



Şekil 1.11. (a) Au(111) elektrot üzerinde 0,05 M H_2SO_4 ve 1 mM CuSO_4 içerisinde Cu tek tabakasının UPD potansiyelinde oluşumu ve sıyrılmasına ait dönüşümlü voltamogramı **(b)** Au(111) üzerindeki Cu için adsorpsiyon izotermi ve adsorplanan tabakalar için modellerin şematik gösterimi (Kolb and Schneeweiss 1999).

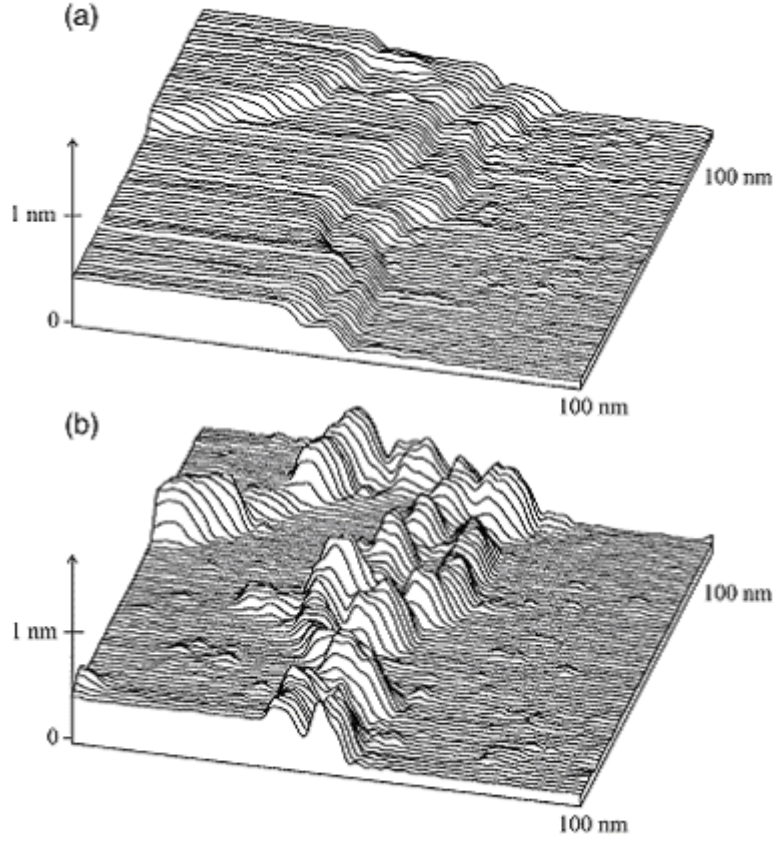
UPD ile ilk tabakanın oluşumu tamamlandıktan sonra, ikinci veya üçüncü tabakanın oluşumu için genellikle aşırı potansiyel (Nernst potansiyelinden daha negatif bir potansiyel değeri) gereklidir. Herhangi bir metalin potansiyel altı depozisyonu tek kristal forma sahip bir yüzeyde oluşturulduğu zamanda sonuç depozit genellikle

epitaksiyaldır. Kısacası, eğer atomik olarak düz tek kristal forma sahip elektrotlar kullanılırsa potansiyel altında depozit edilen metal atomlarının düzenli yapılar oluşturacakları sonucu çıkarılabilir.

Potansiyel altı depozisyon ile herhangi bir atomik tek tabakanın adsorpsiyonu ve desorpsiyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gösterilebilir. Aynı zamanda bu dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri bağlanma gücünün bir ölçüsü olarak da pik potansiyelleri hakkında da bilgi vermektedir. Böyle bir duruma örnek olarak, UPD'si en çok incelenen Au(111)/Cu sistemi verilebilir. Şekil 1.11, sülfürik asit çözeltisinde Au(111) üzerinde Cu tek tabakalarının enerji yönünden farklı iki basamakta (Cu/Cu^{+2} için +0,19 V ve 0,03 V civarındaki) oluştuğunu ifade eden UPD bölgesine ait voltamogramı göstermektedir. Üç boyutlu yığın Cu kümelerinin depozisyonunun 0,0 V'dan daha negatif potansiyellerde başladığını gösteren bu voltamogramdaki çoklu pik yapısı, düzenli Cu adsorpsiyonun meydana geldiğine dair güçlü bir delil sunmaktadır. Sülfürik asit çözeltisindeki Au(111) üzerindeki Cu için, sistematik ex situ difraksiyon ve AES (Auger Electron Spectroscopy) teknikleri ile de desteklenen bu voltametrik ölçümler, Cu tek tabakalarının üç basamakta oluştuğunu göstermektedir: (i) 0,1'in aşağısındaki kaplamalarda rasgele adsorpsiyon; (ii) orta kaplamalarda, Cu atomlarının $2/3$ 'lük sınırlayıcı bir kaplamaya sahip olduğu petek şeklindeki bir $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısının oluşumu ve (iii) (1×1) yapısına sahip tam bir tek tabakanın oluşumu (Şekil 1.10.b).

Bir elektrotun potansiyeli, denge potansiyelinden daha negatif yöne doğru değiştirildiği zaman, aşırı potansiyele miktarı oldukça bağlı olan yığın depozisyon (bulk depozisyon) meydana gelir. Şekil 1.12'de, yığın Cu depozisyonu esnasında ve ondan önce çıplak Au(111) yüzeyine ait iki STM görüntüsü sunulmaktadır. Başlangıçta, çıplak Au yüzeyinin, üç atomik yüksekliğe sahip basamaklar ile ayrılan atomik olarak düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 1.11.a). Daha sonra elektrota uygulanan potansiyel, yığın Cu depozisyonunun meydana geldiği negatif değerlere doğru değiştirildiğinde bu substrat üzerindeki büyümenin yüzeyin kusurlu bölgelerinde başladığı ve tek atom yüksekliğine sahip basamakların meydana geldiği

gözlenmektedir. Daha sonraki aşamalarda ise, Cu kümelerinin yüzeyin düz kısımlarında da büyümeğe başladığı görülür (Şekil 1.12.b).



Şekil 1.12. 5 mM 0,05 M H_2SO_4 ve 0,05 mM CuSO_4 içerisindeki Au(111) elektrotun **(a)** Cu depozisyonundan önce **(b)** -0,40 V'daki depozisyonundan sonraki STM görüntüleri. (Kolb and Schneeweiss 1999).

30'dan fazla metal çifti üzerinde incelenen UPD prosesinin çok yaygın olduğu ve ayrıca metallerde olduğu gibi birkaç ametalinde (S^{-2} , Te^{-2} , Se^{-2} , As^{-3} , Sb^{-3} vb.) kararlı atomik tabakaları iletken substratlar üzerinde depozit edilebildiği belirlenmiştir.

Elektrodepozisyonu en çok çalışılan bileşikler, periyodik cetvelin II-VI gruplarındaki elementlerdir. Söz konusu grup bileşiklerinin elektrodepozisyonu, çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiş olup, bu yöntemler içerisinde kodepozisyon (co-deposition) tekniği (Gobrecht *et al.* 1963, Hodes *et al.* 1976, Panicker

et al. 1978 ve Tomkiewicz *et al.* 1982) en çok dikkati çeken ve tek ticari uygulaması olan elektrodepozisyon metodu olarak ön plana çıkmaktadır. Günümüzde BP Solar şirketi, kodepozisyon tekniğini kullanarak CdTe tabanlı fotovoltailer üretmektedir. Yarıiletken ince filmlerin kodepozisyon metoduyla sentezi, bileşiği oluşturan elementlerin indirgenebilen türlerini içeren tek bir çözeltiden aynı anda ve aynı potansiyeldeki depozisyonlarına dayanır. Kodepozisyonda, yüksek metal konsantrasyonuna karşın ametal konsantrasyonu düşük tutularak depozisyonun ilk aşamalarında yüzeyde bileşik oluşumu sağlanır. Diğer elektrodepozisyon tekniklerine göre nispeten hızlı ve pratik olan kodepozisyonda en önemli nokta çözelti kompozisyonunun ve depozisyon potansiyelinin kontrolüdür (Lokhande 1987 ve Murase *et al.* 1999).

Kodepozisyonunda dahil olduğu elektrodepozisyon metotları amorf ve polikristal oluşturma eğilimi gösterirler. Polikristal depozitlerin oluşumu için bazı temel nedenler vardır. Bunlar, bir bileşik yarıiletkenin elektrodepozisyonunda çekirdek oluşum ve büyüme reaksiyonlarının kontrol edilememesi, düzenli substrat yapısının olmayışı, substrat ile depozit arasındaki örgü uyumsuzluğu, çözücü, reaktant ve elektrolitten kaynaklanan safsızlıklardır.

Buraya kadar bahsedilen elektrokimyasal yöntemler kullanılarak elde edilen polikristalin yapıdaki depozitler için genellikle elektrodepozisyonun düşük sıcaklık avantajını olumsuzlaştıran depozisyon sonrası tavlama (ısıtma) işlemi gerekmektedir. Başka bir deyişle tavlama işlemi, elektrokimyasal metotlar ile bileşik yarıiletken ince filmlerini oluşturmak veya geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu durum, interdifüzyonun problem olduğu nano materyaller gibi daha kompleks yapıları içeren sistemlerdeki uygulamalar için önemli sınırlamalara sahiptir.

Bileşik yarıiletken ince filmleri oluşturmak için epitaksiyel oluşuma farklı bir elektrokimyasal yaklaşım, 1990'ların başlangıcında Gregory ve Stickney tarafından geliştirilen ECALE metodu ile sağlanmıştır (Gregory and Stickney 1991). Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi metodu, atomik tabaka epitaksi (ALE)

teknığının elektrokimyasal bir analogudur. Bu elektrokimyasal metotta substrat sıcaklığı yerine elektrot potansiyeli her bir atomik tabakanın depozisyonunun kontrolü için kullanılır. EC-ALE'nin temelinde tekrarlanan bir çevrimle yüzey sınırlı reaksiyonları kullanarak bir seferde depozitin tek bir atomik tabakasının oluşumu yatmaktadır. Tabaka tabaka oluşumun sağlandığı bu metotta, iki boyutlu yüzey sınırlı reaksiyonlar (UPD) kullanılarak üç boyutlu büyüme minimize edilirken epitaksiyel büyüme baskın hale gelir. Yürütücü güç genellikle termodinamik olup, bir yüzey bileşiğinin Gibbs oluşum enerjisi ile karşılanmaktadır. ECALE'de, her bir element UPD bölgesinde kendi iyonlarını içeren çözeltilerinden ardışık olarak elektrodepozit edilir. Bileşik oluşumu için, potansiyel altında ilk elementin depozisyonu sağlandıktan sonra diğer elementin depozisyonu için hem depozisyon çözeltisinin ve hem de potansiyelin değişimi söz konusudur. İlaveten, destekleyici bir elektrolit ile hücreyi yıkama basamağı da genellikle gereklidir. İdeal olarak yarıiletken bir bileşiğin tek tabakasının oluşumuyla sonuçlanan bu yöntemde çevrim sayısı artırılarak istenilen kalınlıktaki depozitlerin oluşumu sağlanabilir. Ayrıca bu metot, her bir elementin atomik tek tabakasının oluşumu için kullanılan potansiyeller, reaktantlar, konsantrasyonlar, pH, depozisyon zamanları ve benzeri parametreler gibi deneysel şartların ayrı ayrı optimizasyonunu gerektirir. Epitaksiyel büyümeyi sağlamak için, ECALE'de tek kristal forma sahip substratlar kullanılır. Genellikle, tüm elementlerin depozisyonunun tek bir potansiyelde ve tek bir çözeltide sağlandığı kodepozisyon için bu durum, belirgin bir şekilde zıtlık göstermektedir. Bir ECALE çevrimi kullanılarak, depozisyon prosesindeki serbestlik derecesi genişletilebilir. Bu çevrimdeki değişkenler, depozisyon potansiyelleri, yıkama prosedürü, akış hızları ve depozisyon zamanlarını içerir.

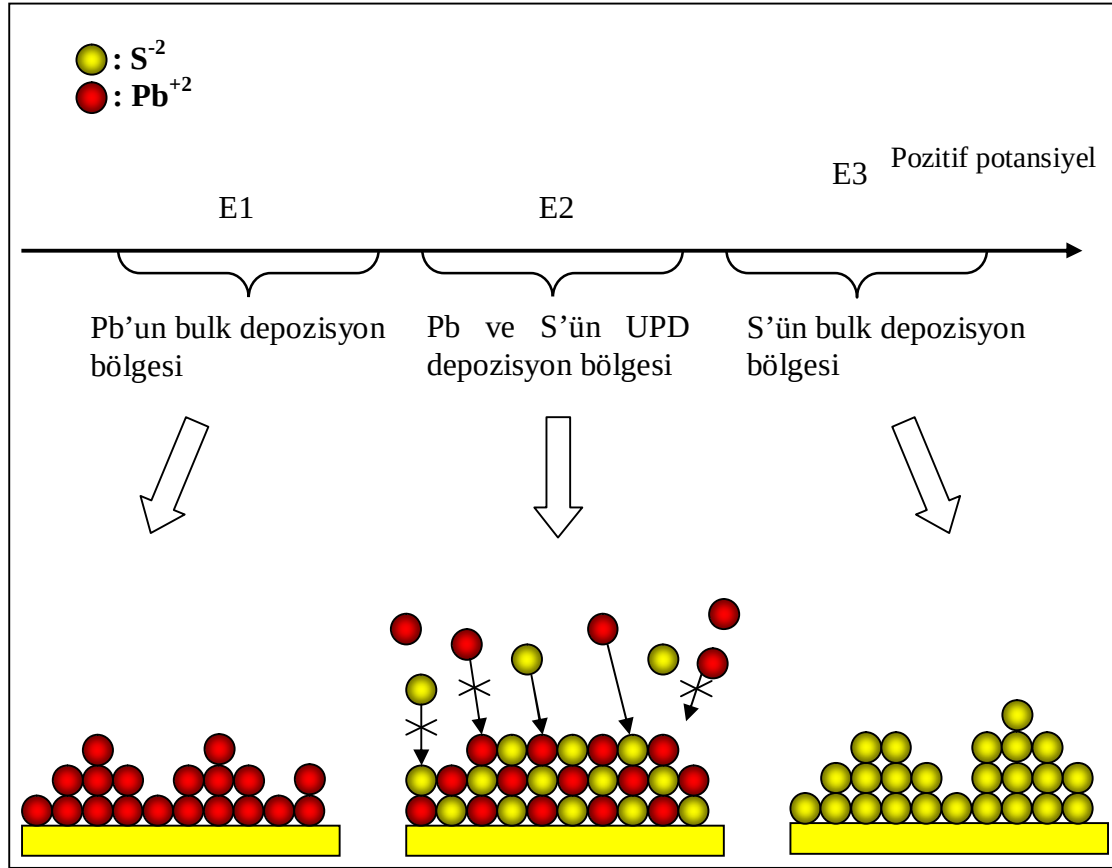
ECALE yöntemiyle PbS ince filmlerinin oluşumu aşağıdaki gibi şematize edilebilir (Şekil 1.13). Öncelikle çıplak Au (111) substrat, S^{2-} iyonlarını içeren çözelti içerisine daldırılarak, sülfürün potansiyel altı depozisyonu kontrollü bir şekilde sağlanır. Daha sonra depozisyon çözeltisi Pb^{+2} iyonlarını ihtiva eden solüsyonla değiştirilmeden önce destekleyici bir elektrolit ile hücreyi yıkama işlemi gerçekleştirilir. Ardından Pb^{+2} iyonlarını içeren çözeltinin akışı sağlanarak bileşiğin tek bir tabakasının depozisyonunu tamamlamak için kontrollü bir şekilde kurşunun potansiyel altı depozisyonu gerçekleştirilir. Yani kurşunun potansiyel altı elektroredüksiyonu sülfürün

Bi_2S_3 gibi VA-VIA grup bileşiklerinin ince filmlerini ve InAs/InSb gibi süper örgüleri elde etmek için geniş bir şekilde uygulandı.

Tez kapsamındaki bu çalışmada biz, Pb ve X'in ($X=\text{S}$, Se ve Te) UPD potansiyellerinden faydalanılarak belirlenen sabit bir potansiyelde EDTA, Pb^{+2} ve X^n ($n=-2$ veya $+4$) içeren aynı çözeltiden kurşun ve ametalin kodepozisyonuna dayanan yeni bir elektrokimyasal yöntemle kurşun kalkojenitleri sentezlemeyi amaçladık. Bu yöntemle yukarıda bahsedilen elektrodepozisyon problemlerinin üstesinden gelebilmek için bazı avantajların elde edilmesi hedeflendi. ECALE'ye alternatif olarak filmi oluşturan komponentleri içeren tek bir çözeltiden, uygun bir UPD potansiyelinde elektrodepozisyon yapılacağından dolayı yukarıda bahsedilen dezavantajlardan (potansiyel kontrolünün kaybı, zaman ve çözelti israfı) kaçınılacağı ve elde edilen filmlerinde yüksek kalitede olacağı düşünüldü. Yine, bileşik yarıiletkenlerin elektrodepozisyonu için oldukça yaygın bir şekilde kullanılan ve amorf yapıda filmlerin olduğu kodepozisyon yöntemiyle kıyaslandığında bu elektrokimyasal depozisyon tekniği, hem metalin hem de ametalin UPD'sinin göz önüne alındığı bir potansiyelde gerçekleştirildiği için sonuçta oluşan depozitin tek kristal formda oluşacağı ileri sürülebilir. Kontrollü deneysel şartlar altında ko-depozisyon, epitaksiyel büyüme için bir fırsat sunar. Kısacası, bu metot başlıca tek kristal forma sahip substratlar üzerinde bileşik yarıiletken ince filmleri epitaksiyel olarak büyütme amacıyla geliştirildi. Ayrıca tabaka kalınlığının çevrim sayısı ile kontrol edilebildiği ECALE metoduna benzer olarak, bu yöntemle de basitçe farklı depozisyon zamanları kullanılarak çeşitli kalınlıklara sahip bileşik yarıiletken ince filmler sentezlemek mümkündür.

İlk olarak, Pb ve S'ün UPD potansiyellerinden faydalanılarak belirlenen sabit bir potansiyelde EDTA ve her iki türün iyonlarını içeren aynı çözeltiden ko-depozisyona dayanan bu yeni elektrokimyasal yöntemle kurşun sülfür ince filmlerinin sentezi gerçekleştirildi. 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 birbirleriyle birebir eşleşerek bileşik oluştururlar (Şekil 1.13). Çünkü uygulanan UPD potansiyeli, aynı

elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomunun gelmesini sağlayacak kadar yeterli değildir. UPD ile kodepozisyonun kombinasyonu olarak düşünülen bu proses, depozisyon süresi ile öngörülen kalınlığa kadar devam ettirilebilir. Burada uygulanan yöntemi, kodepozisyon gibi hızlı ve kolay bir metoda kıyasla üstün kılan en önemli faktör kullanılan potansiyeldir. Çünkü seçilecek potansiyele bağlı olarak substrat yüzeyinde, elementel sülfür (E3), elementel kurşun (E1) veya kurşun sülfür (E2) olmak üzere üç tip depozisyon söz konusu olabilir. PbS'ün kodepozisyon prosesiyle ilgili potansiyel bölgelerinin ve depozisyonlarının şematik gösterimi Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14. PbS'ün kodepozisyon prosesiyle ilgili potansiyel bölgelerinin ve depozisyonların şematik gösterimi.

Ancak böyle bir durum için, her iki iyonu da içeren çözeltide daha az soy bileşenin aşırısının bulunması istenir. Pb^{+2} iyonunun aşırısını ihtiva eden çözeltiye, substrat

yüzeyine S^{-2} iyonundan ziyade bileşik yani PbS oluşum reaksiyonunu daha favori yapmak için ihtiyaç duyulur. Böylece doğru bir şekilde film stokiometrisinin kontrolü sağlanmış olur. Ayrıca çözeltide birlikte bulunan Pb^{+2} ve S^{-2} iyonlarının birleşerek çökmesini engellemek amacıyla kurşun iyonları EDTA (etilendiamintetra asetik asit) ile kompleksleştirildi. pH'sı 4'e tamponlanan çözeltide depozisyonu sağlamak için dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak sülfürün UPD potansiyeli ile kurşunun UPD potansiyeli arasında bir potansiyel (E2) değeri tespit edilip, potansiyel kontrollü elektroliz yardımıyla depozisyon gerçekleştirildi. Elde edilen filmlerin morfolojik incelemelerinde STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) teknikleri, kristal yapısının aydınlatılmasında XRD (X-ışınları kırınım) tekniği ve optiksel özelliklerinin belirlenmesinde RA-FTIR (refleksiyon absorpsiyon FTIR) spektroskopisi teknikleri kullanıldı.

Bu metot ile Au(111) elektrot üzerinde sentezlenen PbS ince filmlerinin oldukça yüksek kristal yapısına ve özellikle tek bir kristalografik yönelime sahip olması, bizi elektrodepozisyon yöntemiyle çok fazla incelenmeyen diğer kurşun kalkojenitlerin de (PbTe ve PbSe) elektrokimyasal olarak depozisyonuna yönlendirdi. Hem metalin hem de kalkojenin birlikte bulunduğu bir ortamda yarıiletken bileşiklerin katodik depozisyonuna ait öncü bir çalışma Kröger (1978) tarafından gerçekleştirildi. Kröger'e göre CdS, CdTe ve CdSe, bileşiğin depozisyon potansiyelinin daha az soy bileşene göre belirlendiği gruba aittirler. PbS, PbTe ve PbSe'ün de bulunduğu bu grupta, saf bileşenlerin denge potansiyelleri arasındaki fark (ΔE°), bileşik oluşumu sonucunda her iki bileşeninde potansiyellerinde meydana gelen kaymadan (ΔE) büyüktür. Örneğin, PbSe'de kurşunun redüksiyon potansiyelindeki maksimum kayma 0,53 V'tur. Kurşunun ve selenyumun denge potansiyelleri arasındaki fark ise 0,904 V'tur (Milazzo and Caroli 1978, Lide 1996).

Özellikle infrared spektroskopisinde son derece önemli bir uygulama alanına sahip ince film veya nanoyapıdaki dar band aralığı enerjisine (E_g) sahip kurşun kalkojenitlerin sentezi, UPD-kodepozisyon kombinasyonu olan bu yeni metotla Au(111) elektrot üzerinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Bu amaçla her bir bileşenin UPD

potansiyelini belirleyebilmek için kurşun ve kalkojen iyonlarını (Te veya Se) içeren çözeltide voltamogramlar alındı. Sülfür, tellür ve selenyum periyodik tablonun VI. grubunda bulunmalarına rağmen, bu elementlerin elektrokimyasal davranışları oldukça farklıdır. Özellikle Au(111) üzerindeki Te'ün dönüşümlü voltametri pH ile oldukça fazla değişmekte ve çözeltinin pH'sı arttıkça Te'ün depozisyonu negatife doğru kayma göstermektedir (Lay and Stickney 2004). Bu özellik, PbTe'ün aynı çözeltiden elektrodepozisyonu için bir avantajdır. Örneğin, eğer pH'sı 2 olan tellür çözeltisi kullanılıyorsa Te için potansiyel altı depozisyon potansiyeli (UPD) Pb'dan 300 mV daha pozitifdir. Buna rağmen, eğer pH'sı 9 olan Te depozisyon çözeltisi kullanılırsa, Te'ün UPD potansiyeli elektrokimyasal depozisyon prosesini oldukça basitleştirecek şekilde Pb ile aynı potansiyelde gerçekleşir. Biz de, Te'ün bu avantajlı özelliğini kullanarak hem kurşun hem de tellür iyonlarını ihtiva eden bazik çözeltiden -600 mV'da PbTe filmlerinin oluşumunu sağladık. PbSe'ün elektrodepozisyonu içinde buna benzer bir yaklaşımla, pH'sı 5 olan bir çözelti kullanıldı. Hem PbSe hem de PbTe depozisyon çözeltilerinin her ikisinde de ortamın pH'sının yüksek olması nedeniyle metalin hidroksiti ($Pb(OH)_2$) şeklinde çökmemesi için EDTA kompleksleştirici reaktif olarak kullanıldı. PbTe ve PbSe elektrodepozisyonu için metal konsantrasyonu tellürden 300 ve selenyum konsantrasyonundan 320 kat fazla alındı. Sentezlenen ince filmlerin morfolojik incelemeleri için STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) teknikleri, kristal yapılarının aydınlatılmasında XRD (X-ışınları kırınımı) ve nanoparçacıklarının kuantum sınırlandırma etkilerinin incelenmesinde RA-FTIR spektroskopi teknikleri kullanıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Küçük moleküllerin elektrokimyasal dönüşümü özellikle teorik ve pratik açıdan oldukça ilgi çekicidir (Hsieh and Gewirth 2002). Taşınılabilir güç kaynakları için metanolün oksidasyonu, yakıt hücresi ve korozyon uygulamaları için de oksijenin (O_2) elektroredüksiyonu günümüzde mevcut en önemli örneklerdir. Teknik enerji dönüşümü ve endüstriyel elektroliz alanlarında da yaygın olarak kullanılan oksijen elektroredüksiyon reaksiyonu, birçok elektrot yüzeyinde büyük bir aşırı potansiyelde meydana gelmekte ve genel olarak da oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Oksijen redüksiyon reaksiyonunun mekanizmasının anlaşılmasını sağlamak bu nedenle oldukça önemlidir.

Oksijen elektroredüksiyon reaksiyonunu incelemenin tek yolu, yabancı metal atomlarıyla modifiye edilen yüzeylerde bu prosesi kontrol etmektir. Çünkü yabancı metallerin tek tabakaları ile modifiye edilen yüzeyler, modifiye edilmemiş çıplak yüzeylerde bulunmayan eşsiz ve ilgi çekici özellikler sergilerler. Genellikle vakum depozisyon gibi gaz faz prosesleri metal tabakaları (Somorjai 1994) oluşturmak için günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Buna karşın pahalı UHV teçhizatı gerektirmeyen elektrokimyasal depozisyon gibi sıvı faz proseslerinin, aşırı bir vakum (UHV) sistemindeki büyümeye kıyasla daha ekonomik ve uygun bir metot olduğu söylenebilir. Metallerin elektrokimyasal depozisyonu uzun bir süredir incelenilmesine karşın, atomik seviyede depozitlerin yapısal incelenmesi, tek kristal forma sahip elektrotların oldukça kolay bir şekilde hazırlandığı Clavilier'in metodu (Clavilier *et al.* 1980), taramalı tünelleme mikroskobu (STM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve X-ışınları saçılma (SXS) gibi çeşitli in situ yüzey karakterizasyon teknikleri geliştirildikten sonra mümkün hale gelmiştir (Toney *et al.* 1995, Trasatti *et al.* 2000).

Elektrokimyasal bir çevrede elektrot yüzeylerinin metal tek tabakası ile modifikasyonu, potansiyel altı depozisyon (UPD) ile gerçekleştirilir. Metallerin yabancı bir substrat üzerine dönüşümlü Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde depozit edildiği UPD (Kolb 1978), yüzey sınırlı bir reaksiyon olduğu için sonuç depozit genellikle tek

bir atomik tabakayla sınırlandırılır. Özellikle Au(111) üzerine depozit edilen Bi, Tl ve Pb UPD tabakalarının O₂ redüksiyonunu katalizlediği çok iyi bilinmektedir (Oh *et al.* 2003). Birçok katot üzerindeki O₂'nin elektrokimyasal indirgenmesinin H₂O₂ üzerinden ilerlediği kabul edilir.



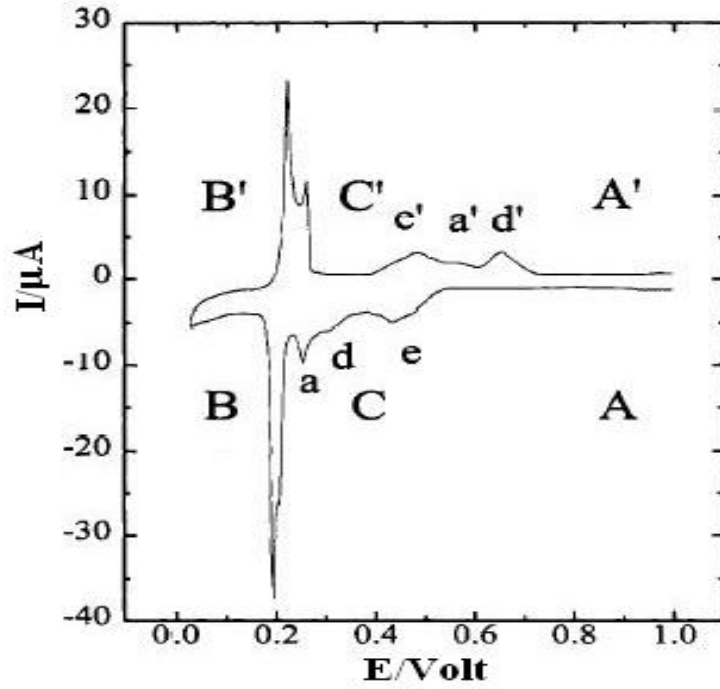
Yukarıda gösterilen ikinci reaksiyondaki H₂O₂'nin 2e⁻'lu redüksiyonu tüm reaksiyonda hız belirleyici basamaktır. O₂ redüksiyonunun elektrokatalizi; yakıt hücreleri, metal-hava bataryaları ve korozyon gibi uygulamaların temelini oluşturur (Kolb 1978, Sayed and Juttner 1983). O₂'nin elektrokimyasal olarak katalizlenme reaksiyonunun incelenmesindeki en önemli amaç, atomik seviyede katalitik aktivite ile yüzey yapısı arasında bir ilişki kurmaktır.

Adsorplanmış açık tabaka yapısı gösteren UPD sistemlerinde, katalitik aktivitenin lokal heterobimetallik geometriden veya heterometal ile zorlanan elektronik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin, Au(111) elektrotu üzerinde bizmutun potansiyel altı depozisyonu, hidrojen peroksitin suya iki elektronlu indirgenmesi esnasında katalitik aktivitenin çıplak altın elektrota ve kapalı paket bizmut yapısına göre maksimum olduğu bir açık (2x2)Bi tabaka yapısı gösterir (Chen and Gewirth 1992). (2x2)Bi yapısının elektrokatalitik aktiviteyi artırması konusunda yukarıda verilen teori dikkate alınacak olursa iki durum söz konusudur. Bunlardan birincisi; H₂O₂'in bir Au-O-O ara ürünü oluşturarak çıplak altın yüzeyine bağlanması ve bu bağlanma oranının bizmutun varlığı ile artması, ikincisi ise; (2x2)Bi örgüsünün H₂O₂'in bir heterobimetallik köprü şeklinde bir Bi atomu ve bir Au atomu arasında adsorbe edildiği bir ara basamak oluşturmaktır. Au(111) üzerinde talyumun UPD'si için ise, adalar

şeklinde oluşan bölgelerin katalitik aktiviteyi artırıcı bir etken olduğu düşünülmektedir (Oh *et al.* 2001).

Kurşun hem asidik, hem de bazik çevrede H_2O_2 ve O_2 'in H_2O 'ya elektrokimyasal indirgenmesi için katalizör olarak davranan bir başka UPD metalidir. Alvarez-Rizatti ve Juttner'in (1983) kurşunun potansiyel altı depozisyonu ile modifiye edilen Au elektrotlar üzerindeki incelemeleri, üç düşük Miller indeksli yüzeyin farklı hızlarda peroksit elektroredüksiyonunu katalizlediğini gösterdi. Özellikle Pb tek tabakası ile kaplanan Au(111) ve Au(100) yüzeylerinin, çıplak Au yüzeylerinden daha büyük bir elektroredüksiyon akım yoğunluğuna sahip olduğu buna karşın çıplak ve modifiye edilen Au(110) yüzeyleri arasında aktiflik yönünden hiçbir farkın bulunmadığı tespit edildi. Aynı zamanda Pb'un UPD prosesi için gözlenen voltametrik davranışın, altının kristalografik yönelimine güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlendi (Schultze and Dickertmann 1976, Engelsmann *et al.* 1980). Au(100) ve Au(110) yüzeyleri için elde edilen voltamogram hemen hemen dönüşümlü olmasına rağmen, Au(111) yüzeyi için gözlenen voltamogram aralarındaki potansiyel farkın 400 mV olduğu bir çift dönüşümsüz adsorpsiyon-desorpsiyon piki içerir (Hamelin 1984).

Şekil 2.1'de, 20 mV/s tarama hızında Au(111) elektrotu üzerinde Pb'nun UPD bölgesine ait dönüşümlü voltamogram verilmektedir. 0,0 V ve 1,0 V potansiyel aralığında alınmış olan bu voltamogramda, 650 mV'daki a' ve d' anodik pikleri ile 250 mV'daki a ve d katodik pikleri dönüşümsüz pikler olup aynı tarama hızında Hamelin tarafından elde edilen sonuçlarla oldukça benzerlik gösterirler (Chen *et al.* 1993). 420 mV'da, Pb'nun elektrot yüzeyinin basamak (step) kenarlarındaki depozisyon ve sıyrılmasına karşılık gelen bir çift yayvan e ve e' piki mevcuttur. 200 mV'daki ilave pik çiftleri keskin ve dönüşümlüdür. Bu voltamogramda, çift tabaka potansiyel bölgesi A ile ve 200 mV'daki büyük pikler ve yığın (bulk) depozisyonun başlangıcı arasındaki potansiyel bölgesi B ile gösterilir. C bölgesi ise, d piki ve çift tabaka bölgesi arasındaki potansiyellere karşılık gelir.



Şekil 2.1. 1 mM Pb²⁺ iktiva eden 0,1 M HClO₄ çözeltisinin Au(111) elektrot üzerinde 20 mV/s tarama hızındaki UPD bölgesine ait voltamogram (Chen *et al.* 1993).

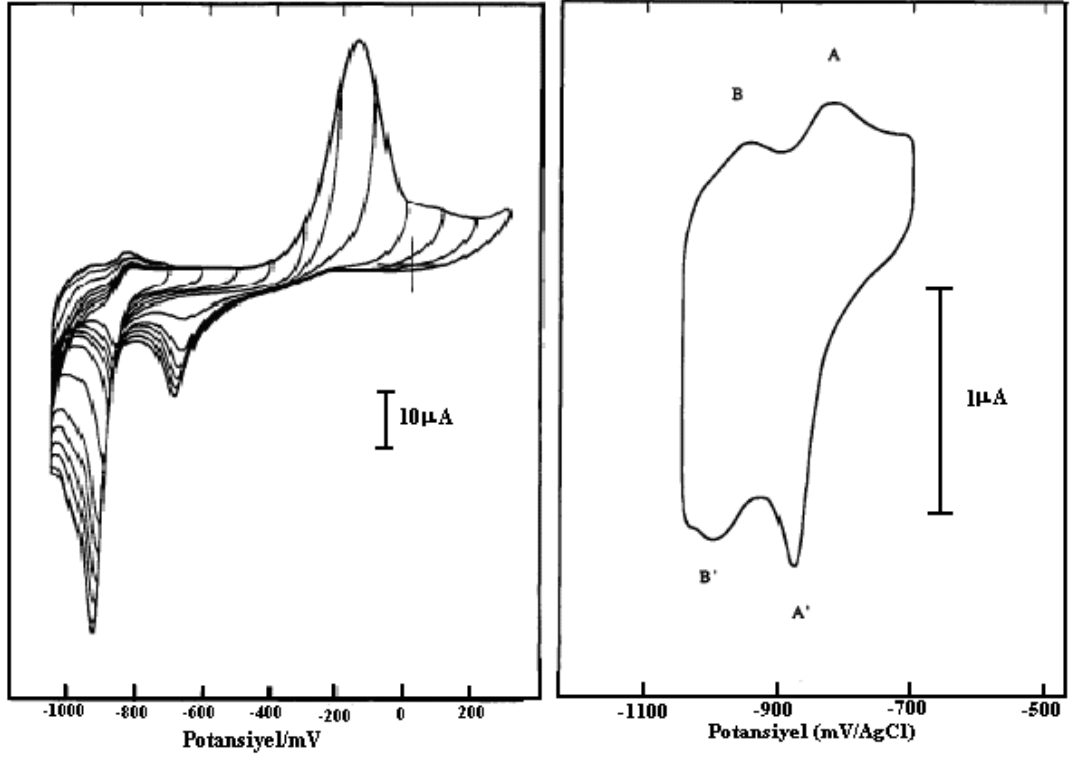
Gewirth ve grubu Pb UPD prosesinin, tam bir tek tabaka oluşumundan önce Au(111) yüzeyinin teras bölgelerinde oluşan ve kenar bölgelerinde büyüyen ada şeklindeki yapılar üzerinden ilerlediğini AFM tekniğiyle gösterdi. AFM görüntüleriyle desteklenen voltametrik verilere göre, maksimum katalitik aktivite Pb adalarının en yoğun olduğu ve pikin tamamlandığı potansiyel olan 240 mV’da elde edildi. Daha negatif potansiyellerde ise, tam bir tek tabaka oluşturmak için birleşen çok sayıdaki Pb adalarının büyüdüğü yine AFM ve STM görüntüleriyle gösterildi (Green *et al.* 1990). Kısacası, negatif potansiyellerde ada yapısının yarısı kadar bir katalitik aktivite gösteren tam bir Pb tek tabakası oluşur.

Tek kristal forma sahip yabancı substratlar üzerinde, yine tek kristal forma sahip PbS, CdS, ZnS, CuInS₂ ve HgS gibi bileşik yarıiletkenlerin elektrokimyasal büyümesi fotovoltaiik ve ışık saçıcı cihazlar gibi çeşitli optoelektronik cihazlardaki kullanımlarından dolayı oldukça fazla dikkat çekmektedir. Bileşik depozisyonunun ilk çevrimi kontrolü en zor olan ve aynı zamanda en önemli olan basamaktır. Böylece, S’ün

ilk atomik tabakasının yapısını ve bileşimini bilmek depozit yapısının kontrolü için kritik bir noktayı oluşturmaktadır. Bu amaçla özellikle EC-STM, Au(111) üzerinde sülfür atomik tabakalarının karakterizasyonunda geniş bir şekilde kullanıldı. Weaver ve grubu tarafından, Au(111) elektrotlar üzerindeki sülfür oksidasyonu EC-STM kullanılarak geniş bir şekilde incelendi (Gao *et al.* 1992). 1 mM Na₂S içeren asidik çözeltilerde, 1/3'lük kaplama gösteren ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°'lik birim hücre yapısı SCE'ye karşı -0,4 V ve -0,1 V potansiyelleri arasında elde edildi. Daha negatif potansiyellerde, yüzeyden sülfür atomlarının desorbe olduğunu gösteren Au(111) örgüsü ve -0,1 V'dan daha pozitif potansiyellerde ise, sekiz üyeli sülfür (S₈) halkasından oluşan dikdörtgensel bir yapı gözlemlendi. Yüzeyi genişletilmiş raman spektroskopisi (SERS) kullanılarak S₈ halkasının ve diğer polisülfürlerin varlığının oluşumuna yönelik delil, yığın (bulk) sülfür tabakasının oluşumunun başlangıç safhasında elde edildi.

Shannon ve grubu, Au(111) üzerindeki S tek tabakalarının daha önceden de Weaver tarafından gözlenen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° yapısında olduğunu gösterdi (Demir and Shannon 1994). Bu grup tarafından yapılan kulometrik ölçümler, UPD pikinin altından, yaklaşık $148 \pm 18 \mu\text{C.cm}^{-2}$ değerinde toplam bir yük geçişi olduğunu ve bu yük yoğunluğunun da yaklaşık 0,33'lük bir yüzey kaplamasına uygunluk sağladığını göstermektedir. Tek kristal forma sahip Au(111) elektrot üzerinde, endüstriyel açıdan en önemli sülfürlü bileşiklerden biri olan CdS'ün elektrokimyasal sentezi ve STM ile yapısal karakterizasyonu ilk kez Demir ve Shannon tarafından gerçekleştirildi (Demir and Shannon 1994). Bu çalışmada, sülfür depozisyonu, 1 mM Na₂S, 0,1 M NaOOCCH₃ ve 0,01 M KOH içeren çözeltiden Cd depozisyonu ise 1 mM CdSO₄, 1 mM KOH ve 2 mM CH₃COOH içeren çözeltiden yapıldı. S ve Cd atomları, bu çözeltilerden ardışık olarak Au(111) üzerine depozit edildi. Sülfür içeren çözeltide Au(111) elektrotu üzerinde -1050 mV ile 200 mV arasında (Ag/AgCl'ye karşı) tarama yapıldığında, anodik yönde -860 mV'ta tek tabaka sülfürün, -160 mV'ta ise birçok tabakadan ibaret (yığın) sülfür atomlarının depozisyonunun gerçekleştiği belirlendi (Şekil 2.2.a). -1050 mV ile -700 mV'lar arasında dönüşümlü voltamogram alındığında ise tek tabaka sülfür atomlarının depozisyonu ve sıyrılmasına karşılık gelen oksidasyon ve redüksiyon dalgaları elde edildi (Şekil 2.2.b). Bu voltamogramlarda gözlenen redüktif pik akımı,

100 mV.s^{-1} 'in altındaki tarama hızıyla lineer bir bağımlılık gösterirken 150 mV.s^{-1} 'in üzerindeki tarama hızının kareköküyle lineerlik göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada, değişen her birim pH başına (pH 6-12 aralığında) sülfürün denge potansiyelinin 28 mV kaydığı belirtilmektedir.



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).

Salvarezze ve çalışma grubu tarafından 0,1 M NaOH ve 3 mM Na_2S çözeltisinde $\text{Au}(111)$ yüzeyinde depozit edilen sülfürün potansiyele bağlı değişimleri in situ olarak STM tekniği ile incelendi (Vericat *et al.* 2000). Elde edilen sonuçlar, potansiyel -600 mV'dan -800 mV'a değiştirildiği zaman dikdörtgensel S_8 yapılarını ($\theta \approx 2/3$) içeren bir örgüden ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $\text{R}30^\circ$ örgüsüne ($\theta \approx 1/3$) dönüşen bir değişimin yer aldığını gösterir. Bu proses, sülfür atomlarının desorbsiyonunu, dikdörtgene benzer dörtlü tetramerik yüzey yapılarının oluşumu ve S atomlarının en yakın bölgedeki boşluklara kaymasını içerir. Potansiyel -800 mV'dan -1000 mV'a değiştirildiğinde ise,

(metal/elektrolit ara yüzeyindeki negatif yüzey yük yoğunluğundaki artış ile birlikte) genellikle kenar bölgelere adsorbe edilen sülfür atomlarının yanı sıra Au(111)'in teras bölgelerinden de hızlı bir şekilde S desorbsiyonunun gerçekleştiği belirlendi. Sülfür atomları kenar bölgelere yavaş yavaş bağlanıyorken -800 mV'a geri döndüğünde, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ yapısını oluşturan sülfür atomlarının yeniden adsorbsiyonunun meydana geldiği gözlemlendi. EC-STM sonuçları, S atomlarının teraslara ($0,4$ eV'luk bağlanma enerjisine sahip) kıyasla uç kısımlardaki bağlanma enerjisinin daha büyük olduğunu ifade etmektedir.

Teknolojide oldukça yaygın olarak kullanılan diğer metalik tek kristal forma sahip yüzeyler üzerinde de, sülfür atomik tabakasının oluşumu geniş bir şekilde incelendi (Lay *et al.* 2003): Ag, Pt, Ni, Rh, Pd ve Ru. Sulu Na_2S çözeltisinden Ag(111) üzerindeki sülfürün tek tabaka depozisyonu, Foresti ve grubu tarafından incelendi (Aloisi *et al.* 1997). EC-STM kullanılarak, sülfürün bulk depozisyonundan önce, sırasıyla $1/3$ ve $3/7$ 'lik yüzey kaplamalarına sahip $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ve $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19^\circ$ örgüsü olmak üzere iki düzenli yapısı gözlemlendi. Hatcett ve White'da aynı zamanda EQCM ve STM ile Ag(111) üzerinde sülfür elektrodpozisyonunu incelediler (Hadcett and White 1996). HS^- 'nin dönüşümlü adsorpsiyonu Ag_2S 'nin oluşumundan önce gözlemlendi.

Somarjai ve çalışma grubu da, Rh(111) yüzeyinde sülfür tabakalarının AES, LEED ve STM incelemelerini yayınladılar (Yoon *et al.* 1998). Düzenli sülfür yapıları substratın ısıtılmasıyla takip edilen oda sıcaklığında gaz faz depozisyonu ile elde edildi. Keskin LEED spektrumu $1/3$ 'den $3/4$ 'lük tek tabakaya doğru değişen kaplamalara sahip $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, $c(\sqrt{3}\times\sqrt{7})$ dikdörtgen, $c(4\times 2)$, (4×4) ve (7×7) şeklinde birtakım birim hücreleri içeren çeşitli yapılar göstermektedir. Somorjai ve grubu aynı zamanda LEED ve STM ile Pt(111) üzerinde de sülfür yapılarını kontrol ettiler ve $1/4$ tek tabaka (2×2) , $1/3$ tek tabaka $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ve $3/7$ tek tabaka $c(7\times\sqrt{3})$ dikdörtgen yapılarını gözlediler (Yoon *et al.* 1997).

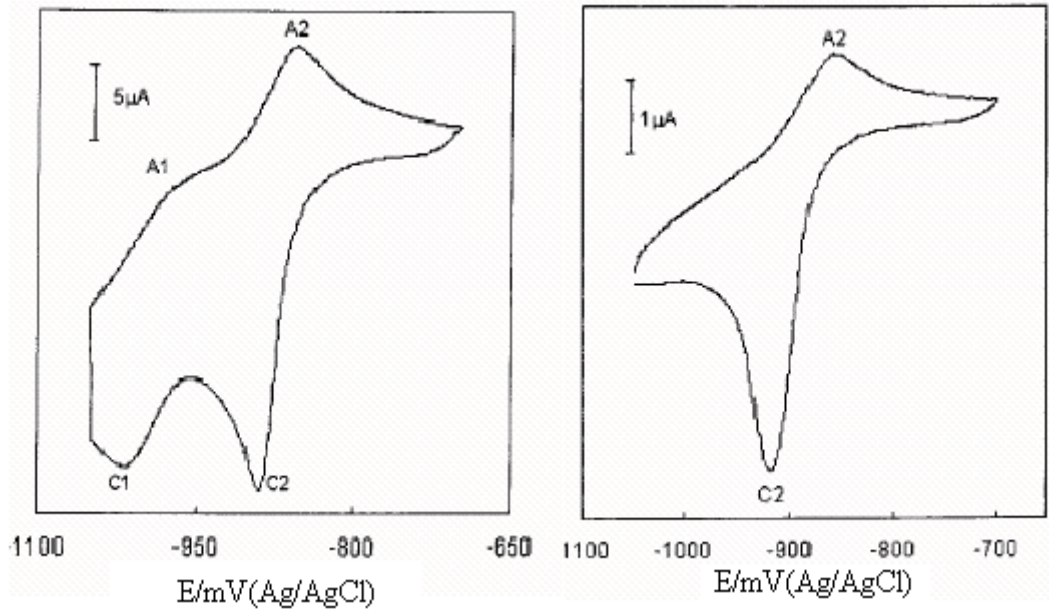
Sülfür atomik tabakaları, başta bileşik yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal oluşumunun yanı sıra korozyon proseslerinde de zehirleyici katalizör olarak önemli bir

rol oynamaktadır. Au(111) üzerinde sülfür tabakalarının oluşumuyla ilgili çalışmaların birçoğu sülfür UPD'sinin yapısını ve voltametrik davranışını açıklamak için yapıldı. Bazı literatürler de, sülfüre ait iki çift UPD pikinin olduğu yayınlandı. Bu iki UPD pikinin kaynağı konusunda farklı araştırmacıların karşıt sonuçları, voltametrik davranışların pH ve elektrolite bağlı olmasından dolayı hala bir tartışma konusudur ve hala aydınlatılamamıştır.

Demir ve çalışma grubu sodyum sülfür içeren sulu çözeltilerde tek kristal forma sahip Au(111) ve polikristal Au elektrotlar üzerinde, sülfür tek tabakalarının elektrokimyasal depozisyon ve desorpsiyon kinetiği üzerine pH ve substratın etkisini dönüşümlü voltametri, kronokulometri ve kronoamperometri ile incelediler (Alanyalioglu *et al.* 2001). Dönüşümlü voltametri deneyleri, sülfürün potansiyel altı depozisyon ve desorpsiyonunun polikristalin altın elektrot üzerinde iki ayrı potansiyelde iki ayrı redoks çifti ile meydana gelmesine karşılık tek kristal forma sahip elektrotlarda tek bir redoks çifti ile meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 2.3(a) ve (b)). Polikristalin Au elektrotun potansiyeli Ag/AgCl referans elektrota karşı -1050 mV ile -700 mV arasında anodik olarak tarandığında sırasıyla A1(-965 mV) ve A2(-860 mV) pikleri meydana gelmektedir. Eğer daha pozitif potansiyellere doğru potansiyel taramasına devam edilirse pik akımı, A1 ve A2 piklerine göre çok daha büyük olan sülfür yığın depozisyon pikinin oluşumu gözlemlendi. Potansiyel taraması -700 mV'dan katodik yöne doğru çevrilirse sırasıyla C2(-895 mV) ve C1(-1020 mV) pikleri oluşmaktadır. Aynı şartlarda tek kristal forma sahip Au(111) elektrot üzerinde alınan voltamogramda, polikristalin Au elektrot üzerinde meydana gelen A1/C1 çifti gözlenmeyip sadece sülfürün potansiyel altı depozisyonuna A2(-865 mV) ve desorpsiyonuna karşılık gelen C2(-915 mV) bir redoks çifti belirlendi.

Polikristalin Au elektrotlardaki her iki potansiyel altı depozisyon piki (A1 ve A2), tek kristal forma sahip Au(111) elektrotlarda ise, tek potansiyel altı depozisyon piki (A2) için kulometri ile hesaplanan yükler yaklaşık olarak $140 \pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$ değerini vermekte ve elde edilen bu yük değeri ise sülfürün %33'lük yüzey kaplamasına karşılık gelen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısı ile uygunluk göstermektedir. Bu durumda, sülfürün

adsorpsiyon reaksiyonu iki elektron transferine karşılık gelmektedir ve ileri sürülen reaksiyon mekanizması ise eşitlik (2.3) ile verilmektedir.

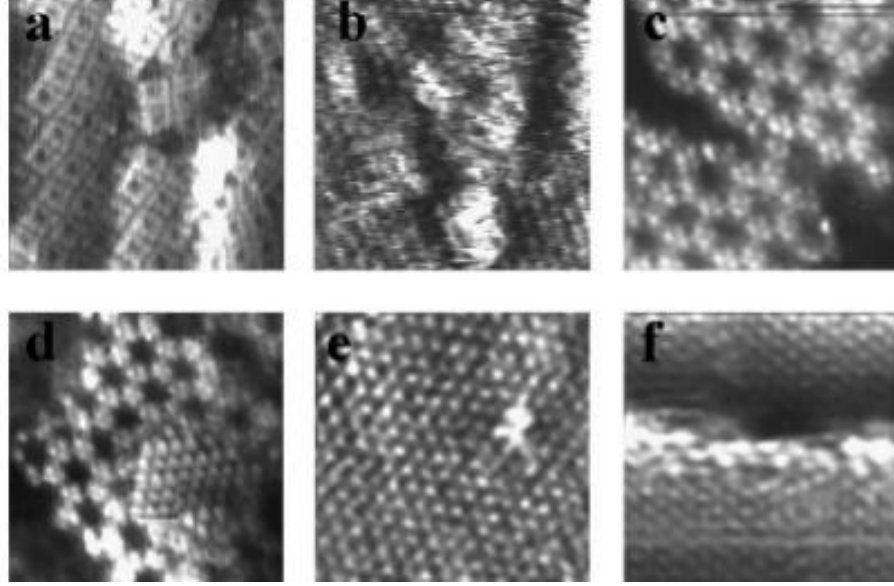


Şekil 2.3. 2 mM Na₂S içeren çözeltiden (pH:12) 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramlar **(a)** Polikristalin Au elektrot **(b)** Au(111) (Alanyalioglu *et al.* 2001).

A1/C1 redoks çifti, polikristalin Au substratlarda gözlenmesine rağmen tek kristal altın substratlarda mevcut olmayışı, sülfürün potansiyel altı depozisyon prosesinin yüzey kristal yapısına oldukça bağımlı olduğunu göstermektedir. Konsantrasyon ve pH bağımlılığı çalışmaları sülfürün potansiyel altı depozisyon prosesinin iki elektron transferine karşılık geldiğini ifade etmektedir. Polikristalin elektrottan elde edilen kronoamperometri sonuçları ise, sülfürün Au(111) yüzeyine ilk önce rasgele adsorplandığını daha sonra düzenli bir tabaka oluşturmak için yeniden düzenlendiğini ve iki boyutlu çekirdekleşme–büyüme tarzında desorbe olduğunu gösterir.

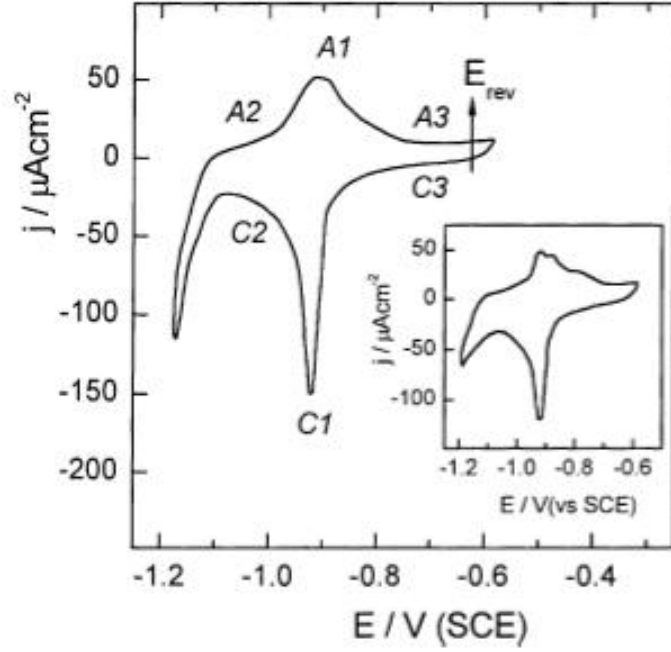
Salvarezza ve arkadaşları, sülfür depozisyonu için yaptıkları kapsamlı çalışmada daha önceden elektrokimyasal olarak türetilen Au(111) yüzeylerindeki S adsorpsiyonunun

in-sitü taramalı tünelleme mikroskobu (STM), X ışını spektroskopisi (XPS) ve yüzey X-ışını kırınım (SXD) ölçüm sonuçlarını yayınladılar (Vericat *et al.* 2004).



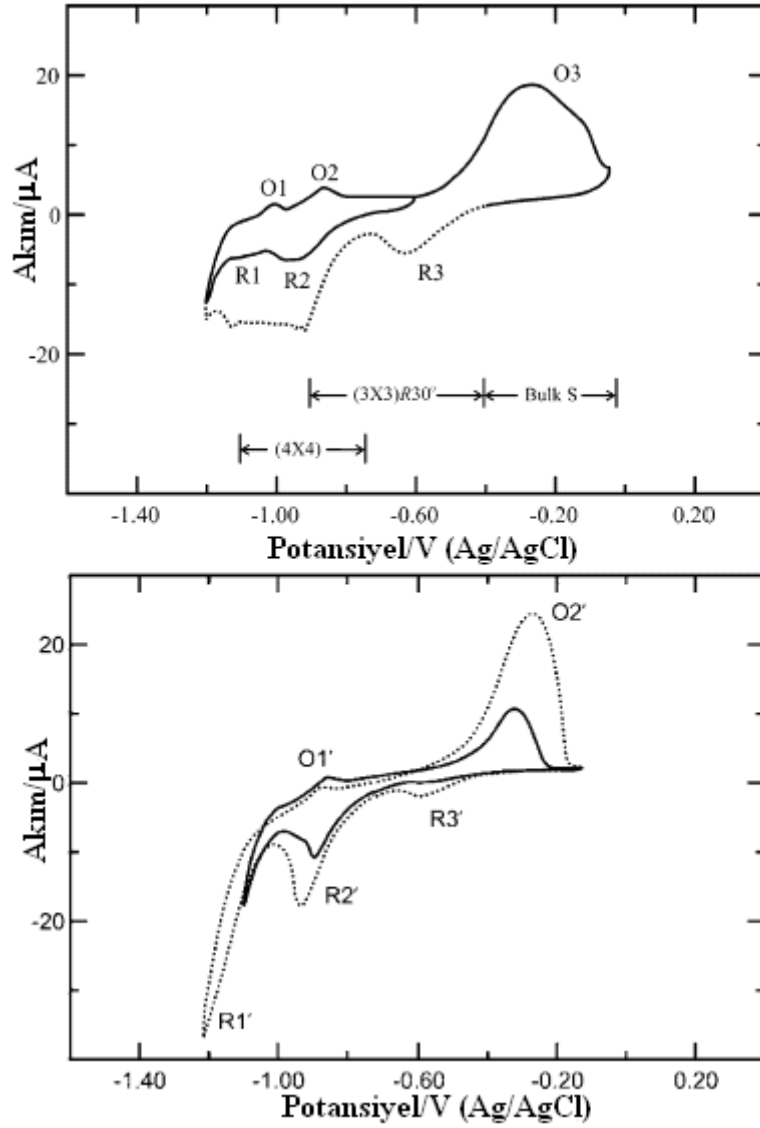
Şekil 2.4. Sülfür elektrodpozisyonu için ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) boyutlarında alınmış in situ STM görüntüleri; **a)** -0.60 V'da S_8 yapısı, **b)** -0.65 V'da hem S_8 yapısı hem de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısı, **c)** -0.70 V'da S_3 yapısı, **d)** -0.75 V'da hem S_3 yapısı hem de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısı, **e)** -0.80 V'da $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısı, **f)** -1.0 V'da Au(111) yüzeyindeki basamak kenarlarında (1×1) sülfür yapısı (Vericat *et al.* 2004).

Bu grup, Au(111) substratlar üzerinde sülfür ihtiva eden çözeltiden, değişik potansiyellerde yaptıkları elektrodpozisyonunda farklı yapıların meydana geldiğini belirlediler ve özellikle in-situ STM ve SXD teknikleri ile adım adım adsorbatın potansiyele bağlı değişimlerini takip etmeyi amaçladılar (Şekil 2.4.). -0,60 V'daki elektrodpozisyonunda, genellikle polimerik S türlerinden oluşan dikdörtgen şeklindeki S_8 yapısının, -0,65 V'da hem S_8 yapısı hem de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısını ihtiva eden kompozisyon yapısının, -0,70 V'da S_3 yapısının, -0,75 V'da hem S_3 yapısı hem de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısını ihtiva eden kompozisyon yapısının, -0,80 V'da $(3 \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısının ve -1,0 V'da ise Au(111) tek kristal forma sahip substrat yüzeyindeki tek atomik basamakların kenarlarında (1×1) formunda meydana gelen sülfür yapısının oluştuğunu gözlediler.



Şekil 2.5. 0.1 M NaOH + 3 mM Na₂S içerisinde buharlaştırılan Au(111) için siklik voltamogram (Vericat *et al.* 2004).

Bu grup tarafından, Şekil 2.5.'de verilen dönüşümlü voltamogram dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldı. Sonuç olarak, tüm bu türlerin -0,92 V'da C1 pikiinde teras bölgelerden desorbe olduğu ve -1,05 V'luk potansiyelde ise bir (1x1) Au(111) yüzey yapısının oluştuğu bulundu. Kenar bölgelere adsorbe olan S atomlarının bazılarının desorbsiyonunun ise, voltamogramda belirgin olarak gözlenmeyen C2 pikiinde gerçekleştiği ifade edildi. Potansiyel taraması deneyleri, ilk olarak çözeltiden S türlerinin A2 piki ile basamak kenarlarında ve daha sonrada A1 piki ile teraslarda (($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° S örgüsüne yönlendiren) depozit edildiğini ve sonuçta -0,80 V'dan daha büyük potansiyellerde ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° örgüsünün yavaş bir şekilde S₃ ve S₈'e dönüştüğünü gösterir. Bu durum adsorpsiyon/desorpsiyon prosesinin dönüşümlü olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 2.6. Au elektrotun, **a)** (1 mM Na₂S + 0,10 M K₂SO₄ + 0,1 M KOH) içeren çözeltideki ve **b)** (6 mM Na₂S₂O₃ + 0,1 M K₂SO₄ + 0,1 M KOH) içeren çözeltideki 5 mV.s⁻¹ tarama hızlarında alınmış voltamogramlar (Lay *et al.* 2003).

Son zamanlarda, sülfür en basit tiyol ve S atomik tabakaları da en kısa zincirli SAM (self-assembled thiol) olarak düşünüldüğünden dolayı kendi kendine oluşan tek tabakalara yönelik çalışmalar oldukça dikkat çekicidir. Stickney ve çalışma grubu, sülfür ve tiyosülfatın alkali çözeltilerinden Au üzerine S atomik tabakalarının oluşumunu, elektrokimyasal taramalı tünelleme mikroskobu (EC-STM), ince tabaka elektrokimya (TLEC) ve aşırı yüksek vakum elektrokimyasal teknikleri (UHV-EC) kullanarak incelediler (Lay *et al.* 2003). UHV-EC incelemeleri, Auger elektron

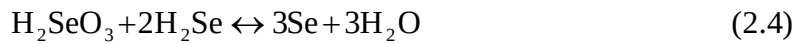
spektroskopisi (AES), düşük enerjili elektron kırınımı (LEED) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizlerini de içermektedir. EC-STM ve LEED, hem sülfür ve hem de tiyosülfat çözeltilerinde oluşan ve daha önceden bir takım araştırmacılar tarafından gözlenen $1/3$ yüzey kaplamasına sahip bir $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S yapısının sırasıyla -1,0 V'da (O1 piki) ve -0,86 V'da (O2 piki) potansiyellerinde oluştuğunu gösterdi. 1 mM Na_2S içeren çözeltiden elde edilen voltamogramda, katodik yönde yapılan taramada %30 yüzey kaplamasına sahip sülfür tabakasının desorpsiyonuna karşılık gelen -0,94 V'da R2 ve -1,1 V'da R1 pikleri gözlenmektedir (Şekil 2.6a).

O1/R1 ve O2/R2 pikleri sülfürün potansiyel altı depozisyon pikleri olup, daha pozitif potansiyellerde akım değeri çok yüksek olan ve yığın sülfür oluşumuna karşılık gelen O3 piki gözlenir. EC-STM sonuçları ile kompleks bir $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -S yapısını içeren yığın sülfürün, R3 pikine ait potansiyelde yüzeyden sıyrıldığı belirlendi. Ancak, akım olarak R3 pikinin şiddetinin O3 pikine kıyasla çok küçük olması yığın şeklindeki sülfür tabakalarının bir kısmının da R1 ve R2 pik potansiyellerinde sıyrıldığını göstermektedir. Tiyosülfat çözeltisinde ise, sülfür çözeltisindekinin aksine -0,88 V'da UPD tabakalarının oluşumuna karşılık tek bir depozisyon piki (O1') ve bu %33'lük sülfür tabakasının desorpsiyonuna ait olmak üzere tek bir sıyrılma piki R2' gözlemlendi. Sülfür çözeltisinden farklı olarak R1' piki çözücünün bozunmasına ve daha pozitif potansiyellerde gözlenen O2' pikinin ise yığın sülfür oluşumuna karşılık geldiği belirlendi. LEED sonuçları ise, sülfür ve tiyosülfat çözeltilerinde bulk depozisyon potansiyelinin yakınında bir (2×2) birim hücrelerine sahip bir yapının oluştuğunu gösterdi. Tiyosülfat çözeltilerindeki EC-STM incelemeleri, bu (2×2) yapısının S dimerlerinden oluştuğunu ortaya çıkardı. İlk etapta tiyosülfat çözeltisi içerisine daldırıldığında, içerisinde adsorbe edilen tiyosülfat türlerinin de bulunduğu inanılan bir $c(4 \times 2\sqrt{3})$ birim hücrelerine sahip bir yapı ile sonuçlandı. Bu $c(4 \times 2\sqrt{3})$ yapısının, sülfite oluşturmak için tiyosülfatın redüksiyon mekanizması üzerinden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S yapısı ile yer değiştirdiği belirlendi.

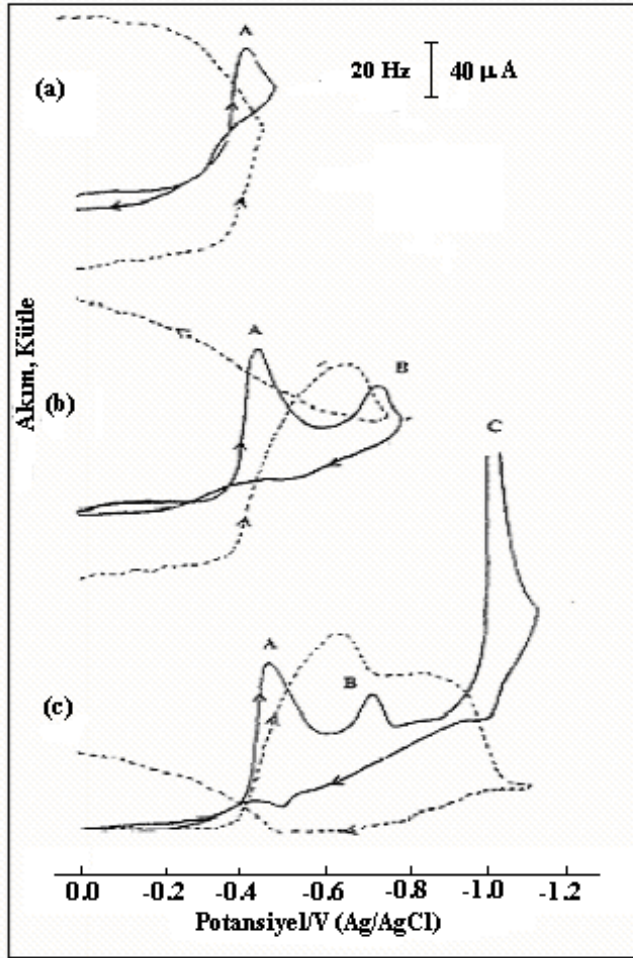
Rajeshwar ve arkadaşları selenyumun redüksiyonunu ayrıntılı bir şekilde incelediler ve 0,5 M Na_2SO_4 içerisinde Se^{+4} 'ün redüksiyonunun bilinen $\text{Se}^{+4} \rightarrow \text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{-2}$ şeklinde

ilerlemediğini daha kompleks bir mekanizmaya sahip olduğunu gösterdiler (Wei *et al.* 1994). Yapılan voltametri-EQCM (elektron kuartz kristal mikrobals) çalışmaları, direkt $6e^-$ 'lu $Se^{+4} \rightarrow Se^{-2}$ mekanizması ile $4e^-$ lu prosesin yarışmalı bir şekilde ilerlediğini ve sonrasında ise Se^{-2} ve Se^{+4} arasında hızlı bir kimyasal reaksiyon neticesinde elektrot yüzeyinde Se^0 'ın oluştuğunu göstermiştir. Daha negatif potansiyellerde ise ilk selenyum tabakası üzerindeki Se^0 , Se^{-2} şeklinde sıyrıldığı ve bu hassas dengenin potansiyel ve elektrolitteki Se^{-2} konsantrasyonundan etkilendiği bulundu. Sonuçta Se^{+4} 'ün elektrokimyasının farklı faktörlerden dolayı kompleks olduğu tespit edilmiştir

- Elektrot yüzeyinin hassasiyeti: Depozit edilen Se^0 tabakası çoğu elektrot yüzeyini pasivize eder. Örneğin, Jarzabek ve Kublik (1980) yumuşak grafit elektrotlar üzerinde belirgin Se^{+4} redüksiyon pikleri gözlemelerine rağmen camı karbon üzerinde böyle pikler elde edemediler.
- Potansiyel altı depozisyon (UPD: Bazı elektrot yüzeyleri (örneğin Au), güçlü metal-Se etkileşimiyle, Se^0 'ın UPD'sine olumlu etkide bulunur. Andrews ve Johnson (1975), altın üzerindeki Se^{+4} 'ün iki redüksiyon piki olduğunu ve bunlardan daha pozitifte olanın UPD piki olduğunu gösterdi.
- Elektrot materyalini de içeren bileşik (selenid) oluşumu: $Au + Se$ intermetalik bileşiği oluşabilir.
- Kimyasal reaksiyonlar: Elektrokimyasal olarak oluşan H_2Se (selenit) difüzyon tabakasındaki H_2SeO_3 ile çözelti fazında çöken elementel Se (kolloidal) verecek şekilde reaksiyona girerler.



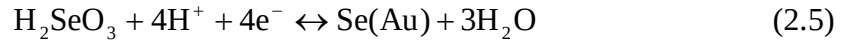
- Se^{+4} 'ün redüksiyon ürünlerinin zayıf elektroaktivitesi: Grafit elektrot üzerindeki Se^0 elektroinaktiftir.



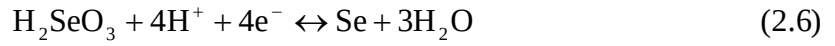
Şekil 2.7. 0.5 M Na₂SO₄ içerisinde 4 mM H₂SeO₃ içeren çözeltide Au üzerinde elde edilen siklik voltamogram (—) ve (---) mikrogravimetri spektrumu (Wei *et al.* 1994).

Şekil 2.7, 0,5 M Na₂SO₄ içerisinde 4 mM H₂SeO₃ ihtiva eden çözeltide Au elektrot üzerinde potansiyelin 0,0 V'dan başlayarak -1,2 V' doğru yavaş yavaş negatif yapıldığı bir aralıkta alınmış olan bir takım siklik voltametri ve EQCM taramalarını gösterir (Şekil 2.7(a)'dan (c)'ye doğru potansiyelin giderek negatif yapıldığına dikkat etmek gerekir). Şekil 2.7.a ve b'de geri dönüşümlü çevrimler esnasında Au üzerinde yavaş bir şekilde kütle kazanımı mevcuttur. Potansiyel limiti daha negatif yapıldığı zaman (Şek. 2.7.c), EQCM geri dönüşüm taramasında A bölgesindeki potansiyellere ulaşıncaya kadar kütle artışı gözlenmez. Şekil 2.7.a ve b'deki tarama şartları altında ve potansiyel bölgesindeki A ve B pikleri dönüşümsüz olarak görünür. Geri taramada C pikine, -0,50 V'da gözlenen zayıf bir anodik pik eşlik eder (Şekil 2.7.c). Elde edilen

bu voltametri ve EQCM sonuçları aşağıda verilen reaksiyon şeması temel alınarak yorumlanmaktadır. Au üzerinde kütle artışı ile birlikte yaklaşık olarak -0,10 V civarında gözlenen anodik pik, Se(0)'ın UPD'si olarak düşünülür:



-0,4 V civarındaki A piki ise, (2.6) ve (2.7) reaksiyonlarının birleşimidir:



Miller ve Kazacos'a (1980) göre yüksek Se^{+4} konsantrasyonlarında (2.6) reaksiyona eşdeğer oranda (2.7) reaksiyonuyla kombine olan kimyasal (2.4) eşitliği gerçekleşir. Böylece A dalgası ile birlikte gözlenen kütle kazanımı hem dört elektronlu redüksiyon yolunun (reaksiyon (2.6)) ve hem de kimyasal reaksiyon birlikte yer alan altı elektronlu mekanizmanın (reaksiyon (2.7) + (2.4)) açık bir göstergesidir. -0,75 V'larda ise sıyrılma tamamlanamazken (2.4) nolu reaksiyon sonucu oluşan Se^0 'ın yeniden depozisyonu görülmektedir:

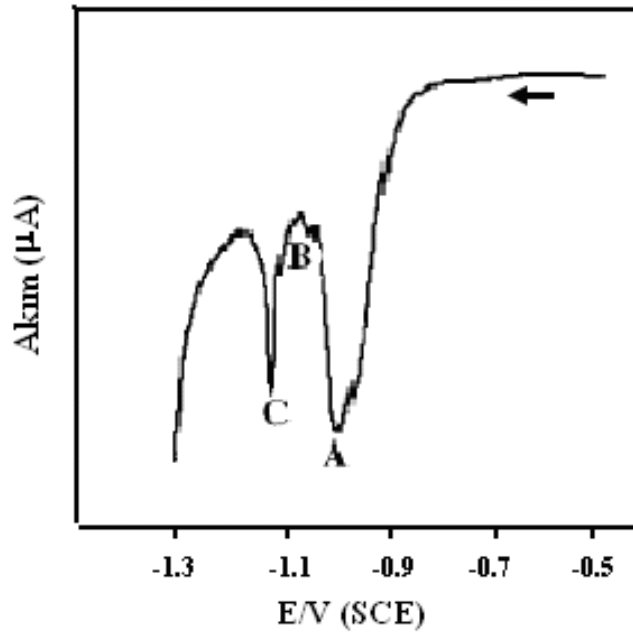


-1,0 V'larda ise UPD tabakası dahil tüm Se^0 sıyrılması gerçekleşir. Elektrokimyasal olarak oluşan Se^0 gri renge sahip olmasına rağmen kimyasal olarak oluşan Se^0 kırmızı renkte gözlenir. 0,4 mM H_2SeO_3 ile çalışıldığı takdirde kimyasal reaksiyona büyük ölçüde engel olduğu ve bu durumda $\text{Se}^{-2} \rightarrow \text{Se}^0$ prosesinin -0,45 V'larda başladığı görülmektedir.

Stickney ve grubu, Au(100) üzerinde selenyumun elektrokimyasal davranışını voltametri tekniğini ve elde edilen atomik tabakaların yapısını da STM tekniğini kullanarak incelediler (Huang *et al.* 1997). Bu grup tarafından atomik tabakaları oluşturmak için üç farklı elektrokimyasal metot kullanıldı; selenit çözeltisinin doğrudan redüksiyonu; önceden oluşturulan yığın Se'un anodik sıyrılması; veya önceden oluşturulan yığın Se'un katodik sıyrılması. Tek kristal Au(100) substrat için elde edilen STM sonuçları kararlı dört farklı Se yapısının olduğunu gösterdi: bir 0.33-ML (tek tabaka) $(2 \times \sqrt{10})$ yapısı ile takip edilen bir 0,25 ML kaplamaya sahip $p(2 \times 2)$ yapısı, 0,5 ML kaplamaya sahip $c(2 \times 2)$ yapısı ve 0,5 ML'i aşan kaplamalarda ise 0,89 tek tabaka kaplamasına sahip Se_8 halkalarından oluşan $(3 \times \sqrt{10})$ yapısı. Stickney ve grubu tarafından yapılan bu çalışmanın amacı, ECALE ile CdSe depozisyonunu sağlamak için bir substrat olarak Se atomik tabakasının 0,5 ML'lik kaplamasını oluşturmaktır. Sonuçta istenilen homojenlikte olmasa da 0,5 ML kaplamaya sahip bir $c(2 \times 2)$ yapısı ve diğer kararlı Se atomik tabakalarının birçoğunun da bu şartlar altında bir dereceye kadar elde edilebileceği gösterildi. Yavaş depozisyon kinetiğine sahip tüm bu yapıların, aşırı potansiyelde oluşması nedeniyle termodinamik açıdan tek kararlı yapının olduğu şartları belirlemek çok zordur ($(3 \times \sqrt{10})$ yapısı hariç). 0,75 ML'den daha büyük kaplamalar olmamak şartıyla, sıkı dizim Se_8 halka yapısı olan $(3 \times \sqrt{10})$ 'nın, yüzeyde homojen olarak oluşabileceği saptandı. Kısacası, $HSeO_3^-/Se$ çifti için formal potansiyel 400 mV'a yakın olmasına rağmen gözlenen tüm yapılar oldukça negatif potansiyellerde (aşırı potansiyellerde) oluşturuldu.

Tek kristal forma sahip gümüş elektrotlarda Se tabakalarının oluşum kinetiğinin, Au substratlar üzerindeki farklı olduğu ve alışılmadık düşük bir atom yoğunluğuna sahip olduğu Guidelli ve arkadaşları tarafından STM tekniği kullanılarak gösterildi. Bunun için pH'sı 6 olan fosforik asit ortamında 1,0 mM SeO_3^{2-} ihtiva eden çözeltiden selenyum yığın halinde depozit ettikten sonra, modifiye elektrotun 10 mM NaOH (SeO_3^{2-} ihtiva etmeyen) çözeltisine daldırılıp, elektrot potansiyelinin -0,6 V'dan başlanarak daha negatif potansiyellere doğru değiştirilmesi suretiyle yüzeyde selenyum atomik tabakalarını oluşturdular. Üç voltametrik redüksiyon pikinin yer aldığı sıyrılmaya ait voltamogram Şekil 2.8'de verilmiştir. -1,05 V'da gözlenen A piki, yığın

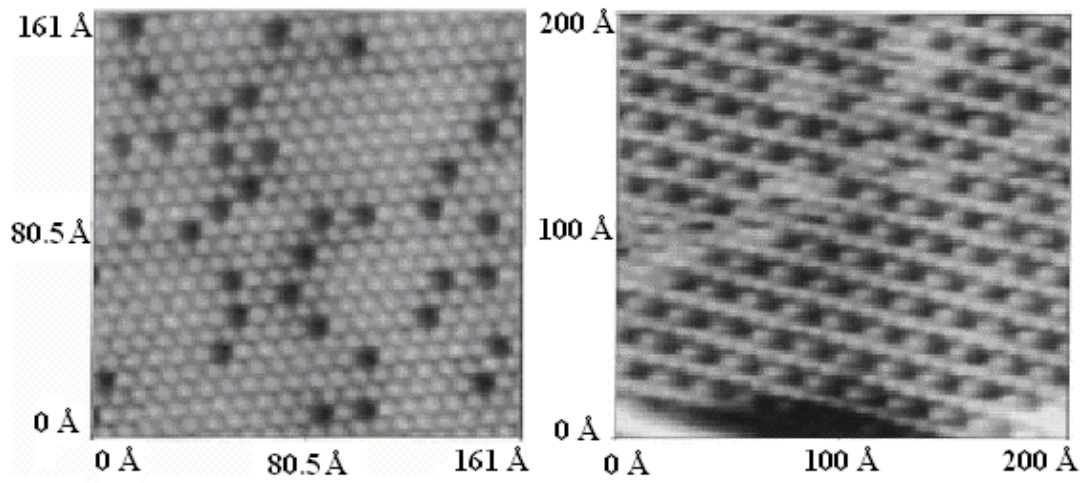
selenyumun çözünen Se^{-2} formuna dönüşümüne karşılık gelmektedir. Sırasıyla -1,15 V ve -1,20 V'da meydana gelen B ve C piklerinin ise, yığın halindeki selenyuma nazaran Ag(111) yüzeyine daha güçlü bir şekilde bağlanan iki farklı selenyum üst tabakasının sıyrılmasına karşılık geldiği ifade edilmektedir. Lister ve Stickney'e göre, yığın Se'un depozit edildiği Au(111) kristalinin açık devre potansiyelinden belirlenen Se/Se^{-2} çiftinin formal potansiyeli, Ag/AgCl (1 M KCl) referans elektrota karşı 0,41 V'a yakındır. Bu yüzden, B ve C piklerinin aşırı potansiyellerde meydana gelen yüzey sınırlı sıyrılma pikleri olduğu ileri sürüldü.



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

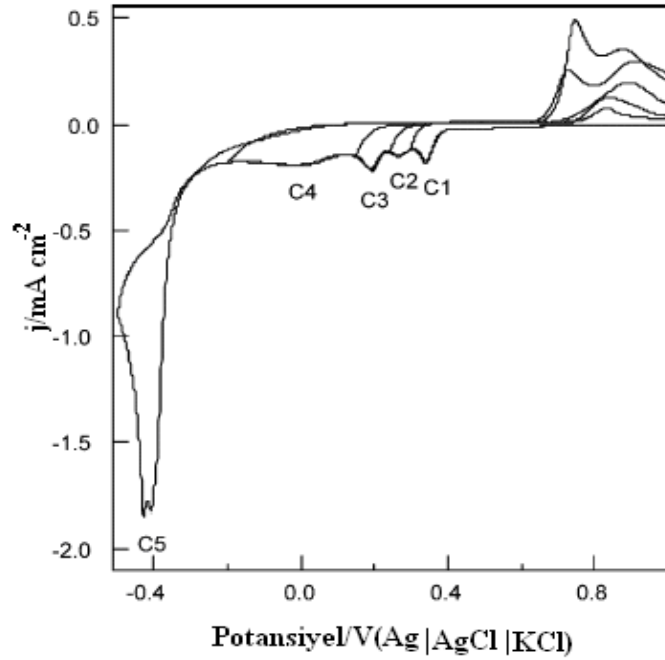
Çalışma elektrotunun potansiyelinin B pikine yakın bir potansiyel değerinde (-1,04 V) sabit tutulmasıyla elde edilen in situ STM görüntüleri Şekil 2.9.a'da gösterilir. -1,04 V'daki potansiyelde, Se atomlarının sıyrılmaları sonucu tek atomlu (monoatomik) boşlukların olduğu $1/7$ 'lik kaplamaya sahip $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ yapısının meydana geldiği belirlendi. Potansiyelin daha negatif yapılmasıyla, Se atomlarının desorpsiyonunun ve tek atomik boşlukların sayısının arttığı saptandı. Ayrıca en yakın komşu bölgelerdeki bu boşlukların sayısının Se atomlarının bir bölgeden diğerine kayması ile minimum seviyeye yaklaştığı ve böylece daha düzenli bir yapının kazanıldığı görülmektedir.

Temelde C pik potansiyelinin yakınında (-1,19 V'da), birbirinden oldukça uzak ve maksimum sayıda tek atomlu boşlukları içeren kararlı $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ örgü yapısı oluşur (Şekil 2.9.b). $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ yapısındaki her dört atomdan birinin yüzeyden sıyrılması ile oluşan bu $(2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7})R19.1^\circ$ yapısının aynı zamanda $3/14$ 'lük bir kaplamaya sahip olduğu belirlendi. Sonuç olarak $(2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7})R19.1^\circ$ yapısı, yoğun sekizli Se halkaları (Se_8) yada gevşek bağlı üç Se atomunun oluşturduğu bir örgü yapısı şeklinde düşünülmektedir (Cavallini *et al.* 1999).



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

Demir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, SeO_2 'in sulu asidik çözeltilerinde (pH:1) Au(111) yüzeyler üzerinde Se atomik tabakalarının elektrokimyasal depozisyonu incelendi (Alanyalıoğlu *et al.* 2004). Bu sistemin davranışının oldukça kompleks olduğu ve Se'un bulk depozisyonunun pozitifinde 2 büyük yüzey sınırlı redüksiyon dalgasının olduğu tespit edildi. Se^{+4}/Se^0 çiftinin standart elektrot potansiyelinden daha negatif potansiyellerde yani aşırı potansiyellerde gözlenen bu iki yüzey sınırlı redüksiyon pikinin UPD piki olmadıkları söylenebilir (Şekil 2.10).

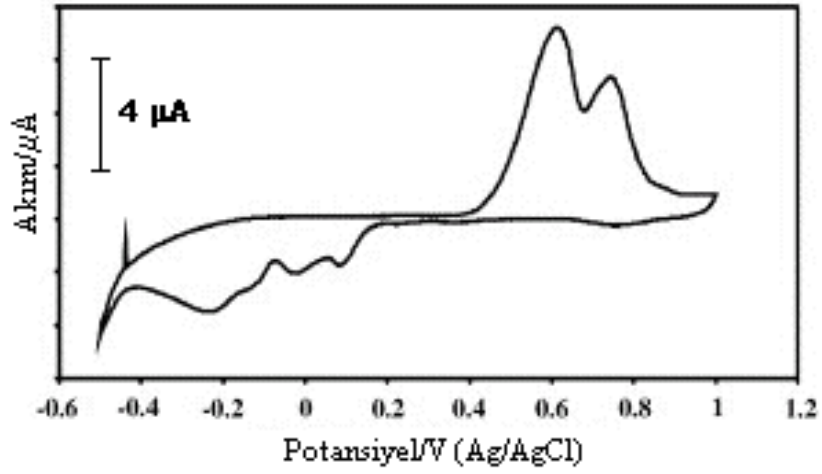


Şekil 2.10. 1 mM SeO_2 ve 0,100 M HClO_4 içerisindeki Au(111) elektrotunun voltametrik davranışı (Tarama hızı 0.100 V/s'dir) (Alanyalıoğlu *et al.* 2004).

5 redüksiyon dalgasının belirlendiği (Şekil 2.10) voltamogramdaki, C1-C3 pikleri yüzey sınırlı pikler olup kalitatif olarak yüksek iş fonksiyonlu substratlarda gözlenen UPD piklerine benzemektedirler. Potansiyel dönüşümü ve konsantrasyon bağımlılığı deneyleri temel alınarak, ilk yüzey dalgasının adsorbe edilen selenat türlerinin adsorbe edilen selenit ($\text{Se}^{+6}/\text{Se}^{+4}$) türlerine iki elektronlu redüksiyonundan kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Daha önceki yayınlarda, bu özellik selenitin elementel selenyuma dört elektronlu redüksiyonu olarak düşünülmektedir. Kalitatif olarak C2 pikinin C1 piki gibi 500 mV'dan daha negatif potansiyellerde gözlenmesi nedeniyle, bu pikinde C1 piki ile aynı olduğu veya bu potansiyelde Se^0 formunun meydana geldiği belirtildi. İkinci büyük yüzey sınırlı dalga adsorbe edilen selenitin elementel selenyuma dört elektronlu redüksiyonuna uygunluk gösterir. Kısacası C1, C2 ve C3 pikleri yığın depozisyon prosesinden önce meydana gelmelerinden dolayı, potansiyel altı depozisyon pikleri olarak yorumlanmakta, ancak bu piklerin her üçünün de selenyum depozisyonu için kabul edilen E^0 (+0,41 V) değerinden daha negatif potansiyellerde gözlemlendiklerinden dolayı da, termodinamik olarak potansiyel altı depozisyon pikleri olarak kabul edilmemektedirler. C4 piki Se'un yığın depozisyon piki olduğu ve yaklaşık -400 mV

değerlerinde gözlenen C5 pikinin ise, yüzeyde adsorplanan Se^0 'ın Se^{-2} şeklinde sıyrılmasına karşılık geldiği ileri sürülmektedir. Ayrıca bu pik, tarama hızına bağlı olarak tek veya yarılmış pik şeklinde gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda adsorbe Se^{+6} 'nın iki elektronlu redüksiyonla adsorbe Se^{+4} 'e dönüştüğü, bunun da 4 elektronlu redüksiyonla elementel selenyuma (Se^0) dönüştüğü görüldü. Selenyumun voltamogramında, potansiyel taraması -500 mV'dan pozitif potansiyellere doğru geri çevrildiğinde, üç ayrı sıyrılma pikinin oluştuğu belirlendi. Andrews ve Johnson 0,1 M HClO_4 ortamında Au-disk elektrotlar üzerinde doğrusal taramalı anodik sıyrılma voltametri (ASV) tekniğini kullanarak yaptıkları çalışmada, aynı şekilde selenyum için üç sıyrılma piki gözlemlediler. Bu üç pikin Au substrat üzerindeki Se'un üç farklı çevresinden kaynaklandığını ileri sürdüler; Se'un Au substrat ile direk teması sonucu oluşan Se tek tabakasının sıyrılması, yüzeyde adsorplanan Se'un, Se ile teması sonucu oluşan yığın Se tabakalarının sıyrılması, yüzeyde oluşan ve belirlenemeyen stokiyometriye sahip olan Au-Se metaller arası bileşiğin sıyrılması (Andrews and Johnson 1975). Kulometrik ölçümlere göre kaplanma 0,41 ML olmaktadır ve bu da önceki STM sonuçlarıyla paralellik göstermekte yani Au(111) üzerindeki tabakanın $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ yapısında olduğunu göstermektedir. Au(111) yüzeyleri üzerinde, Se'un bir $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ tabakası oluşturduğunu gösteren önceki taramalı prob mikroskop ölçümlerine de oldukça uyum sağlayan selenyum kaplamasının, kulometrik ölçümler yaklaşık olarak 0,41 tek tabakaya karşılık geldiği belirtildi.

Stickney ve grubu tarafından EC-ALE ile CdSe ince filmlerinin sentezi optimize edildi (Mathe *et al.* 2004). Au(111) substrat üzerinde CdSe ince filmlerinin oluşumunun sağlandığı bu çalışmanın en dikkat çekici yanlarından birisi, bileşik elementlerinin depozisyonunu basitleştirmek için aynı pH ve yaklaşık olarak aynı konsantrasyonların kullanılmış olmasıdır. Başka bir deyişle, Cd ve Se depozisyonunu gösteren voltamogramlar ilk kez benzer dönüşüm potansiyelleri ile oluşturuldu. Au(111) üzerinde, pH'sı 5,5 olan 0,5 mM SeO_2 çözeltisi için elde edilen dönüşümlü voltamogram, yığın depozisyon (-450 mV) önce gözlenen bir kaç yayvan pik içermektedir (Şekil 2.11).



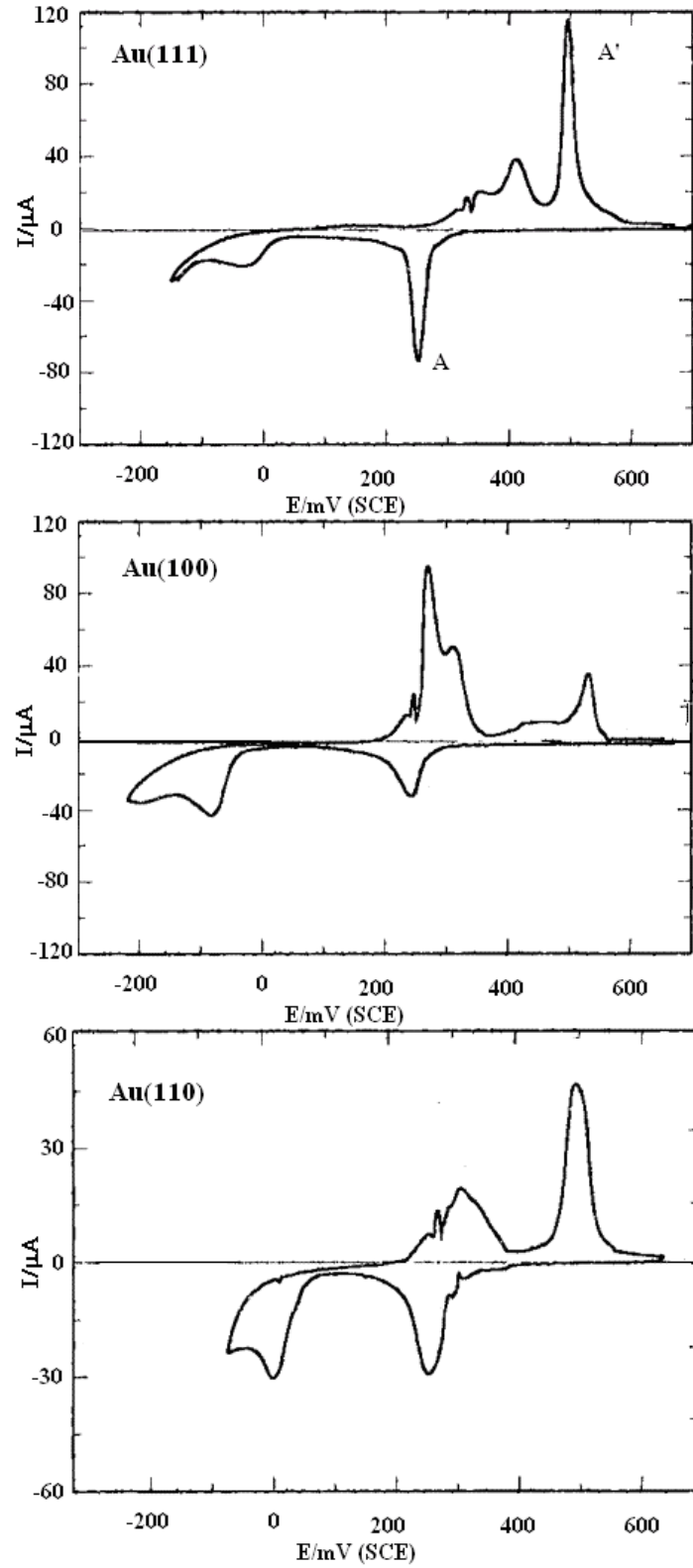
Şekil 2.11. Au(111) elektrotun pH'sı 5,7 olan 0,5 mM HSeO_3^- çözeltisi içerisinde alınan voltamogramı (Mathe *et al.* 2004).

Yapılan incelemeler UPD davranışı gösteren bu piklerin, 3 tek tabaka selenyuma tekabül ettiğini göstermektedir (Mathe *et al.* 2004). Yine de bu piklerin yüzey sınırlı reaksiyon gösterdikleri için UPD özelliği taşıdıkları düşünülebilir. Başlangıçta EC-ALE ile CdSe sentezi için, her elementin kendi çözeltisinde Au elektrota -300 mV'luk potansiyel uygulandı. 30 çevrim sonunda depozisyon potansiyelleri artırılarak kadmiyum için -550 mV'ta ve selenyum için ise -580 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. EPMA (Elektron prob mikro analiz) sonuçlarına göre Cd/Se oranı 1,01-1,13 arasında olduğu belirlendi. XRD sonuçlarına göre oluşan film kübik yani (111) yönlümesine sahiptir. Elipsometri ile kalınlığın 70 nm civarında olduğu ve UV-VIS, fotokonduktivite ve refleksiyon adsorpsiyon FTIR spektroskopisi ile belirlenen band aralığı enerji değerinin ise 1,74 eV olduğu tespit edildi.

Au(110), Au(100) ve Au(111) üzerinde potansiyel altında depozit edilen tellürün düzenli atomik tabakalarının oluşumu ilk kez in-situ olarak STM ve voltametri teknikleri kullanılarak Hayden ve Nandhakumar (1997) tarafından incelendi. Bu grup, 0,4 mM TeO_2 ve 10 mM H_2SO_4 içeren çözeltelerde tek kristal forma sahip altın elektrotlar üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyonunun, -140 mV'daki

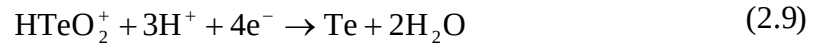
(SCE'ye karşı) tellür yığın depozisyonundan önce yaklaşık olarak 250 mV ve -34 mV potansiyellerinde gözlenen iki ayrı basamakla meydana geldiğini gösterdiler. Oluşan tellür UPD tabakalarının desorpsiyon prosesinin de 250 mV ve 500 mV gibi iki ayrı potansiyelde meydana geldiği belirlendi (Şekil 2.10). İlk UPD depozisyon ve sıyırılma pikleri arasında (250 mV ve 500 mV) önemli bir potansiyel farkı mevcuttur. Bu durum, UPD fazının oluşumu ve sıyırılmasına karşı kinetik açıdan bir engelin olmasıyla açıklanmaktadır.

Tarama hızının karekökü ile UPD pik akımı ve pik potansiyellerinin arasındaki lineer bağımlılık göz önüne alınarak, adsorpsiyon faz geçişinin iki boyutlu ani çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi şeklinde gerçekleştiği ileri sürüldü. İn-sitü STM incelemelerinden ve voltamogramlardaki piklerin altında kalan alanların integrasyonundan hesaplanan yüzey kaplamaları ve düzenlemeler, her bir elektrot üzerinde hem birinci, hem de ikinci UPD potansiyellerinde yapılan elektrodepozisyonlar sonucu elde edilen filmler arasında yakın bir ilişkinin bulunduğu bir takım geniş orantılı yapılar gösterdi. Örneğin, birinci UPD pikinden sonra depozit edilen Te, Au(111) substrat üzerinde 0,42 ML'lik açık hegzagonal (12x12) tabaka yapısı oluşturmaya rağmen, Au(100) ve Au(110) elektrotlar üzerinde sırasıyla 0,24 ML (tek tabaka kaplamasına sahip) (2x2) ve 0,61 ML c(2x8) şeklinde düzenlendiği belirlendi. Au(111) elektrotunun potansiyeli ikinci UPD pikinin bittiği yerde bekletildiğinde, atomlar arası mesafenin azaldığı ve kaplanmanın 0,90 ML olduğu bir yapı gözlemlendi Au(100) ve Au(110) elektrotlar için ise 0,3 ML'lik (2x√10) ve 0,81 ML'lik c(2x6) yapıları elde edildi (Hayden and Nandhakumar 1997).



Şekil 2.12. 0,4 mM Te^{4+} ve 10 mM H_2SO_4 içeren çözeltiden Au elektrotlar üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (Hayden and Nandhakumar 1997).

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) teknikleri kullanılarak Stickney ve arkadaşları tarafından incelendi (Sorenson *et al.* 2001). Bu grup tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde Te'ün potansiyel altı depozisyonunun iki ayrı potansiyelde, iki ayrı pik şeklinde gerçekleştiğini gösterdiler. Elde edilen voltamogramlardan Te'ün atomik tabakalarının aşırı potansiyellerde meydana geldiği ve depozisyon kinetiğinin oldukça yavaş olduğu ifade edildi. pH'sı 2,2 olan 20 mM H₂SO₄ ve 0,25 mM TeO₂ içeren bir çözeltide, Au(111) substrat için elde elden voltamogramda yaklaşık olarak 0,30 V'da gözlenen ilk katodik pikin %33 yüzey kaplamasına karşılık gelen dört elektronlu bir reaksiyondan kaynaklandığı ifade edildi:



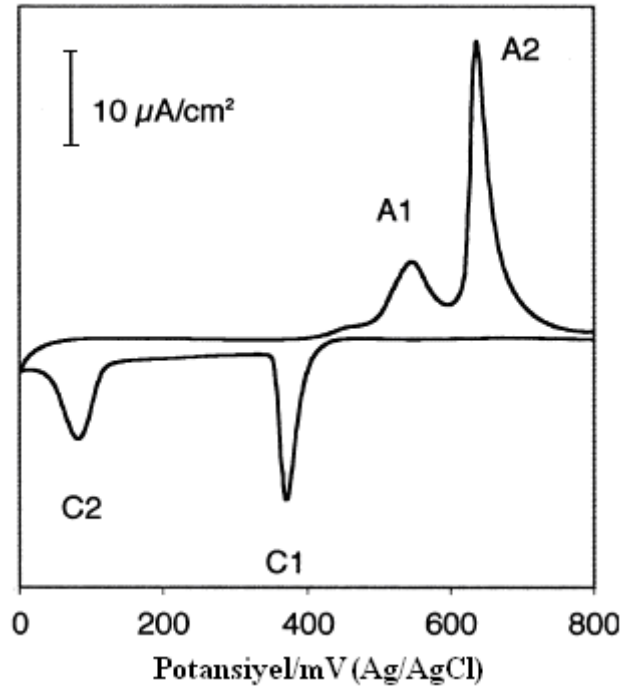
Yaklaşık olarak 0,07 V değerinde gözlenen ikinci redüksiyon pikinin, ise yığın depozisyon piki yanında omuz formunda olduğu için ayrımı güçtür. Fakat bu pikin sıyrılmasına karşılık gelen oksidatif pikin analizinden bu pikin %50 veya %60 yüzey kaplamasına karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Ayrıca, Au(111) üzerinde yığın tellürün redüktif depozisyonuna karşılık gelen 0,05 V'da üçüncü bir katodik pikde gözlemlendi. Bu yığın Te kaplı (~10 tek tabaka) Au elektrot için açık devre potansiyeli 0,2 V'a yakın olarak ölçüldü. Bu yüzden ilk katodik pik (C1), denge potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde meydana geldiği için potansiyel altı depozisyon piki olarak düşünülmektedir. Ancak ikinci katodik pik (C2) ise, denge potansiyelinden daha negatif potansiyellerde meydana geldiği için potansiyel altı depozisyon piki değildir ve yüzey kaplamasına bakıldığında yığın depozisyon özelliği de göstermemektedir. Bu yüzden C2 pikinin yığın depozisyon piki ile aynı anda meydana gelen sınırlı yüzey kaplamasına karşılık geldiği ileri sürülmektedir.

Yapılan STM çalışmalarına göre; depozisyon öncesinde Au(111) yüzeyi TeO₂ türleriyle kaplanmakta ve bu tabaka birinci UPD pikinde %33 yüzey kaplamasına karşılık gelen

($\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$) yapısı şeklinde düzenlenmektedir. Başlangıç yapısı simetrik (13×13) yapısındayken, sonra simetrisi düşük, rombik (eşkenar dörtgen) bir yapıya dönüşür. İkinci UPD piki ise, daha yüksek yüzey kaplaması meydana gelir ve yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olan yapılar oluşur. Bu ikinci redüksiyon piki süresince başlangıçta gözlenen ve %36 kaplamanın olduğu ($\sqrt{7} \times \sqrt{13}$) yapısı, hemen %44 kaplamanın olduğu (3×3) yapısına dönüşür. Ancak bu proses esnasında yüzeyde tek atom derinliğine sahip çukurların da olduğu gözlenmiştir (Sorenson *et al.* 2001). Bu daha yüksek kaplamaya sahip yapıların oluşumu ile birlikte yüzeyde tek atom derinliğine sahip çukurlar olduğu ve yüzeyin yaklaşık %40'nın kaplandığı pürüzlü bir geçiş yer alır. Kısacası bu proses, Au yüzeylerinde Se ve S tabakaları ve Au elektrot üzerinde tiyol tek tabakalarının oluşturdukları oyuklarla ilişkili olarak düşünülür. Bu oyukları içeren çeşitli teoriler ileri sürüldü. Oyukları açıklayan en iyi model, substratın yeniden düzenlenmesi sonucu altta yer alan Au atomlarının azalması temeline dayanır. Ayrıca (3×3) yapısının olduğu potansiyele yakın potansiyelerde, elektrotun uzun bir süre bekletilmesi sonucunda da yaklaşık 0,9 ML'lik yüksek kaplamaya sahip bir yapı da gözlemlendi.

Demir ve grubu ise, elektrokimyasal kuartz kristal mikrogravimetri (EQCM) ve kronokulometriyi kullanarak Au elektrotlar üzerinde Te tek tabakalarının potansiyel altı depozisyonunu incelediler (Nicić *et al.* 2002). Bu grup, TeO_2 'in TeO_3^{-2} , TeO_2 ya da HTeO_2^+ halinde UPD bölgesinden daha pozitif potansiyelerde (0,7 V) Au üzerinde adsorbe olduğunu tespit ettiler. Au(111) tek kristal forma sahip elektrotun 0,25 mM TeO_2 ve 0,1 M HClO_4 içeren çözeltideki, 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı Şekil 2.13'de verilmektedir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl ün kullanıldığı bu çalışmada, biri 0,4 V, diğeri de 0,1 V'ta olmak üzere iki tane UPD piki elde edildi (Şekil 2.13). Değişik potansiyellerden dönüşümler yapılarak alınan voltamogramlara göre, A1 ile C1 ve A2 ile C2 piklerinin birer redoks çifti olduğu ve C1 ile C2 piklerinin Au(111) elektrot üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyonuna, A1 ve A2 piklerinin ise bu adsorbe edilen tellür tabakalarının desorpsiyonuna karşılık geldiği belirlendi. Kronokulometri çalışmalarından C1 piki için Te'ün potansiyel altı depozisyonuna karşılık gelen 160 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ faradayik yük yoğunluğu bulundu. Bu da

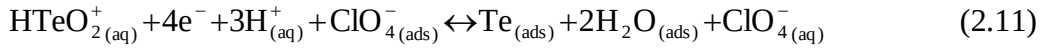
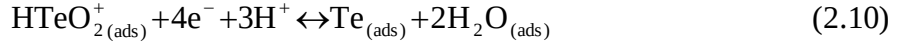
HTeO_2^+ 'nın 4 elektronlu redüksiyonla Te'e indirgenmesini ifade etmektedir. Ayrıca, akım zaman verilerinin analizi 0,41 ML'lik düzenli yüzey kaplamasına sahip bu prosesin iki boyutlu çekirdekleşme ve büyüme mekanizması ile meydana geldiğini göstermektedir. Çözeltideki HTeO_2^+ 'nin redüksiyonu sonucu daha yoğun tek bir tabakanın depozisyonuna karşılık gelen ikinci UPD piki için elde edilen akım-zaman geçişlerinin, eksponansiyel bir azalış gösteren basit bir Langmuir tip adsorpsiyon sergilediği bulundu. Bu pik sonrası toplam kaplanmanın ise 0,90 ML civarında olduğu tespit edildi.



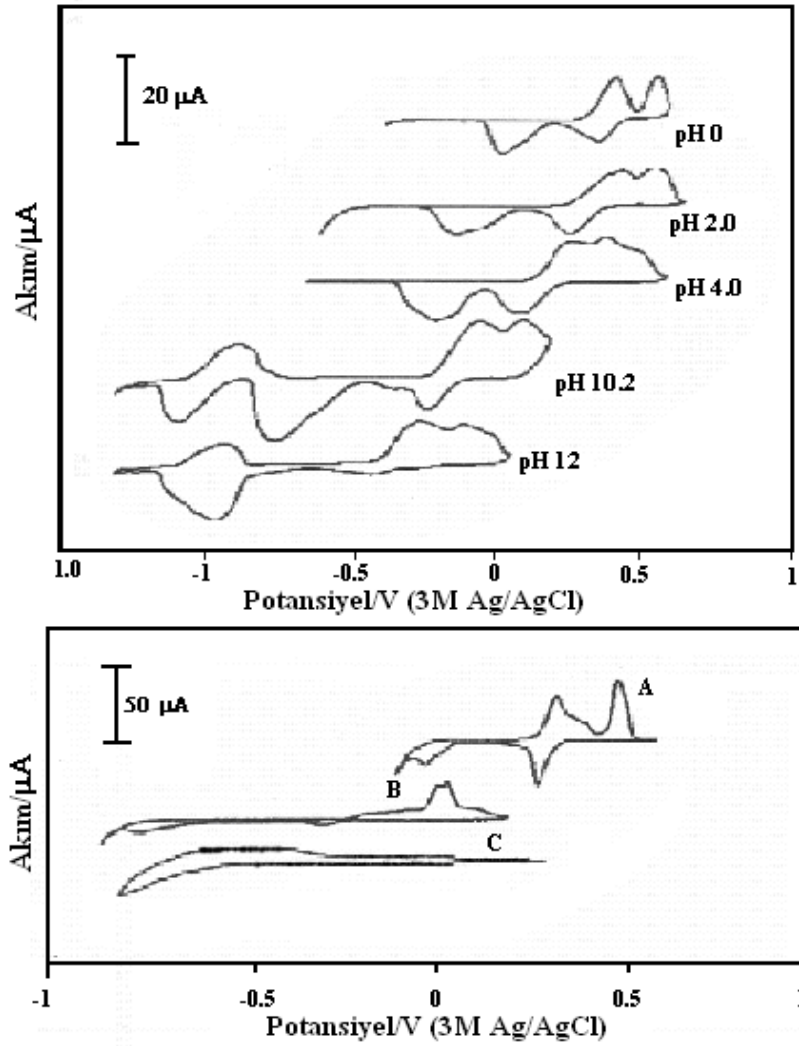
Şekil 2.13. 0,25 mM TeO_2 ve 0,1 M HClO_4 içeren çözeltiden, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde tellürün potansiyel altı depozisyon bölgesine ait 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı (Nicic *et al.* 2002).

Kısacası bu grubun kronokulometri ve EQCM kullanarak Au(111) substrat için elde ettikleri sonuçlar ilk UPD pikinin, yüzeye önceden adsorbe edilen HTeO_2^+ tabakasının Te oluşturmak için redüksiyonuna (eşitlik 2.10), ikinci UPD pikinin ise çözeltideki HTeO_2^+ türlerinin redüksiyonuna (eşitlik 2.11) karşılık geldiğini açık bir şekilde

göstermektedir. Her iki durum için ileri sürülen yarı reaksiyon HTeO_2^+ 'nin Te'e dört elektronlu redüksiyonu şeklindedir.



ECALÉ tekniği kullanılarak tek kristal forma sahip Au substrat üzerinde CdTe gibi kadminyum kalkojenit tabakalarının oluşumu güneş hücrelerindeki uygulamaları açısından oldukça önemlidir (Lay and Stickney 2004). Au substrat üzerinde Cd depozisyonu, Cd_3Au gibi kolaylıkla metaller arası bileşiklerin oluşumuna neden olacağından dolayı ECALÉ ile CdTe filmlerinin oluşumunun ilk basamağı Cd'un redüktif UPD'si ile başlatılmaz. Daha ziyade, ilk olarak tellürün Au substrat üzerindeki potansiyel altı depozisyonu ile sağlanır. Au üzerinde Te'ün dönüşümlü voltametrisinin, ortamın pH'sı tarafından oldukça fazla etkilendiği ve çözeltinin pH'sı arttıkça Te'ün depozisyonunun da daha negatif potansiyellere doğru kaydığı belirlenmiştir (Şekil 2.14). Te'ün ilk UPD pikinin maksimum noktasının çözeltinin pH'sına karşı grafiği de, çözeltinin artan bazikliğine bağlı olarak negatif potansiyellere doğru lineer bir biçimde kayma göstermektedir. Bu özellik ise, CdTe'ün ECALÉ ile elektrodpozisyonu tasarlanıldığı zaman bir avantaj olarak kullanılabilir. Örneğin, eğer pH'sı 2 olan Te çözeltisi kullanılıyorsa Te için potansiyel altı depozisyon potansiyeli (UPD) Cd'unkinden 800 mV daha pozitifdir. Buna rağmen, eğer pH'sı 9,2 olan Te depozisyon çözeltisi kullanılırsa, Te UPD potansiyeli elektrokimyasal atomik tabaka çevrimini oldukça basitleştirecek şekilde Cd'un kiyle aynı potansiyelde gerçekleşir (Şekil 2.14b). Lay ve Stickney (2004), Te'ün bu avantajlı özelliğini kullanarak bazik ortamda Au(111) ve Au(100) üzerinde Te depozisyonunun elektrokimyasal taramalı tünelleme mikroskobu (EC-STM) incelemelerini sundular. Asidik çözeltilerde negatif olarak tarama yapıldığında, gözlenen ilk katodik pikin (13×13) periyoduna sahip bir $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Te'ün UPD oluşumuna uygunluk gösterdiği bulundu. İkinci UPD pikinin ise daha yüksek kaplamaya sahip (3×3) Te yapısının oluşumuna karşılık geldiği ifade edildi.



Şekil 2.14.(a) Bir polikristalin Au elektrotta Te deposiyonuna pH'nın etkisinin elektrokimyasal incelemesi. **(b)** Te CV üzerine pH etkisinin tek bir ECALE çevrimi ile Cd ve Te'nin redüktif elektrodpozisyonunu nasıl kolaylaştırabileceğinin gösterimi; (A) pH 2 çözeltisindeki Te (B) pH 10,2 çözeltisindeki Te ve (C) pH 5,7 çözeltisindeki Cd (Lay and Stickney (2004)).

Daha negatif potansiyellerde bu davranış çözücünün parçalanmasıyla takip edilir. Bazı Te deposiyon çözeltilerinde ise, gözlenen ilk pik, Te deposiyonu kadar bazı tellürit türlerinin desorpsiyonu ile de ilgilidir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, bu pikin gözlemlendiği değerde birkaç dakika sabit tutulduğu zaman (13x13) periyotlarına sahip bir($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Te yapısının oluştuğu gözlemlendi. pH'sı 10,2 olan çözeltilerde, gözlenen ikinci ve üçüncü pikler sırasıyla (3x3)-Te yapısının ve çözünabilir Te^{-2} türlerinin oluşumunu göstermektedir. Te^{-2} oluşumu tüm çözeltilerde de -1,1 V yakınında meydana gelmesine

ve bu potansiyel değeri çok az bir pH bağımlılığı göstermesine rağmen asidik çözeltiler için alınan voltamogramlarda $\text{Te}^{\cdot-}$ Te^{-2} redüksiyonu için herhangi bir pik belirlenemedi. Tarama yönünün değiştirilmesiyle birlikte gözlenen ilk anodik pikin elektrot yüzeyinde kalan Te^{-2} 'nin depozisyonunun sonucu olduğu ve ikinci oksidasyon pikinin ise, oluşan Te tabakalarının anodik sıyrılmasının sonucu olduğu ifade edildi.

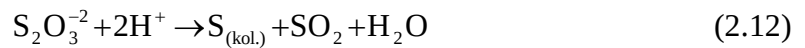
Bazık ortamda Au(111) üzerinde potansiyel altında depozit edilen tellür atomik tabakaları için elde edilen çeşitli yapılar in-sitü STM tekniği ile belirlendi: Te oluşumundan önce kendiliğinden adsorbe olan bir (6x6) tellürit tabakası, 1/4 kaplamaya sahip (2x2)-Te ve 1/3 kaplama gösteren (2x $\sqrt{10}$)-Te yapısı. Ayrıca asidik çözeltilerde de gözlenen Au(111) üzerinde 1/3 ML'lik (13x13) periyotlu ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Te ve (3 x 3)-Te yapıları 4/9 ve 5/9 ML'lik kaplamalarla gözlemlendi.

Lay ve Stickney (2004) CdTe ince filmlerini, Au(111) üzerinde öncelikle $\text{Te}^{\cdot-}$ potansiyel altı depozisyonunun bazık bir çözeltiden (pH:9) ve daha sonra Cd'un potansiyel altı depozisyonunun asidik bir çözeltiden gerçekleştirildiği iki basamaklı bir EC-ALE prosesi kullanarak büyüttüler. Stokiyometrik bir ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-CdTe yapısı, bir 1/3'lük kaplama gösteren ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Te yapısı üzerinde Cd depozisyonunun sağlanmasıyla elde edildi.

Periyodik cetveldeki III-V, II-VI ve IV-VI. gruplarda yer alan elementlerin değişik kompozisyonlarındaki bileşikleri yarıiletken özellik göstermektedir. Özellikle fotovoltaik ve ışık saçıcı cihazlar gibi çeşitli optoelektronik cihazlarda yaygın bir kullanım alanı bulan II-VI ve III-V. grup bileşik yarıiletkenlerin ince filmlerinin boyutları küçüldükçe kazandıkları elektronik ve optiksel özellikleri bu materyallere olan ilgiyi artırmıştır. IV-VI. grup yarıiletkenler (PbS ve PbSe), bu materyallerle karşılaştırıldığında, daha büyük eksiton Bohr yarıçapına (PbSe için 46 nm, ve PbS için 19 nm) sahiptirler. Bu nedenle PbSe ve PbS gibi kurşun kalkojenitlerin ince filmleri, diğer materyallerin ulaşamayacakları kadar büyük kuantum sınırlama etkisi gösterirler. Örneğin, küçük elektron ve hol etkin kütesinden dolayı, PbSe ince filmlerin band aralığı değeri, yığın (bulk) değerine kıyasla yaklaşık olarak 2 eV kadar artmaktadır.

Kurşun kalkojenitler (PbS, PbSe ve PbTe) bu ilgi çekici özelliklerinden dolayı 40 yıldan daha fazla bir süredir geniş bir şekilde incelenmektedir. Dar band aralığı enerjisine ($E_g(\text{PbS})=0,44$, $E_g(\text{PbTe})=0,34$ ve $E_g(\text{PbSe})=0,31$ eV) sahip olan bu yarıiletkenler infrared dedektörler, termoelektrik materyaller ve 3-30 μm aralığına sahip lazerler olarak yaygın bir uygulama alanı bulurlar (Saloniemi 2000). Bu materyallerin IR hassasiyetleri $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ 'üne benzerdir, fakat daha kararlı olan kurşun temelli bu bileşikleri büyütmek daha kolaydır ve depozit edilen bu bileşiklerin homojenlik problemleri daha azdır (Mondal *et al.* 2006). Kurşun kalkojenit ince filmler, kimyasal banyo depozisyon (Pramanik *et al.* 1990, Gorner *et al.* 1995), kimyasal buhar depozisyon (Fainer *et al.* 1996), elektrodpozisyon (Saloniemi *et al.* 2000, Ivanou *et al.* 2005), moleküler demet epitaksi (Zogg *et al.* 1991)), atomik tabaka epitaksi (Dashevsky *et al.* 2004)), vakum evaporasyon (Zimin *et al.* 1999) ve yüzey iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) (Fendler and Meldrum 1995, Kannianien *et al.* 1996) gibi değişik teknikler kullanılarak sentezlendi. Bu depozisyon metotları içerisinde elektrodpozisyon basitlik, tekrarlanabilirlik ve düşük maliyetli bir teknik olması nedeniyle oldukça avantajlı bir yöntemdir (Rajeshwar 1992).

Sulu çözeltilerden PbS ince filmlerinin elektrodpozisyonu ya katodik olarak (Takashi *et al.* 1993, Sharon *et al.* 1997) ya da anodik olarak (Scharitker *et al.* 1985) sabit potansiyel metodu uygulanarak gerçekleştirildi. Katodik yöntemle, kurşun sülfür filmler genellikle sülfür kaynağı olarak sodyum tiyosülfatın ve substrat olarak da titanyum şeritlerin kullanıldığı asidik çözeltilerde elde edildi. Tiyosülfat, asidik ortamda reaksiyon 2.12'ye göre koloidal sülfür ve SO_2 oluşturmak üzere ayrışır:



Jacobsen ve Sawyer (1967), $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ iyonlarının pH'sı 4'den büyük olan sulu çözeltilerde kararlı olduğunu yayınladılar. Daha sonraları yapılan XRD ve XPS ölçümleri pH'sı 4,5 olan 1 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ve 1 mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ içeren çözeltiden depozit edilen filmlerin metalik kurşun ve çok az bir miktarda PbS bileşiğinden oluştuğunu gösterdi. Bu yüzden asidik ortamdaki metal sülfür ince filmlerin, katodik elektrodpozisyonunun koloidal

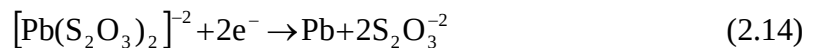
sülfürün adsorpsiyonu ve kurşunun ardışık indüklenmiş redüksiyonu üzerinden meydana geldiği düşünülür (Takashi *et al.* 1993, Sharon *et al.* 1997).



Ancak, böyle bir elektrodpozisyonda filmlerin içerisinde koloidal sülfürün ayrılması stokiometrik olmayan ve tekrarlanabilme kapasitesini azaltan problemlere neden olmaktadır. Ayrıca depozisyon esnasında çözeltisinin bekleme süresi de bir sorun teşkil etmektedir.

PbS depozisyonu için anodik yöntem, sülfür kaynağı olarak Na₂S ve substrat olarak metalik kurşunun kullanıldığı alkali bir çözeltide (pH>9) uygulandı (Scharitker *et al.* 1985). Bu proseste düşük depozisyon potansiyellerinde, (110) düzlemindeki kurşun sülfür birim hücresi iki boyutlu çekirdekleşme ve büyüme mekanizması vasıtasıyla depozit edilmesine karşın daha kalın kurşun sülfid filmler daha yüksek potansiyellerde meydana gelir. Geleneksel anodik prosesin dezavantajları olarak; kurşun substrata ihtiyaç duyulması ve oluşan filmlerin genellikle çok ince ve düşük kalitede olması söylenebilir.

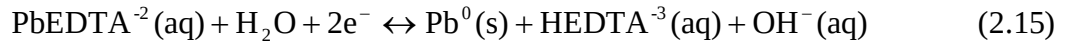
Switzer ve grubu, Au(100) elektrot üzerinde epitaksiyel PbS oluşumunu, aşırı S₂O₃⁻²'in bulunduğu 0,1 M [Pb(S₂O₃)₂]⁻² asidik çözeltisinde (pH'sı 4 olan) incelediler (Vertegel *et al.* 1999). PbS'ün Au(100) substrat üzerinde elektrodpozisyonunu, 5000 saniye süreyle uyguladıkları sabit katodik akım ile (0,125 mA.cm⁻²) ile sağladılar. Gerçekleşen ilk elektrokimyasal reaksiyonun eşitlik 2.14'de gösterildiği gibi Pb⁺²'nin redüksiyonunu içerdiği ileri sürülmektedir.



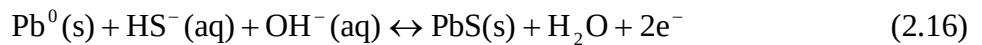
Kurşunun depozit edilmesinden hemen sonra elektrot yüzeyinde adsorbe edilen elementel sülfür ile reaksiyona girmesi sonucu PbS oluşumu meydana gelmektedir.

Kısacası bu grup, kararlı ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-S örgü yapısındaki (Demir and Shannon 1994), boş bölgeler içerisine Pb atomlarının depozisyonu ile Au(100) üzerinde PbS ince filmlerini sentezlemeyi başardılar. Sentezlenen filmler için alınan SEM ve XRD (Taramalı elektron mikroskobu) sonuçlarına göre Au(100) substrat üzerinde PbS'ün (200) yönelimine sahip kübik formda geliştiği gösterildi (Vertegel *et al.* 1999). Özellikle IR dedektörü ve Pb^{2+} iyon seçici sensör olarak teknolojiye uygulama alanı bulan PbS elektrodpozisyonu için Saloniemi ve grubu, ardışık anodik ve katodik reaksiyonları içeren daha farklı bir elektrokimyasal yöntem uyguladılar (Saloniemi *et al.* 1999). Kurşun substrata ihtiyaç duyulmadığı bu metotta sülfür kaynağı olarak Na_2S ve etilendiamintetraasetik asit ile kompleksleştirilen $Pb(CH_3COO)_2$ kullanıldı. Bu metotla elektrodpozisyon, simetrik bir üçgen dalga şekline sahip iki potansiyel değeri arasında, substrat potansiyelinin hızlı çevrimine dayanır.

-1,4 V (E1) gibi en negatif potansiyel civarında $PbEDTA^{-2}$ kompleksinin reaksiyon 2.15'e göre indirgendiği düşünülür:

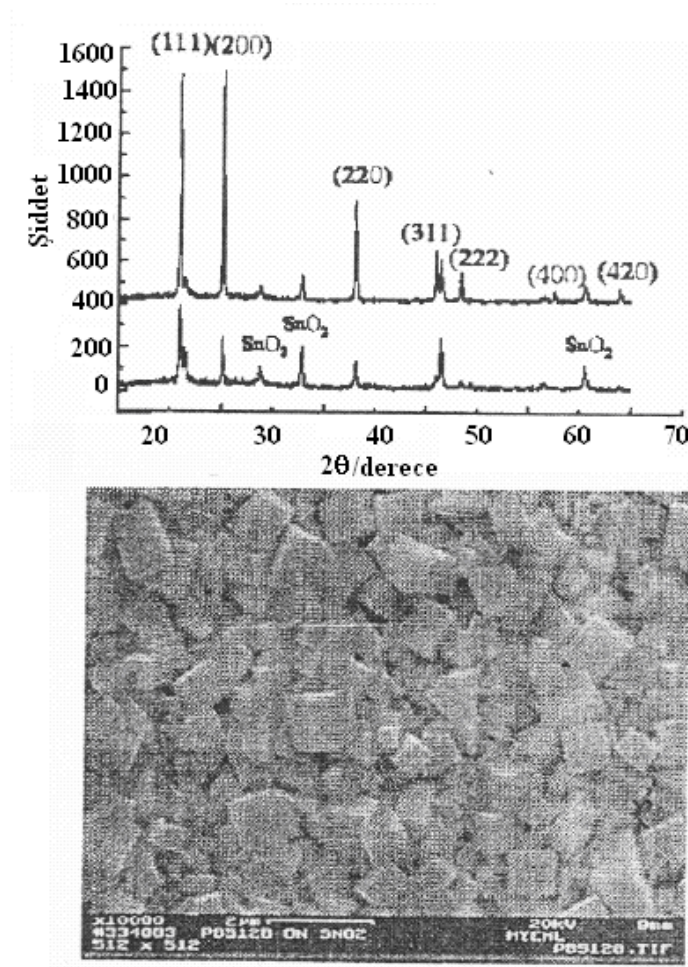


Taramanın geri dönüşümünde ise Pb yükseltgenir ve PbS oluşturmak üzere sülfürle reaksiyona girer:



Kısacası bu yöntemde, katodik potansiyellerde $PbEDTA^{-2}$ kompleksinin Pb^0 'na indirgenmesi ve anodik potansiyellerde ise Pb'ın yeniden yükseltgenerek etilendiamintetraasetik asit (EDTA) veya hidroksit iyonları yerine sülfürle reaksiyonu söz konusudur. (E1)'in daha düşük ve (E2)'nin daha büyük olduğu potansiyel değerleri arasında 10 V/s tarama hızında yapılan denemeler sonucunda, en yüksek depozisyon oranını SCE'ye karşı $E1 = -1,4V$ ve $E1 = -0,25V$ olduğu zaman elde edildi. Oluşan filmler X-ray kırınım (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile

karakterize edildi. Sonuçta, kaya tuzu kübik kristal yapısına sahip PbS filmler elde edildi. Ancak XRD sonuçlarına göre, tercih edilen hiçbir yönlenmenin gözlenmedi (Şekil 2.15a). Benzer sonuçlar CVD, ALE ve birçok CBD tekniklerinde de elde edildi. Şekil 2.15b’de iki potansiyel değeri (-0,45 V ile -0.95 V) arasında çevrim yapılarak SnO₂ kaplı substrat üzerinde elektrodepozit edilen PbS filmlerin SEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen bu filmlerin kübik taneciklerden oluştuğu ve bu taneciklerin boyutlarının da oluşan film kalınlığıyla orantılı olduğu tespit edildi.



Şekil 2.15. SnO₂ substrat üzerinde -0,45 ve -0,95 V potansiyelleri arasında pH 5’de elektrodepozit edilen PbS filmlerinin **a)** XRD spektrumu, **b)** SEM görüntüsü (Saloniemi *et al.* 1999).

Saloniemi ve arkadaşları daha sonraları aynı teknik ile Au yüzeyleri üzerinde sentezledikleri PbS ince filmlerinin elektrodepozisyon mekanizmasını ve PbS filminin,

PbEDTA⁻² ve HS⁻'nin ayrı ayrı elektrokimyasal davranışı incelemek için dönüşümlü voltametri ile birleştirilen EQCM tekniğini kullandılar (Saloniemi *et al.* 2001). PbEDTA⁻²'nin redüksiyonunun Au yüzeyine kıyasla PbS yüzeyinde daha pozitif potansiyelde meydana geldiği ve benzer olarak HS⁻ iyonlarının da Au yüzeyine kıyasla PbS üzerinde daha negatif bir potansiyelde yükseltgendiği tespit edildi. Düşük tarama hızları (10-100 mV/s) kullanılarak altın substrat üzerinde kurşun sülfür elektrodepozisyonunun iki mekanizma ile meydana geldiği belirlendi. İlk mekanizma, HS⁻'nin yükseltgenme reaksiyonu esnasında PbEDTA⁻²'nin elementel kurşuna redüksiyonunu ve diğer mekanizma ise, PbS yüzeyi tarafından indüklenen PbEDTA⁻² ve HS⁻ arasındaki kimyasal reaksiyonu içermektedir. Bu mekanizmalar sonucunda Au elektrot üzerinde depozit edilen filmlerin XRD analizleri polikristalin kaya tuzu yapısına sahip PbS filmlerin oluştuğunu gösterdi. SnO₂ substrat üzerinde aynı şartlarda elektrodepozit edilen PbS filmleri ile karşılaştırıldığında, kristal yapının daha çok (100) yöneliminde olduğu belirlenmiştir. Daha önceki asidik tiyosülfat çözeltilerinden PbS elektrodepozisyonunda paslanmaz çelik substrat haricinde başka hiçbir substrat üzerinde (100) yönlenmesi gözlenmemiştir (Saloniemi *et al.* 2001).

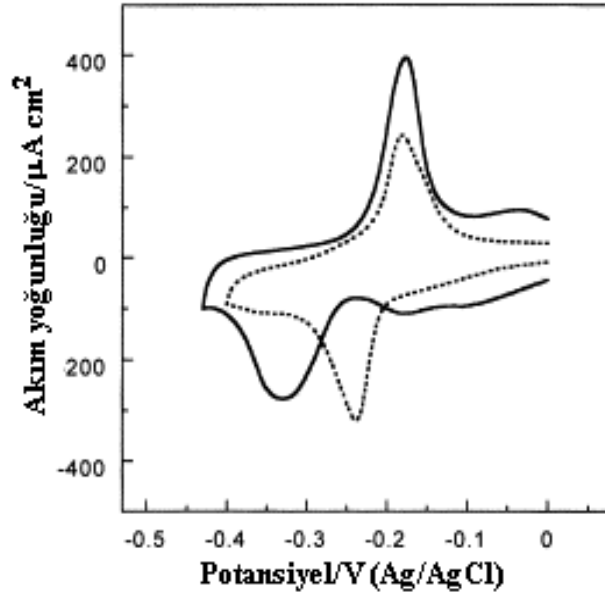
Son yıllarda, Stickney ve çalışma grubu tarafından geliştirilen (Gregory and Stickney 1991) ECALE yönteminin CdS (Demir *et al.* 1994), ZnS (Gichuhi *et al.* 1998), GaAs (Villegas and Stickney 1992), CdTe (Gregory *et al.* 1990), Bi₂S₃ (Öznülüer and Demir 2002) gibi bileşik yarıiletkenlerin düzenli ince filmlerini depozit etmek için avantajlı bir metot olduğu gösterilmiştir. ECALE yönteminde, potansiyel altı depozisyon (UPD) bileşik yarıiletkenin her bir elementinin atomik tabakalarının oluşturulmasında kullanıldığından dolayı, bileşik yarıiletkenlerin tabaka-tabaka büyümesinin atomik seviyede kontrolü sağlanmış olur. Üstelik, ECALE metodu fizikokimyasal özelliklerin film kalınlığına bağımlılığı konusundaki incelemeleri kolaylaştırma gibi bir fırsatta sunar.

PbS, yüksek dielektrik sabiti ve elektron ve hollerin küçük etkin kütlesi nedeniyle oldukça güçlü kuantum etkisi gösteren ve bunun sonucu olarak band aralığı enerjisi materyalin boyutundaki değişimlerle birlikte bulk değerinden (0,41 eV) birkaç elektron volta kadar artırılabilen çekici bir yarıiletken materyaldir (Torimoto *et al.* 2002).

Elektrodepozisyon (Sharon *et al.* 1997, Saloniemi *et al.* 1999, Vertegel *et al.* 1999), kimyasal çözelti depozisyonu (Isshiki *et al.* 1990, Gadave *et al.* 1994) ve nanoparçacıkların immobilizasyonu (Bakkers *et al.* 2000) gibi nispeten ılımlı şartlar altında çözelti fazından katı substratlar üzerinde PbS ince filmlerini hazırlamak için çeşitli girişimlerde bulunuldu. ECALE, boyutça sınırlandırılmış PbS ince filmlerini hazırlamak için bir başka umut verici metottur.

PbS ince filmlerinin ECALE yöntemiyle sentezi ilk defa Kuwabata ve grubu tarafından gerçekleştirildi (Torimoto *et al.* 2002). UPD temeline dayanan bu teknikle PbS ince filmleri Au(111) substrat üzerinde S ve Pb'nun ardışık depozisyonu ile hazırlandı. Dönüşümlü voltametri sonuçlarıyla da desteklenen yüksek rezölüsyonlu elektron mikroskopu ve enerji dispersive X-ray spektrometri sonuçları, elde edilen PbS filmlerin Au yüzeyine paralel olan (200) düzleminde ve kübik kaya tuzu kristal yapısında büyüdüğünü gösterdi. Şekil 2.16'da, sülfürün tek bir atomik tabakasıyla modifiye edilen Au elektrot üzerinde Pb^{+2} iyonlarının dönüşümlü voltamogramı (kalın çizgiyle) verilmiştir. Karşılaştırma için, çıplak Au elektrot için elde edilen sonuçta aynı voltamogram da (kesikli çizgiyle) yer almaktadır. Ag/AgCl'e karşı -330 mV'daki katodik pik ve 180 mV'daki anodik pik sırasıyla, S/Au(111) yüzeyinde Pb'nun redüktif potansiyel altı depozisyonuna ve oksidatif sıyrılmasına karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, aynı çözeltiden çıplak Au(111) elektrot için elde edilen voltamogram, Ag/AgCl'e karşı -240 mV'da Pb'nun UPD pikini ve -180 mV'da ise onun sıyrılma pikini göstermektedir. Pb'nun redüktif UPD pikleri arasındaki bu potansiyel farkı, Au elektrotun sülfür atomik tek tabakasıyla modifiye edilmiş olmasıyla açıklanmaktadır. UPD pikleri arasındaki benzer negatif kayma S/Au(111) elektrot üzerinde Cd içinde gözlemlendi (Demir and Shannon 1996). S/Au(111) elektrot üzerinde depozit edilen Pb miktarı, kurşunun oksidatif sıyrılma pik akımının integrasyonu ile $0,93 \text{ nmol.cm}^{-2}$ olarak belirlendi. Bu değer PbS'ün kübik kaya tuzu kristal yapısının (200) yüzeylerinin içerdiği Pb atomlarının sayısıyla yaklaşık olarak aynıdır ($0,94 \text{ nmol.cm}^{-2}$). Ayrıca taramalı tünelleme mikroskobu (STM) sonuçları, ECALE metoduyla hazırlanan PbS ince filmlerin yüzeyinin atomik seviye düz olduğunu ve hiçbir yapısal kusur içermediğini gösterdi (Torimoto *et al.* 2002). Anodik fotoakım ölçümleri sonucunda, PbS ince filmlerinin band aralığı enerjisinin artan film kalınlığıyla azaldığı belirlendi.

Film kalınlığı azaldıkça kuantum alan etkisinden dolayı, bu durum absorpsiyon spektrumunda maviye kayma belirgin bir şekilde gözlemlendi.

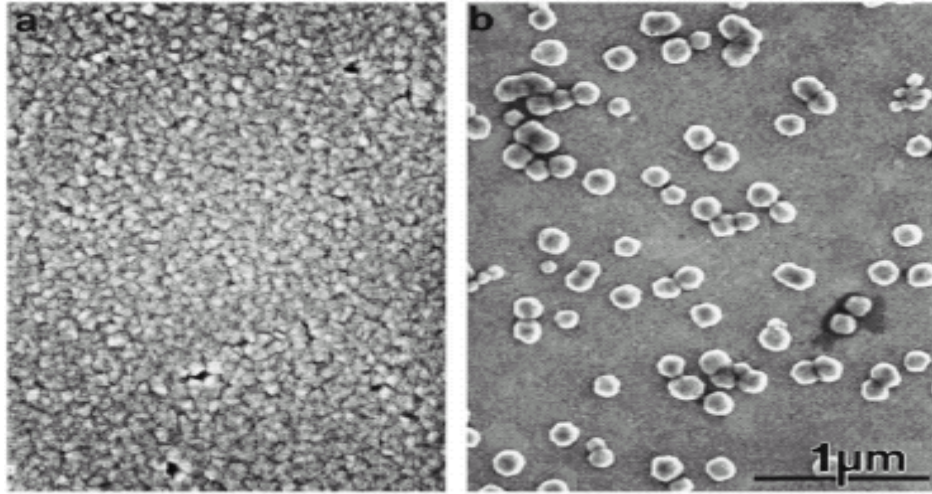


Şekil 2.16. 10 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ içeren 0,1 M NaClO_4 çözeltisinin S/Au(111) (kalın çizgi) ve çıplak Au(111) (kesikli çizgi) elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızındaki UPD bölgesine ait siklik voltamogram (Torimoto *et al.* 2002).

Materyal özelliklerinin kontrolü, bu materyali oluşturan bileşen parçacıklarının boyutu, yönelmesi ve morfolojisi ile sınırlandırılır. Aynı zamanda, film yapısı da depozit edilen materyal, hazırlama tekniği ve substratın kendi doğası tarafından belirlenebilir. Knoll ve grubu tarafından, PbS ince filmler Au üzerinde kendi kendine oluşan 16-merkaptohexadekanonik asit tek tabakalarının yüzeyinde depozit edildi (Meldrum *et al.* 1997). Kristal filmin kalınlığının ve kristal büyümesinin kinetiğinin in situ değerlendirilmesi, yüzey plasmon spektroskopisi (SPS) ile incelendi. SPS analizleri sonucunda, film büyümesinin reaksiyon şartlarına bağlı olarak substrat üzerinde ince tabakanın oluşumunu takip eden farklı boyut ve dağılımlara sahip PbS kristallerinin çekirdeklenmesi ile ilerleyen bir iyon-iyon mekanizması ileri sürüldü. Ayrıca bu sonuçlar TEM ve SEM ile belirlenen yapısal ve morfolojik verilerle de desteklenmiştir. Kısacası, yukarıdaki tekniklerin kullanılmasıyla elde edilen verilerle altın substrat yüzeyindeki SAM (self-assembled monolayer) uçlu grubun, PbS filmlerin

çekirdekleşme ve büyüme hızlarını, depozit edilen kristallerin boyutunu ve filmler içerisindeki kristallerin yönelimini etkilediği gösterildi.

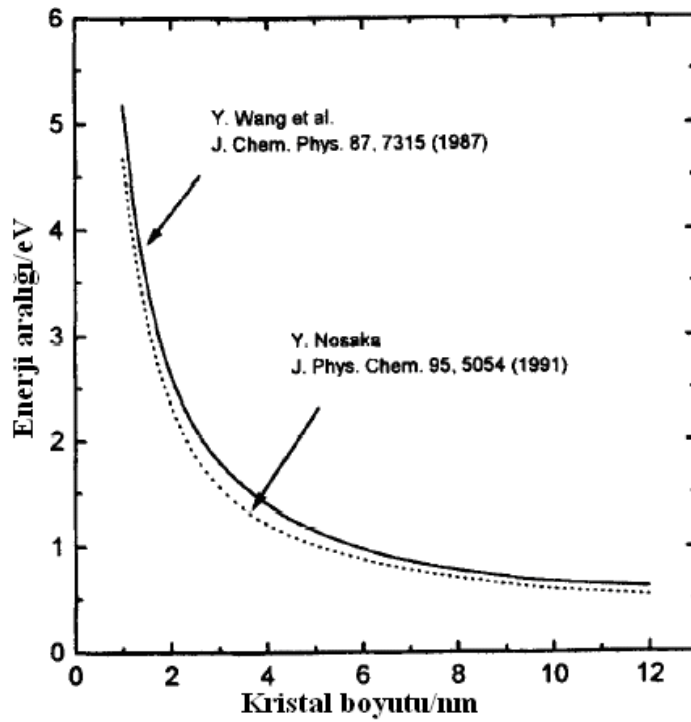
Knoll ve grubu daha sonraki yıllarda, kristal filmlerin yapısı ve depozisyon kinetiği üzerine substratın etkisini göstermek amacıyla kendi kendine oluşan tek tabakanın fonksiyonel ucunun etkisini incelediler (Meldrum *et al.* 1999). Bu amaçla karboksilat (-COOH) ve metil (-CH₃) olmak üzere iki farklı fonksiyonel uç grup kullanıldı.



Şekil 2.17. (a) SAM’ın karboksilat uçlu bölgelerinde büyüyen yoğun **(b)** SAM’ın metil uçlu bölgelerinde büyüyen PbS kristallerinin SEM görüntüleri (Meldrum *et al.* 1999).

Her iki fonksiyonel grupla modifiye edilen Au substrat için alınan hidrofilik ve hidrofobik SAM bölgelerinde büyütülen kristallerin SEM görüntüleri, PbS’ün kimyasal depozisyonunun karboksil veya metil uçlu tiyollerden oluşan hidrofilik bölgeleri tercih ettiğini gösterdi. Hidrofilik ve hidrofobik SAM bölgelerinde büyütülen kristallerin görüntüleri Şekil 2.17.a ve b’de aynı skalada gösterilmektedir. PbS nanoparçacıklarının SEM görüntülerinin analizinden, karboksilat bölgelerinin yaklaşık olarak 75 nm’lik bir çapa sahip kristallerden oluşan oldukça yoğun bir yapı sergilediği tespit edildi. Buna karşın metil uçlu hidrofobik bölgelerdeki PbS kristallerinin yüzey üzerinde dağınık olarak bulunduğu ve yaklaşık olarak 200 nm’lik çapa sahip olduğu belirlendi.

Yarıiletken nanoparçacıklar, mikroelektronik, elektrooptik, nonlineer optik, ışık enerjisi dönüşümü, fotokataliz ve fotoelektrokimya alanlarındaki uygulamalarından dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Nanoparçacıkların en ilgi çekici özelliklerinden birisi, onların elektronik, manyetik ve optiksel özelliklerinin parçacığın boyutu, şekli, yüzey özellikleri ve kristal yapısına bağımlılık göstermesidir. Bu yüzden, onların özelliklerini etkileyen parametrelerin doğru bir şekilde tasarımı ve kontrolünün yapılmasıyla spesifik uygulamalar için nanomateriyallerin özelliklerini değiştirmek mümkündür.



Şekil 2.18. Kasowski ve grubu ve daha öncede Nosaka tarafından yapılmış olan PbS elektrodpozisyonu çalışmalarında elde edilen enerji aralığı değerlerinin PbS kristal boyutu ile değişimini gösteren grafik.

Nosaka (1991), Kasowski ve grubunun (1987) çalışmalarındaki teorik eşitliklerle PbS nanokristallerinin optiksel band enerji aralığının kristal boyutuna bağımlılığı sunuldu (Şekil 2.18). Aynı zamanda her iki eşitliğin de deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu da gösterildi. Bu eşitliklerde bileşik filmlerin deneysel olarak bulunan band aralığı değerlerinin kullanılmasıyla PbS nanokristallerinin boyutunu belirlemek mümkündür. Her iki eşitlik arasındaki büyük benzerliklerden dolayı, aynı band aralığı enerji değeri için hesaplanan tanecik boyutları da yaklaşık olarak birbirine eşittir.

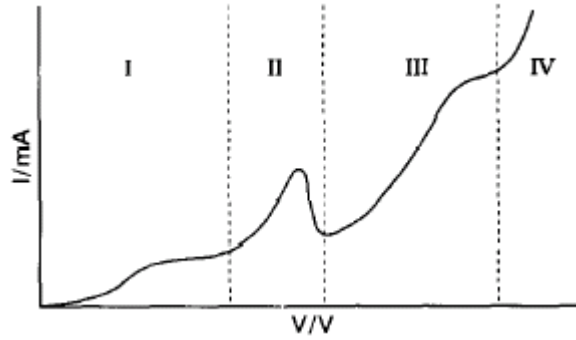
Thielsch ve grubu, buharlaştırma yöntemiyle SiO₂ matriks içerisinde oluşturulan PbS nanokristallerinin boyutlarının doplama şartlarına bağlı olarak değişimini göstermek için bu eşitlikleri kullandı. SiO₂ matriksi üzerine % 0,03 ile % 0,35 arasında değişen doplamalar sonucu sentezlenen PbS nanokristallerinin kuantum sınırlandırma etkisi incelendi. Elde edilen PbS nanokristalleri, UV-görünür bölge, XRD, XPS ve TEM teknikleri ile karakterize edildi. Bulk PbS materyali için 0,41 eV'luk optiksel band gap değerinin en düşük katkılama miktarı için yaklaşık olarak 5,2 eV gibi bir değere yükseldiği belirlendi. İlaveten bu nanokristallerin artan PbS konsantrasyonu ile şiddeti azalan yaklaşık olarak 435 nm civarında bir fotoluminesans emisyon bandına sahip olduğu gösterildi (Thielsch *et al.* 1998).

Monte ve çalışma grubu da, cam matriks üzerinde PbS nanokristallerini dört farklı dopant konsantrasyonunu (0,05, 0,1, 1,5 ve 2,0%) kullanarak sentezledi. Optiksel absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümleri PbS konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak uygulandı. Daha büyük nanokristal oluşumu PbS konsantrasyonu artırılarak oluşturuldu. Her bir örnek için, 1s ve 1p geçişlerine uygun olarak iki optiksel absorpsiyon bandı elde edildi. Optiksel absorpsiyon spektrumu, PbS konsantrasyonu azaldıkça band aralığı enerjisinin arttığını gösterdi. Bu yüzden, cam matriks üzerindeki dopant konsantrasyonunun değişimi ile PbS nanokristallerinin band gap enerjisinin kontrol edilebileceği sonucuna varıldı (Naves *et al.* 2006).

Kurşun kalkojenitlerden en dar yasak enerji aralığına (bandgap) sahip olan PbSe ince filmleri kimyasal banyo depozisyon (CBD) (Gorer *et al.* 1995), moleküler demet epitaksi (MBE) (Zogg *et al.* 1991), vakum depozisyon (VBE) (Damoradara and Seetharama Bhat 1990), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon tekniği (SILAR) (Kannianen *et al.* 1996) ve elektrodepozisyon (Molin and Dikumar 1995) gibi çeşitli tekniklerle büyütüldü. Bileşik elektrodepozisyonu için standart metotlardan birisi, bileşikteki tüm elementleri içeren tek bir çözeltiye sabit akım veya potansiyelin uygulandığı ko-depozisyon metodudur. Kröger'in (1978) termodinamik analizine göre PbSe, CdSe ve CdTe aynı gruba aittirler ve bu bileşikler, bileşenlerinin depozisyon

potansiyelleri arasındaki bir potansiyelde elektrodepozit edilebilirler. Bu durum, selenyum gibi daha soy bileşenin depozisyonunun daha az soy bileşenin yani kurşunun depozisyonunu indüklediği şeklinde açıklanabilir. Diğer bir değişle, selenyum üzerinde kurşunun redüksiyonu ve depozisyonu kendi üzerine olandan daha pozitif bir potansiyelde meydana gelir. Böylece stokiometrik PbSe filmler, eğer substrat potansiyeli saf kurşun ve selenyumun depozisyon potansiyelleri arasında tutulursa ve kurşunun konsantrasyonu selenyumun konsantrasyonundan çok büyük olursa elde edilir.

Molin ve Dikuser (1995), Pb^{+2} , Se^{+4} , asetik asit ve EDTA ihtiva eden sulu çözeltilerden PbSe'ün elektrokimyasal depozisyonunu, dönen disk elektrot (RDE) kullanarak katodik bir reaksiyon sonucunda gerçekleştirdiler. $PbSeO_3$ oluşumunu önlemek için Pb^{+2} iyonlarının EDTA ile kompleksleştirildiği bu çözeltiye ait polarizasyon (akım-potansiyel) eğrisinin dört karakteristik bölgeye sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 2.19). Bu dört ayrı potansiyel bölgesinde farklı reaksiyonlar meydana gelmektedir.

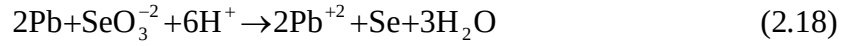


Şekil 2.19. Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA içeren asetik asit çözeltisinde dönen disk elektrotta alınan polarizasyon eğrileri (Molin and Dikuser 1995).

Birinci bölgede meydana gelen akım difüzyon kontrollüdür ve çözeltideki Pb^{+2} konsantrasyonuna ve $[Se^{+4}]/[Pb^{+2}]$ oranına bağlıdır. Yani SeO_3^{2-} türü çözeltide olmadığı zaman, ölçülen n değeri 2 olup, elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyon ise sadece Pb'nun indirgenme reaksiyonu şeklinde gözlenmektedir.



Pb^{+2} iyonlarını içeren çözeltiye SeO_3^{-2} türlerinin eklenmesi sonucunda ise n değerinin arttığı tespit edildi. Bu durumda oluşan kinetik akımın, elektrot yüzeyindeki metalik kurşun ile selenit türleri arasında gerçekleşen kimyasal bir reaksiyondan kaynaklandığı ileri sürülmektedir.



Metalik kurşunun oksidasyonundan sonra, elektrot yüzeyindeki elementel selenyumun elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile Se^{-2} iyonlarının oluşumu ve ardından Pb^{+2} iyonları ile reaksiyonu sonucunda çözünmeyen PbSe filmi elde edilir.

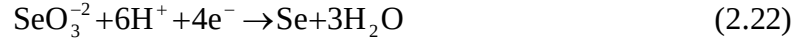


PbSe oluşum hızı, bölge I'deki metalik kurşun ile Se^{+4} 'ün redüksiyonunun kimyasal reaksiyonu ile kompleks hale gelen elektrot yüzeyine Pb^{+2} 'nin iyon kütle transferi ile kontrol edilir. Ayrıca 0,2-11 aralığındaki değişik $[Se^{+4}]/[Pb^{+2}]$ oranları için gerçekleştirilen çalışmalarda, stokiyometrik olarak en kaliteli PbSe filmlerinin bu oranın yaklaşık olarak 0,5 olduğu durumlarda elde edildiği tespit edilmiştir.

Katodik potansiyelin daha negatif değerlere kaydırılması sonucunda (II. Bölge), akım-potansiyel eğrisinde maksimum bir değere ulaşılır. Gözlenen bu pikin, elektrot yüzeyinde meydana gelen PbSe filminin indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



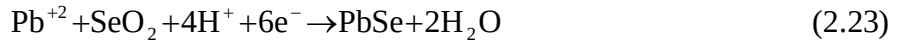
II. bölgeden III. Bölgeye geçildiğinde, Se^{+4} 'ün katalitik olmayan elektrokimyasal indirgenmesiyle elementel selenyumun oluşumu yer almaktadır.



Bu bölgede yüzeyde karmen kırmızısı renginde oluşan elementel selenyum yüzeyden ayrılarak çözeltiye dağılır. IV. Bölgede ise, hidrojen çıkışı meydana gelir. Depozisyon potansiyeline bağımlı akım verimliliği sonuçları, PbSe ince film oluşumunun sadece I. bölgede meydana geldiğini göstermektedir. I. bölgede depozit edilen ve substrat yüzeyine sıkıca tutunmuş açık-gri PbSe ince filmlerinin kübik kristal yapıda geliştiği alınan SEM görüntüsünde açık bir şekilde gözlenmiştir (Molin and Dikusar 1995).

Sviridov ve grubu tarafından PbSe elektrodepozisyon mekanizması, Se^{IV} ve Pb^{II} içeren asidik sulu çözeltilerde incelendi (Strelsov *et al.* 1998). Substrat olarak Si(100) yüzeyine depozit edilen Pt filmlerin kullanıldığı bu incelemede PbSe ince filmlerin oluşumunun $E_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}^0}$ Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde meydana geldiği bulundu. Bu durumda PbSe elektrodepozisyonunun, potansiyel altında depozit edilen kurşun ve aşırı potansiyelde depozit edilen selenyum atomları arasındaki kimyasal etkileşimden kaynaklandığı ileri sürülmektedir.

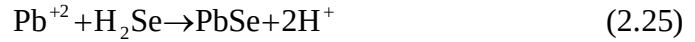
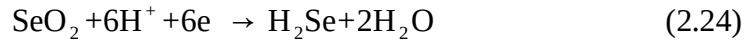
PbSe ince filmlerinin elektrodepozisyonu için önerilen mekanizma aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.



Pb'un potansiyel altı depozisyonunun -0,1 V ile -0,4 V arasındaki potansiyellerde meydana geldiği belirlendi. -0,42 V'dan daha negatif potansiyellerde yapılan depozisyonlarda oluşan filmin kurşunca zengin olduğu (X-ışınları kırınımı spektrumunda elementel kurşuna ait pikin gözlenmesi ile tespit edildi) ve bu şartlar altında büyütülen filmlerin çalışma elektrotuna zayıf bir şekilde bağlandığı gözlemlendi. Elektron mikroskopu incelemeleri -0,40 V ve -0,1 V'da depozit edilen PbSe filmlerinin, büyükleri yaklaşık olarak 60-200 nm arasında değişen yuvarlak nanokristallerden

oluşturduğunu gösterdi. 0,05 M Pb(NO₃)₂ + 0,001 M SeO₂ + 0,1 M HNO₃ ihtiva eden çözeltiden kurşunun UPD bölgesinde gerçekleştirilen depozisyonlar sonucu elde edilen PbSe'e ait X-ışınları kırınımı sonuçları ile filmin baskın olarak (200) formunda oluştuğu belirlendi. Ayrıca aynı potansiyel bölgesi referans alınarak Pb⁺² ve Se⁺⁴'ün farklı konsantrasyonlarını içeren çözeltilerden gerçekleştirilen elektrodpozisyonlar için değişik bileşimlere sahip film oluşumları tespit edildi. Pb^{II} konsantrasyonundaki azalma X-ışınları spektrumuna, amorf selenyum fazına ait ilave kırınımaların varlığı şeklinde yansımaktadır. Örneğin, çözeltideki [Pb^{II}]/[Se^{IV}] oranı 50'den 0,1'e düşürüldüğünde filmdeki selenyumun miktarının %55-57'den %82-96'ya yükseldiği gözlemlendi.

Sviridov, Pt substrat üzerinde -0,1 V ile -0,4 V arasındaki potansiyellerde gerçekleştirilen PbSe sentezi için iki farklı proses önerdi. İlk proses, Pb⁺² iyonları ile etkileşen H₂Se'nin oluşumunu içermektedir.



Eşitlik 2.24 ve 2.25'e göre PbSe'ün oluşumu elektrot potansiyeli sadece H₂Se'nin oluşum potansiyeline ulaştığı zaman mümkündür. Se'nin H₂Se'ye redüksiyonu için gerekli olan standart redoks potansiyeli hesaba katıldığında, -0,1 V ile -0,4 V'luk bir potansiyel aralığında bu mekanizma ile PbSe oluşumunun meydana gelebileceği sonucu çıkarılabilir.

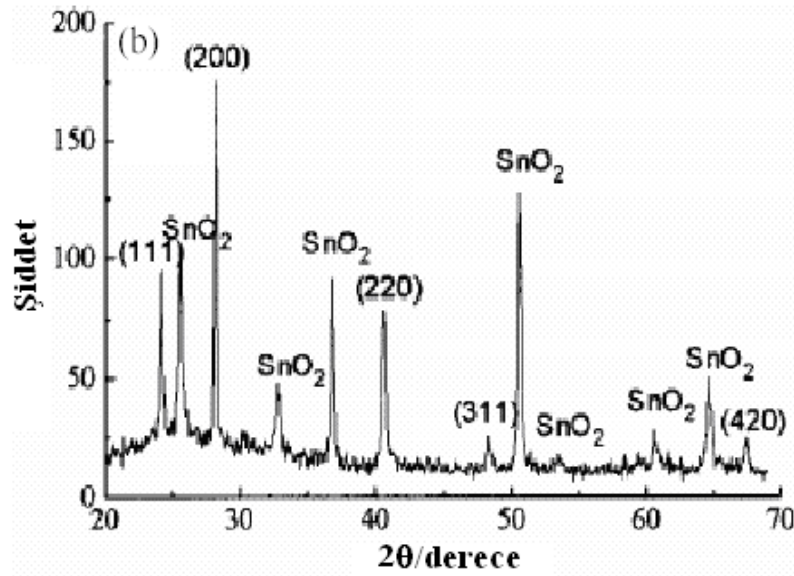
İkinci proses ise, eşitlik 2.26'da verildiği gibi Se⁺⁴ ve eşitlik 2.17'de verildiği gibi Pb⁺²'nin indirgenmesi sonucu oluşan, Pb ve Se'un kimyasal etkileşimleri ile ilgilidir.



Eşitlik 2.24’de verilen reaksiyonun -0,4 V ve -0,1 V arasındaki potansiyel aralığında gerçekleşebileceği ileri sürüldü. Aynı zamanda bu reaksiyon için Nernst potansiyelinin 0,42 V’luk bir değere sahip olduğu belirlendi. Yapılan bu incelemeler sonucunda, Se^{IV} ’ün kütle transfer hızı ile sınırlandırılan PbSe filmlerin elektrodpozisyonunun $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}$ Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde Se^{IV} ve Pb^{II} ’nin katodik redüksiyonu ile gerçekleştiği gözlemlendi (Sterlsov *et al.* 1998).

Molin-Dikusar ve Sviridov ve grubu tarafından farklı substratlar ve farklı [Se]/[Pb] konsantrasyon oranlarına sahip asidik çözeltilerden potansiyel kontrollü yapılan kodepozisyon sonucu sentezlenen film stokiyometrisi, çözelti konsantrasyonlarındaki kaçınılmaz küçük değişimlere karşı oldukça hassastır. Saloniemi ve grubu tarafından, indüklenmiş kodepozisyon temeline dayanan farklı bir yaklaşımla SnO_2 elektrot üzerinde PbSe ince filmlerinin elektrodpozisyonu incelendi (Saloniemi *et al.* 1998). Bu çalışmanın ilk kısmında dönüşümlü voltametri, film depozisyon reaksiyonlarını incelemek ve PbSe için uygun bir elektrodpozisyon potansiyel bölgesini bulmak için kullanıldı ve ikinci kısımda ise ince filmler büyütüldü ve karakterize edildi.

PbSe ince filmler, 0,001 M HSeO_3^- ve 0,001 M veya 0,1 M $\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$ içeren çözeltilerden potansiyel kontrollü olarak depozit edildi. Farklı depozisyon potansiyelleri incelendi ve neredeyse stokiyometrik filmlerin düşük kurşun konsantrasyonları için SCE’ye karşı -0,6 V ve -0,8 V potansiyelleri arasında ve daha yüksek kurşun konsantrasyonları için ise SCE’ye karşı -0,4 V ve -0,7 V potansiyelleri arasında oluştuğu gözlemlendi. Şekil 2.20.a’da, - 0,7 V’luk bir potansiyelde depozit edilen aynamsı yapıdaki stokiyometrik PbSe filmine ait SEM görüntüsü verilmektedir.

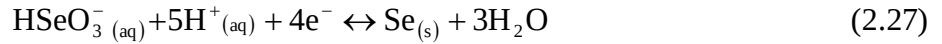


Şekil 2.20. SnO₂ üzerinde elektrodepozit edilen PbSe ince filminin **a)** SEM görüntüsü **b)** XRD spektrumu (Saloniemi *et al.* 1998).

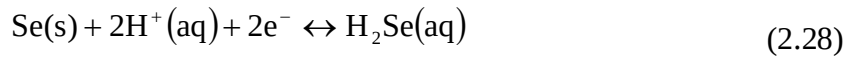
X-ışınları kırınımı (XRD) ölçümleri, tüm PbSe filmlerinin birbirinden farklı kristal yönelimlerine (polikristal) sahip kübik kaya tuzu yapısında depozit edildiğini göstermektedir (Şekil 2.20.b). Negatif potansiyellerde elde edilen kurşunca zengin filmlerin kristal yapıda olduğu buna karşın diğer uç depozisyon potansiyelinde depozit edilen ve aşırı selenyum içeren PbSe filmlerin ise amorf bir yapıda olduğu bulundu. XRD verileri kullanılarak, aynı zamanda düzlemler arası mesafelerdeki (*d* değerleri) değişimler de depozisyon potansiyelinin bir fonksiyonu olarak gösterildi. (200)

yansımasının d değerinin özellikle yüksek kurşun konsantrasyonlarında literatürde yer alan (3,062 Å), değerinden biraz daha büyük olduğu belirlendi (Saloniemi *et al.* 1998).

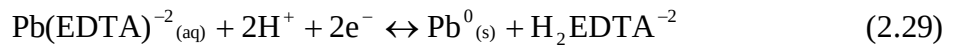
Saloniemi ve grubu tarafından, PbSe elektrodepozisyonu sağlamak için muhtemel büyüme potansiyel aralıkları ve çözeltilerin elektrokimyasal davranışı öncelikle siklik voltametri ile analiz edildi. Bu grubun daha sonraki çalışmaları, siklik voltametri ile birleştirilen EQCM ölçümleri ile mekanistik incelemelere doğru yöneldi (Saloniemi *et al.* 2000). İlk olarak, selenyum ve kurşun çözeltilerinin elektrokimyasal davranışı pH'sı 3,5 olan 0,1 M Pb(EDTA)⁻² ve 1 mM HSeO₃⁻ içeren çözeltilerde ayrı ayrı incelendi. Au üzerindeki EQCM incelemeleri Se'un yığın (bulk) depozisyonundan önce -0,2 V ve -0,4 V potansiyelleri arasında potansiyel altı depozisyonunun meydana geldiğini gösterdi. Eşitlik 2.27 göz önüne alınarak, Se'un yığın depozisyonunun H₂Se'in oluşumundan ve hidrojen redüksiyonundan önce -0,4 V ve -0,7 V arasındaki potansiyel bölgesinde meydana geldiği belirlendi (Şekil 2.21.a).



Önceden depozit edilen Se filmi üzerinde H₂Se oluşumunun -0,45 V'da başladığı gözlemlendi (eşitlik 2.28).



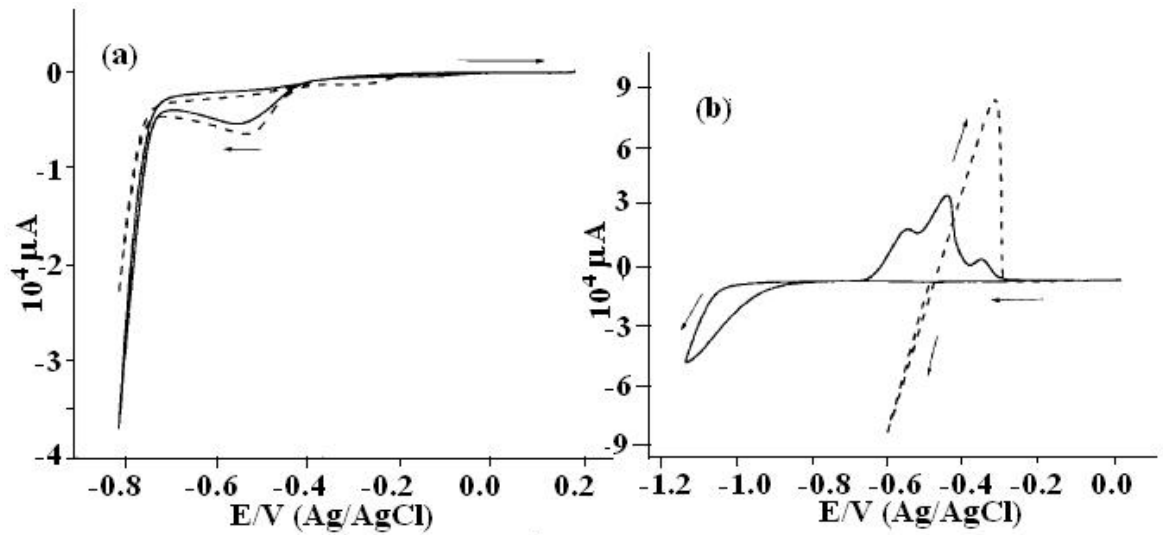
PbEDTA⁻², nin Au elektrot üzerinde -0,95 V'da indirgendiği bulundu (eşitlik 2.29).



Kompleksleştirici madde EDTA'nın Pb'nun redüksiyon potansiyelini daha negatif potansiyele kaydırduğu ve aynı zamanda oksidasyon davranışında da farklılıklara neden olduğu belirlendi. Geri tarama esnasında ise, birkaç tane oksidasyon dalgası sadece kompleksleştirici madde varlığında gözlemlendi (Şekil 2.21). Pb⁰'ın EDTA'sız ortama göre

daha negatif bir potansiyelde gözlenen ilk oksidasyon pikinin, EDTA ile hemen kompleks yapan Pb^0 'ın oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülür. Kısacası bu karışık üç oksidasyon dalgasının nedeni olarak EDTA ile Pb^{+2} 'nin kompleks oluşum hızının yavaş olması ve $PbEDTA^{-2}$ 'nin adsorpsiyon ve desorpsiyonu gösterildi.

Kurşun ve selenyumun her ikisini de içeren bir çözeltide $PbSe$ 'nin depozisyonunun $-0,3$ V ve $-0,7$ V potansiyelleri arasındaki altı elektronlu redüksiyon reaksiyonu ile meydana geldiği bulundu (eşitlik 2.30).

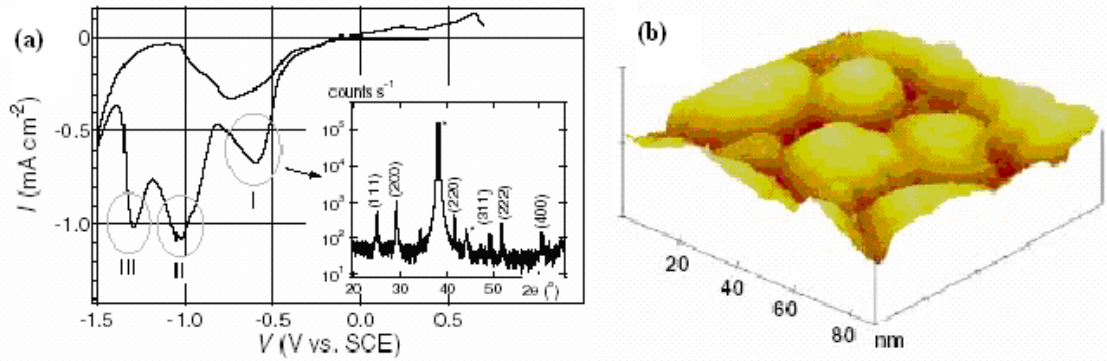


Şekil 2.21. (a) 1 mM $HSeO_3^-$, 0,1 M CH_3COONa (kesikli çizgi) ve 0,1 M EDTA içeren çözeltide Au elektrota ait dönüşümlü voltamogram. **(b)** pH 3,5’de 0,1 M $Pb(EDTA)^{-2}$ ve aynı pH’da sadece Pb^{+2} (kesikli çizgi) içeren bir çözeltide Au elektrotta alınan dönüşümlü voltamogram (Saloniemi *et al.* 2000).



Pb^{+2} 'nin redüksiyonu Se filmi üzerinde de incelendi ve kurşun atomlarının selenyum tabakası üzerinde Au substrat yüzeyinde olduğundan biraz daha pozitif potansiyelde depozit olduğu belirlendi. İlaveten, dönüşümlü tarama esnasında Pb oksidasyonuna ait karakteristik oksidasyon piklerinin olmaması depozit edilen kurşunun, elementel kurşun olarak kalmak yerine $PbSe$ oluşturduğunu doğrulamaktadır.

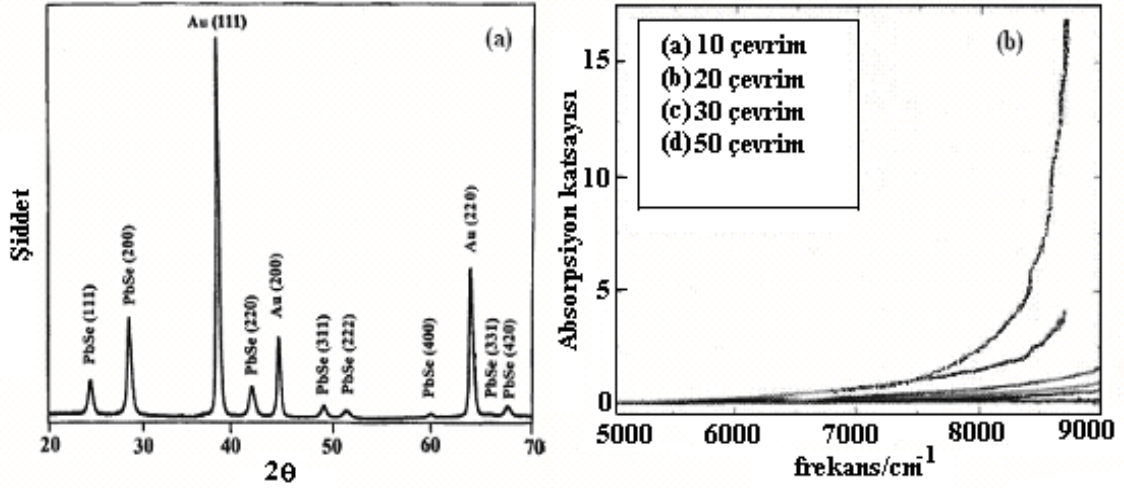
Vanmaekelbergh ve arkadaşları, EDTA ihtiva eden çözeltilerden PbSe elektrodpozisyonunu inceleyen bir başka gruptur (Hens *et al.* 2005). Bu grup tarafından yapılan çalışmada, Au(111) üzerinde PbSe nanokristallerinin elektrodpozisyonu tartışılır ve çekirdekleşme ve büyüme mekanizmasının, nanokristallerin elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlediği gösterilmektedir. Bu amaçla öncelikle 2,5 mM Pb(CH₃COO)₂, 1,25 mM H₂SeO₃ ve 3,0 mM EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden Au(111) elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogram alınarak PbSe filmleri için elektrodpozisyon potansiyeli belirlendi. Şekil 2.22’de, altın elektrot üzerinde Pb-Se çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram verilmektedir. SCE’ye karşı -0,5 V ve -1,5 V potansiyelleri arasında üç redüksiyon pikinin gözleendiği bu voltamogram daha önceden Molin ve Dikusar tarafından elde edilen akım-potansiyel grafiğine oldukça benzerlik gösterir. Bu voltamogramda -0,5 ile -0,7 V’luk potansiyel aralığında gözlenen I. pik, altın yüzeyinde tek tabaka PbSe oluşumuna karşılık gelirken, daha negatif potansiyellerde gözlenen II. ve III. pikler sırasıyla PbSe’ün elementel kurşun ve Se⁻²’ye (pik II) ve SeO₃⁻²’nin elementel Se’ya redüksiyonunu ifade etmektedir. Pik I’e ait potansiyelde PbSe ince filminin meydana geldiği X-ışınları kırınımı (Şekil 2.22’nin iç kısmındaki şekil) ve STM görüntüleri ile de desteklendi. X ışını kırınımı (XRD) tekniği ile PbSe filminin yapısal karakterizasyonunda küçük ve belirsiz bir pikin haricinde başka hiçbir kristal fazın gözlenmemesi oluşan nanokristallerin Au(111) yüzeyine paralel (200) yönelimine sahip olduğunu işaret etmektedir. Bu şartlar altında Au(111) üzerindeki PbSe tabakasının elektrodpozisyonuna ait taramalı tünelleme mikroskopu görüntüsü (STM), 10-25 nm aralığındaki parçacık boyutuna ve 1-10 nm’ye oranında değişebilir bir yüksekliğe sahip kübik nanokristallerin oluşumunu gösterir (Şekil 2.22.b). Kronoamperogramlardan (akım-zaman grafiği), bu geometrinin iki boyutlu çekirdekleşme ve büyüme mekanizmasıyla başladığı ve altın yüzeyi tamamiyle kaplanıncaya kadar tek bir tabakanın büyümesi şeklinde geliştiği tespit edildi (Hens *et al.* 2005).



Şekil 2.22. a) Au(111) elektrot üzerinde Pb^{+2} , Se^{+4} ve EDTA ihtiva eden asidik çözeltiden alınmış voltamogram (İçteki şekil: I. Pik potansiyelindeki PbSe oluşumu sonucu alınan XRD verisi) **b)** I. Pik potansiyelindeki PbSe oluşumu sonucu alınan STM görüntüsü (Hens *et al.* 2005).

EC-ALE tekniği kullanılarak, infrared bölgede fotodedektör, fotorezistör ve ışık kaynağı olarak kullanılan PbSe ince filmlerinin sentezi ilk olarak Stickney ve grubu tarafından optimize edildi (Vaidyanathan *et al.* 2004). Her bir elementin atomik tek tabakasının oluşumunun UPD ile sağlandığı bu elektrokimyasal depozisyon metodunda bileşik oluşumu için ayrı ayrı potansiyeller ve çözeltiler kullanılmaktadır. Ancak Stickney ve grubu tarafından, EC-ALE ile PbSe ince filmlerin sentezinin optimizasyonun sağlandığı bu çalışmanın en dikkat çekici yanlarından birisi depozisyonu basitleştirmek için aynı potansiyel, pH ve konsantrasyonların kullanılmış olmasıdır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl) ve çalışma elektrotu olarak ise Au(111) kullanıldı. Kurşun ve selenyumu depozit etmek için sırasıyla aynı pH'ya sahip (pH'sı 5,5 olan) 0,2 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ (50 mM $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve 0,2 mM SeO_2 (50 mM $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuzlarının kullanıldığı bu çözeltide Ag/AgCl referans elektrota karşı her iki elementinde tek bir atomik tabakasının oluşumu için dönüşümlü voltametri yardımıyla alt potansiyel değerleri belirlendi. Au substratlar üzerinde PbSe ince filmlerini oluşturmak için -0,20 V başlangıç depozisyon potansiyel değeri olarak tespit edildi. Filmin kalınlığını arttırmak için 10. çevrime kadar giderek değiştirilen depozisyon potansiyellerinde -0,30 V'a ulaşıldıktan sonra herhangi bir değişiklik yapılmadı. İlk birkaç çevrim için ihtiyaç duyulan bu potansiyel kaymalarının nedeni henüz açık değildir ve yinede bu grup tarafından Au üzerinde her bir elementin alt depozisyon potansiyellerinin bu elementlerin birbirleri veya bileşik ince film üzerindkilerden daha farklı olmasıyla açıklanmaktadır. Farklı potansiyellerde

50 çevrim yapılarak sentezlenen filmin bileşimi ve yapısı elektron prob mikro analiz (EPMA) ve X-ışınları kırınımı teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Pb/Se oranı 1 olan bu stokiometrik filmlerin, X-ışınları kırınımından kübik kaya tuzu formunda büyüdüğü görülmektedir (Şekil 2.23.a).



Şekil 2.23. (a) ECALE ile 50 çevrim sonucu elde edilen PbSe ince filmine ait X-ışınları kırınımı **(b)** Farklı sayıda çevrimler sonucu elektrodepozit edilen PbSe ince filminin absorpsiyon spektrumu (Vaidyanathan *et al.* 2004).

Elde edilen bu spektrumda (200) yöneline ait pik biraz daha baskın olarak gözlenmesine rağmen, (111), (222), (400) ve (311) gibi diğer PbSe düzlemlerine ait piklerin sayısı ve yoğunlukları polikristal depozitin olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca film kalınlığına bağlı olarak yapılan IR absorpsiyon incelemeleri, PbSe ince filmlerde kuantum sınırlama etkisinden kaynaklandığı düşünülen absorpsiyon bandının maviye kayması gözlenmektedir (Şekil 2.23.b). 50 çevrimlik depozit için elde edilen band aralığı değerinin yığın depozitinkinden 4 kat daha büyük olduğu, buna karşılık çevrim sayısının daha düşük olduğu daha ince filmler için gözlenen band aralığının ise görünür bölgeye kadar kaydığı tespit edildi.

PbSe filmlerinin elektrodepozisyonuna yönelik literatürdeki çalışmaların çoğu, belirli bir redüksiyon potansiyeli veya akım yoğunluğunun bir bileşikteki tüm elementleri içeren tek bir çözeltiye uygulandığı kodpozisyon yöntemini kapsamaktadır. Ancak bu

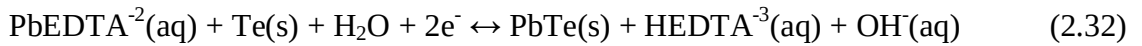
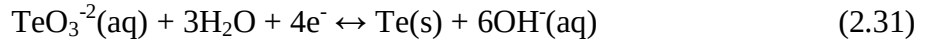
yöntemle epitaksiyel film oluşumunu sağlamak için depozisyon sonrası ısıtma (veya tavlama) veya elektrolit çözeltisine Cd'un ilavesini gerekmektedir.

Strelsov ve grubu, Cd^{+2} iyonlarının düzenli PbSe ince filmlerinin elektrodpozisyonu üzerine etkisini incelediler (Strelsov *et al.* 1999). Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Se^{+4} ihtiva eden asidik sulu çözeltilerden gerçekleştirilen katodik elektrodpozisyonunda yüzeye adsorplanan Se'un üzerinde hem kurşun hem de kadmiyumun potansiyel altı depozisyonu ile biriktiği dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak tespit edildi. Ayrıca çözeltideki Cd^{+2} konsantrasyonunun oluşan PbSe'ün kristal boyutu ve kristal yapısı üzerinde etkili olduğu belirlendi. Ancak PbSe'ün kristallerinin (200) yönelimindeki büyümesinin Pb^{+2} ve Cd^{+2} 'nin sadece bazı konsantrasyon değerleri için mümkün olduğu bulundu. Cd^{+2} 'nin etki mekanizması olarak, PbSe kristallerinin Se atomları yüzeylerinde Cd'un seçici adsorpsiyonu ve buna bağlı olarak Pb'un potansiyel altı depozisyonunun inhibisyonuna neden olduğu ileri sürüldü (Beaunier *et al.* 2000).

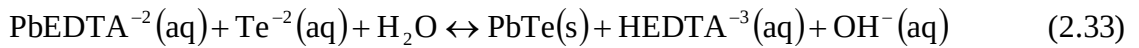
Özellikle katıhal termoelektrik soğutma ve elektrik güç üretim cihazları için vazgeçilmez materyaller olan PbTe (Harman *et al.* 2002) ve PbTe-temelli bileşiklerin (Hsu *et al.* 2004) sentezi, diğer kurşun kalkojenitlerin sentez yöntemlerinin bazılarıyla gerçekleştirilemeyecek kadar sınırlıdır. İlk olarak Strelsov ve grubu tarafından, kurşun kalkojenitlerin tümünün katodik elektrodpozisyonu incelendi (Strelsov *et al.* 1997). Platin substratlar üzerinde PbTe ince filmlerinin elektrokimyasal depozisyonu, -0,30 V'da 0,05 M $Pb(NO_3)_2$ ve 0,001 M TeO_2 türlerini ihtiva eden 0,1 M HNO_3 çözeltisinde gerçekleştirildi. Kodpozisyona dayanan bu metot ile sentezlenen PbTe filmlerinin Te yönünden zengin olduğu fakat filmlerdeki tellürün aşırı miktarının PbSe filmlerdeki Se aşırı miktarından daha küçük olduğu (%51 Te miktarına karşılık %55-57 Se) tespit edildi. Aynı zamanda XRD tekniği kullanılarak oluşan bileşik yarıiletken filmlerin düzensiz kübik kristallerden oluştuğu belirlendi.

Saloniemi ve çalışma grubu da kurşun tellürü sentezlemek için elektrodpozisyonu kullandı. PbTe ince filmler $Pb(CH_3COO)_2$, EDTA ve TeO_2 'in sulu bazik çözeltilerinden SnO_2 ve Cu substratlar üzerine potansiyel kontrollü olarak depozit edildi. Daha önceden

bu grup tarafından PbSe elektrodpozisyonu pH'sı 3,4 olan asidik bir çözeltide gerçekleştirilmesine rağmen, PbTe için pH'sı 9 olan bazik bir çözeltinin seçilmesi, pH 2-7 aralığında TeO₂'in çözünürlüğünün çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Film depozisyon reaksiyonlarını incelemek ve uygun depozisyon potansiyelini belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. SnO₂ elektrot üzerinde EDTA ihtiva eden ayrı ayrı 0,1-0,05 M Pb(CH₃COO)₂ ve 0,001 M TeO₂ çözeltilerinden (pH:9) aldıkları dönüşümlü voltamogramlar sonucunda PbTe'ün oluşumunun, eşitlik 2.31'i takip eden ve kurşunun potansiyel altı depozisyonunu içeren eşitlik 2.32 üzerinden meydana geldiğini öneren bir mekanizma ileri sürüldü.



İlaveten, CdTe için önerilen mekanizmalara benzer çeşitli reaksiyon mekanizmalarının da kurşun tellür elektrodpozisyonu içinde söz konusu olduğu belirtildi.



Sentezlenen ince filmler SEM, EDX ve XRD teknikleri kullanılarak analiz edildi. PbEDTA⁻² konsantrasyonu 0,05 M alındığında, yaklaşık olarak stokiyometrik PbTe filmlerin elde edildiği potansiyel aralıkları SnO₂ substrat için -0,75 V ile -0,95 V olarak ve Cu substratlar içinde -0,85 V ile -0,95 V olarak belirlendi. PbEDTA⁻² konsantrasyonu 0,1 M olduğu zaman, SCE'ye karşı -0,7 V ile -0,9 V ve -0,8 V ile -0,95 V arasındaki potansiyellerde yapılan depozisyonlarda yaklaşık olarak birebir stokiyometriye sahip PbTe filmleri sırasıyla SnO₂ ve Cu elektrotlar üzerinde sentezlenmektedir. TeO₂'in konsantrasyonu her iki durumda da 1mM olarak alındı.

SEM ve X-ışınları kırınımı sonuçlarına göre düz, yoğun ve kübik kristallerden oluşan PbTe filminin polikristal bir yapıya sahip olduğu belirlendi (Saloniemi *et al.* 1998).

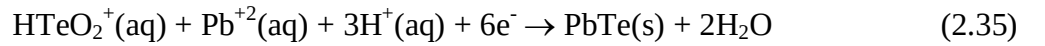
Alkali çözeltiden PbTe ince filmlerin elektrodepozisyonu ve TeO_3^{2-} ve PbEDTA^{2-} çözeltilerinin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ile birleştirilen elektrokimyasal kuartz mikrogravimetri (EQCM) ile ilk kez incelendi (Saloniemi *et al.* 2000). Her bir türü içeren çözeltilerin ayrı ayrı incelenerek, TeO_3^{2-} 'in oldukça karışık bir reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu buna karşın PbEDTA^{2-} redüksiyonunun basit iki elektronlu adsorpsiyon reaksiyonu üzerinden gerçekleştiği görüldü. Ag/AgCl referans elektrotu karşı Au elektrotun potansiyeli PbTe'ün oluşum değerine (-0,78 V ile -1,14 V arası) göre negatif yapıldıkça, filmin tozumsu bir yapı kazandığı ve en negatif potansiyellerde Te filminin HTe^- 'nin redüksiyonu ile yüzeyden sıyrıldığı belirlendi. PbTe'ün oluşumu, Te depozisyonunun Pb'un potansiyel altı redüksiyonunu indüklediği bir kodepozisyon mekanizması ile meydana geldiği ileri sürüldü. EQCM ve EDX sonuçları ile, altın substrat üzerinde potansiyel kontrollü elektroliz ile sentezlenen PbTe filmlerinin tellür yönünden hafifçe zengin olduğu gösterildi.

Günümüze kadar, moleküler demet epitaksi (MBE), pulslu lazer depozisyon ve termal evaporasyon gibi çeşitli vakum depozisyon yöntemleri PbTe ince filmleri depozit etmek için kullanıldı. Bu metotlarla karşılaştırıldığında, elektrodepozisyon sentezlenen filmin kompozisyonu, kristalografik yapısı, kalitesi ve tanecik boyutunun kesin kontrolüne olanak sağlayan basit, düşük maliyetli ve hızlı bir depozisyon tekniğidir. İlaveten, süper örgülü ince filmler ve bir boyutlu nano teller gibi nano ölçüdeki materyaller depozisyon şartlarının modifiye edildiği elektrodepozisyon tekniği kullanılarak kolaylıkla hazırlanabilirler. Ancak PbTe ince filmlerin elektrodepozisyonuna yönelik sadece birkaç çalışma mevcuttur.

PbTe ince filmlerin elektrodepozisyonuna yönelik sınırlı sayıdaki çalışmalardan biriside Beaunier ve grubu tarafından gerçekleştirildi. Bu grup, Cd^{+2} iyonlarını içeren nitrik asit çözeltisinden InP(111) single kristal substrat üzerinde epitaksiyel PbTe ince filmlerinin elektrokimyasal depozisyonunu incelediler (Beaunier *et al.* 2002). Bu grup tarafından

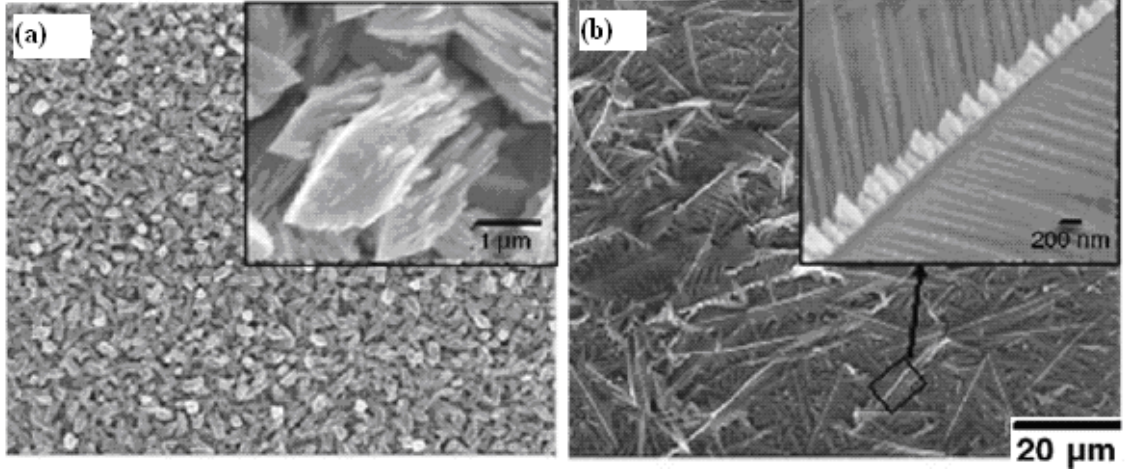
gerçekleştirilen çalışmanın amacı, PbTe filmlerinin morfolojisi üzerine Cd^{+2} iyonlarının etkisi üzerine odaklandı. Depozisyon çözeltisinin içerisine 0,5 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ eklendiği zaman, filmin morfolojisinin düzensiz dallı bir yapıdan homojen epitaksiyel bir yapıya doğruya değiştiği gözlenmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonları aydınlatmak, epitaksiyel PbTe ince filmleri sentezlemek ve depozisyon şartlarını optimize etmek amacıyla sistematik olarak kurşun tellür filmlerin elektrodpozisyonu Myung ve grubu tarafından incelendi. Nitrik asit içeren bir çözeltiden PbTe elektrodpozisyonu, sentezlenen filmin bileşimi, kristal yapısı, kalitesi ve tanecik boyutu üzerine elektrodpozisyon şartlarının etkisi ve kinetiğini anlamak için sistematik olarak incelendi (Xiao *et al.* 2006). Bu çalışmada öncelikle PbTe depozisyon mekanizmasını aydınlatmak için reaksiyon kinetiği, 10 mV/s tarama hızına ve 1000 rpm dönme hızına sahip platin disk elektrot için alınan dönüşümlü voltamogramlardan faydalanılarak belirlendi. Sonuçta PbTe ince filmlerinin, aşırı potansiyelde depozit edilen Te atomları üzerinde Pb atomlarının potansiyel altı depozisyonunu içeren toplam $6e^-$ ’lu bir mekanizma ile oluştuğu önerildi.



Film bileşimi, kristal yapısı ve kalitesi üzerine depozisyon potansiyelinin, çözelti bileşiminin ve sıcaklığın etkisi incelemek amacıyla silikon üzerine buharlaştırılan altın substrat kullanılmıştır. Elde edilen veriler PbTe ince filmlerinin tercih edilen yöneliminin, bileşiminin ve mikro yapısının uygulanan potansiyele ve elektrolit konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğunu ifade etmektedir. Potansiyel kontrollü elektroliz ile sentezlenen filmlerin morfolojisi ve kristal yapısı SEM (Şekil 2.24) ve XRD teknikleri kullanılarak belirlendi. Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,12 V’da yapılan depozisyon sonucunda elde edilen filmin (100) yönelimine sahip yoğun, tanecikli bir yapı içerdiği ancak -0,15 V’dan daha negatif potansiyelerde oluşan depozitin (211) düzleminde büyüyen düzensiz (dallı) bir yapı sergilediği gözlemlendi. Neredeyse stokiometrik bileşime sahip düz kristal film, 0,01 M HTeO_2^+ , 0,05 M Pb^{+2}

ve 1 M HNO₃ içeren bir çözeltiden -0,12 V'luk bir potansiyelde yapılan depozisyon sonucunda elde edilmiştir.



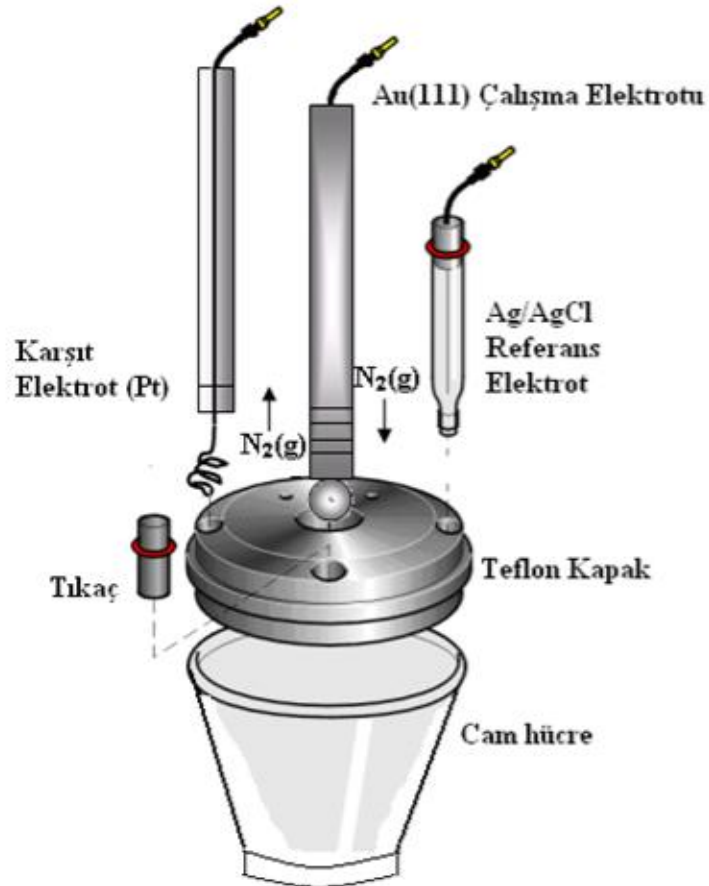
Şekil 2.24. a) -0,12 V **b)** -0,15 V'da 0,01 M HTeO₂⁺, 0,05 M Pb⁺² ve 1 M HNO₃ içeren çözeltiden Au substrat üzerinde elektrodepozit edilen PbTe filmlerin SEM görüntüleri (Xiao *et al.* 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan 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.



Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullanılan üç elektrotlu kapalı tip bölünmemiş hücrenin şematik gösterimi.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığından dolayı elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 3.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrotu göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot, içinde elektroaktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücü içerisine daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir.

Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek amacıyla kapalı tipteki üç elektrotlu hücrelerde ve inert azot gazı atmosferinde uygulandı (Şekil 3.1).

3.1.2. Elektrotlar

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

***i*-Referans Elektrot:** Çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemek için potansiyostat tarafından potansiyeli referans olarak alınan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. 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 ölçümler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan bir elektrotun referans elektrot özelliği gösterebilmesi için; değeri bilinen sabit bir potansiyele sahip olması, polarize olmaması ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir.

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), elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlükler 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 gerilimi zamanla değişmemeli yani içinden küçük akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalmalıdır.

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, doygun kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl).

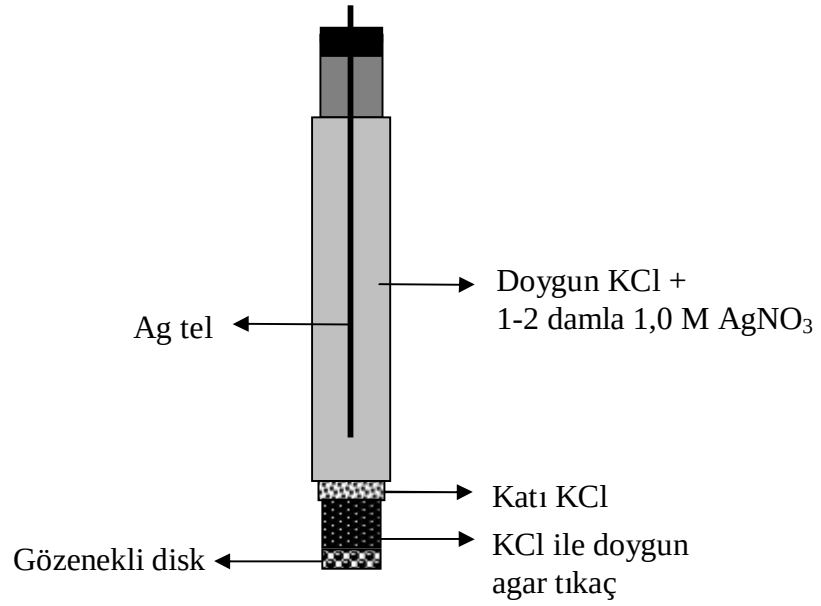
Doygun kalomel elektrotu, (Hg₂Cl₂) ve metalik Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur. Doygun kalomel elektrotunun yarı tepkimesi,



olup; bu yarı tepkimenin potansiyeli,

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Doygun kalomel elektrotun 25°C'deki standart potansiyeli $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 = 0.244 \text{ V}$ 'dur.



Şekil 3.2. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Çok yaygın kullanılan ikinci bir referans elektrot gümüş-gümüş klorür elektrottur. Bu elektrot, elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanan bir gümüş telin hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymun bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.2). Ag/AgCl elektrotuna ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{AgCl} / \text{Ag}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.4)$$

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

Yukarıdaki Nernst eşitliklerinden de görüldüğü gibi hem gümüş-gümüş klorür ve hem de doymun kalomel referans elektrot için çözeltideki klorür iyonlarının molar

konsantrasyonu elektrot potansiyelini büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin 25°C’de içinde doygun KCl çözeltisinin kullanıldığı kalomel elektrotun (DKE) gerilimi 0,244 V olarak ölçülmesine rağmen KCl derişimi 1,0 M alındığında potansiyel değeri 0,280 V olan normal kalomel elektrot (NKE) elde edilir. 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. Çalışmalarımızda laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl elektrot referans elektrot olarak tercih edildi.

ii- Çalışma ve karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrotu altın, platin ve camsı karbon gibi “inert” bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Çalışma elektrotundaki elektron transferi nedeniyle oluşan elektriksel akım faradayik akım olarak tanımlanır. Çalışma elektrotundaki bu faradayik prosesle dengede olan karşı yöndeki elektron transferi karşıt elektrot tarafından sağlanır. Kısacası, karşıt elektrot devreyi tamamlamak için kullanılır.

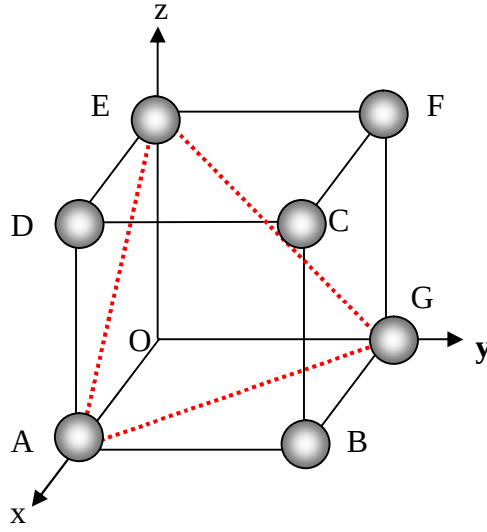
Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot olarak, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği anot 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 civa, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar (Lund 1983).

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

Kristal yapılı maddelerde kristal yapılı olmayan maddelere göre bir düzen söz konusudur. Kristal yapılı 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 özdeştir. Birim hücrenin kenar uzunlukları kafes parametresi olarak adlandırılır. Doğada bulunan kristal kafes yapılarından birisi olan kübik kristal kafes yapısının üç tip birim hücresi vardır. Bunlar, basit, yüzey merkezli ve hacim merkezli birim hücreleridir. Atomların dizildikleri tabaka veya düzlemlere atom düzlemleri ya da kristalografik düzlem adı verilir. Kübik yapıdaki düzlemler, Miller indisleri (hkl) yardımıyla gösterilir. Burada birim hücrenin bir köşesi 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 3.3'de görülmektedir.

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.

Örneğin Şekil 3.3'de verilen 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 3.4'de yüzey merkezli kübik (111) yüzeyinin geometrik modeli gösterilmiştir. Görüldüğü üzere (111) düzlemi, yüksek atom yoğunluğuna sahiptir.

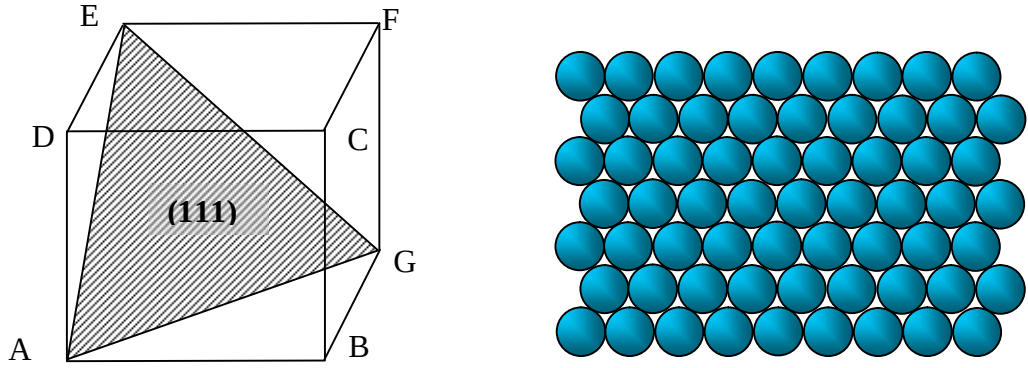


Şekil 3.3. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi

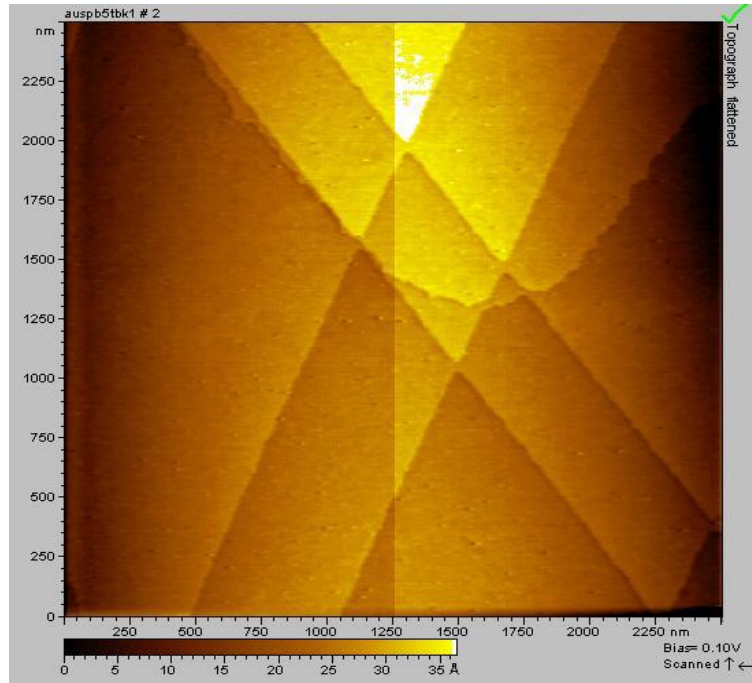
	x	y	z
Eksenlerle kesişme noktaları	1	1	1
Kesişme noktalarına ait koordinatların tersi	1/1	1/1	1/1
Miller indisleri	1	1	1

Çizelge 3.1. Şekil 3.3'teki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi.

Altının daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahip olan (111) yüzeylerinin laboratuvar şartlarında elde edilmesi, altının diğer kristal yapılarına göre daha kolay olduğu için çalışma elektrotu olarak Au(111) ve karşıt elektrot olarak da platin tel elektrotlar tercih edildi.



Şekil 3.4. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller



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

Elektrokimyasal, morfolojik ve kristal yapı incelemelerinde de referans yüzey olarak kullanılan Au(111) kristal yapısının hazırlanışı şu şekildedir. Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin altın telin (%99,999 saflıkta) uç kısmı $\text{H}_2\text{-O}_2$ alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutularak damla üzerinde ortalama 3000 μm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyi elde edildi (Clavilier *et al.* 1980). Elektrokimyasal çalışmalarda sadece Au(111) yüzeylerinde ölçüm yapabilmek için bu

yüzeylerin dışındaki kısımlar elektrokimyasal inaktif olan epoksi ile kaplandı. Şekil 3.5'te bu yüzeylere ait STM görüntüsü verilmektedir. Atomik seviyede kusursuz olan bu yüzeylerdeki üçgensel biçimler hekzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklar olup, bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir altın atomunun çapı olan 0,3 nm kadardır.

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve 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 saflıkta deiyonize su (18,2 MΩ) kullandık.

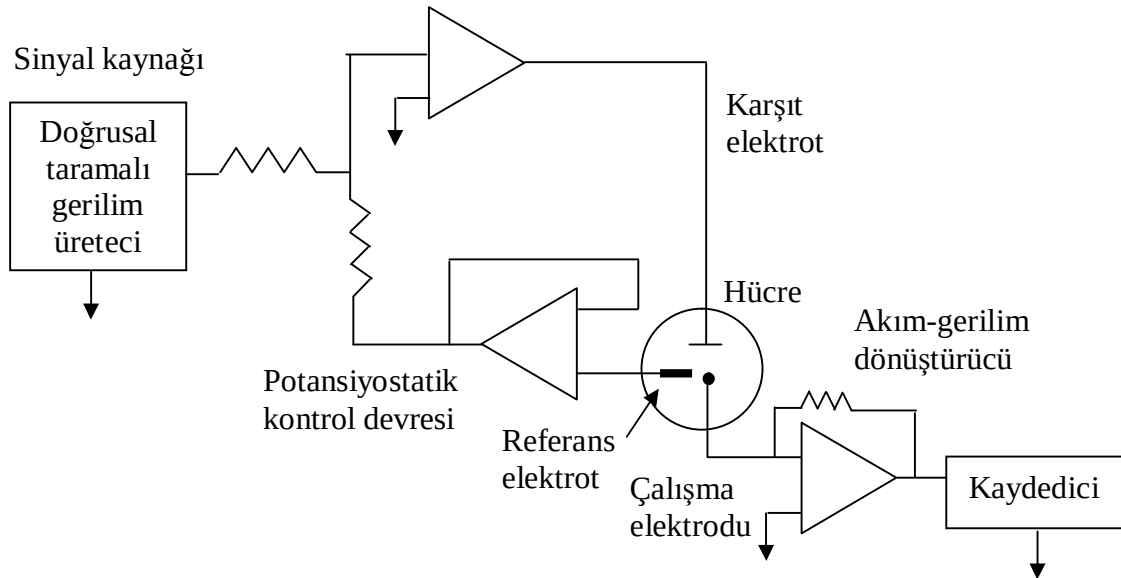
3.1.4. Çözeltiler

Çalışmalarımızda aşağıdaki çözeltiler kullanıldı.

- i- 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)
- ii- pH:9 tampon çözeltisi (0,1 M Na₂B₄O₇ ve 0,1 M HCl)
- iii- 2 mM Na₂S.9H₂O çözeltisi
- iv- 0,05-0,4 M Pb(CH₃COO)₂ çözeltisi
- v- 0,1-0,42 M EDTA çözeltisi
- vi- 1 mM SeO₂ çözeltisi
- vii- 1,25 mM TeO₂ çözeltisi
- viii- 1,0 M H₂SO₄ çözeltisi

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)

Potansiyostat, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli kontrol eden elektronik bir alettir. Potansiyostat bu kontrolü, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinden akımı geçirerek sağlar. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilen değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen değişken ise hücre akımıdır. Elektroanalitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.

Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC(alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek akım veya potansiyel şeklinde analitik bir sinyal oluşturur. Dedektörler tarafından bu analitik sinyal anlaşılabilir bir dile çevrilir. Genel olarak elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar. Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal

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

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

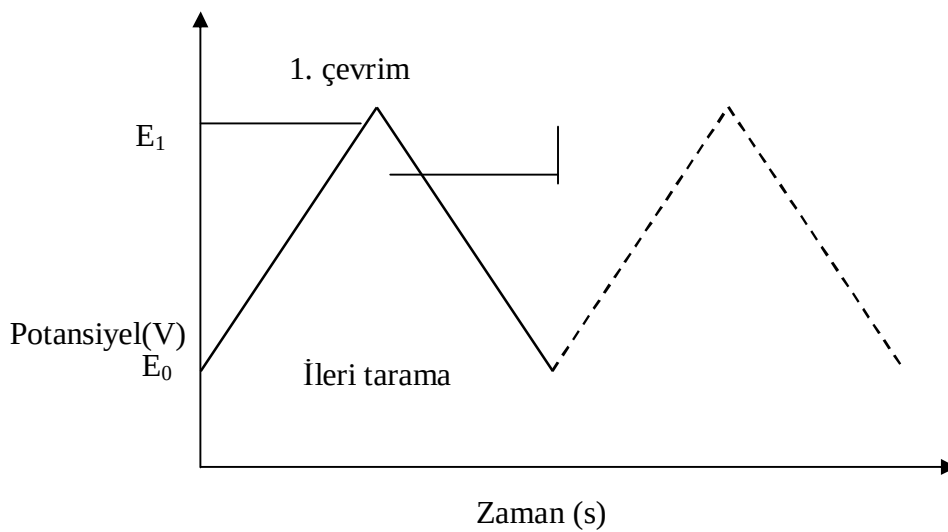
3.2.1.1. Voltametri

Voltametri, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Genel olarak voltametride kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için yüzey alanları birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük olan mikroelektrotlardır.

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başlarında, voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrinin hala önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı ise çalışma elektrotu olarak

damlayan civa elektrotun kullanılmasıdır. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan en yaygın tekniktir. Ayrıca voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarının araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilen elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan birçok ürünün analizi voltametri ile yapılmaktadır. Ayrıca voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir.

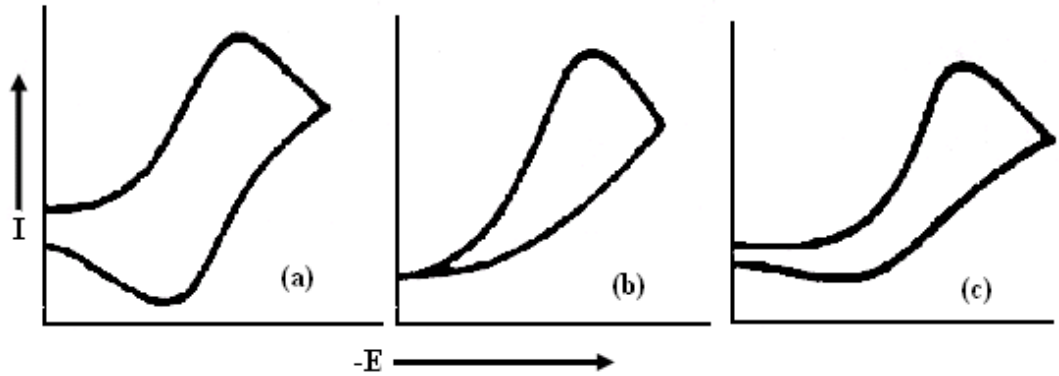
Voltametrde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanarak metodun temelini teşkil eden karakteristik akım-potansiyel eğrileri oluşturulur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Ancak, pratikte yaygın olarak üçgen dalga fonksiyonlu uyarma sinyali uygulanarak sigmoidal akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmaktadır.



Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı potansiyel değişimi.

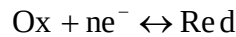
Özellikle elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan bu teknik de potansiyel bir başlangıç potansiyelinden (E_0) başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline (E_1) kadar değiştirilir (Şekil 3.7). Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin tekrar aynı doğrusal eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım potansiyele karşı grafik edilir. Bu akım-potansiyel eğrilerine voltamogram denir.

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.



Şekil 3.8.(a) Dönüşümlü, **(b)** dönüşümsüz, **(c)** EC tip dönüşümlü voltamogramlar.

Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram Şekil 3.8.a'daki gibidir.

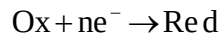


İleri yöndeki taramada bir elektroredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile meydana gelir. Dönüşümlü voltametrde elde edilen pikin maksimum akım değeri I_p , Randles-Sevcik eşitliği (Eşitlik 3.5) ile verilir (Malachuksky 1969). Sabit bir tarama hızı uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile orantılıdır ve bundan yararlanılarak nicel analiz yapılabilir.

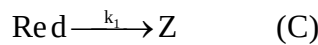
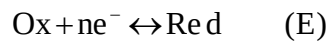
$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte, I_p , pik akımı (amper); n , alınan-verilen elektron sayısı; A , elektrot yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilir.

Dönüşümsüz reaksiyonlarda (Şekil 3.8.b) ise, geri dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmez. Tarama hızı ne olursa olsun geri dönüşüme ait herhangi bir pikin görülmemesi, burada gerçekleşen reaksiyonun tamamen dönüşümsüz olduğunu gösterir.



Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan yarı dönüşümlü voltamogram Şekil 3.8c'deki gibi gösterilebilir. Küçük bir dönüşüm pikinin gözleendiği bu sistem için değişik tarama hızlarında yapılan denemelerde, yüksek hızlarda anodik pikin boyu katodik pike ulaşırken, düşük hızlarda anodik pik kaybolmaktadır. Bu durum reaksiyonun,



şeklinde olduğunu göstermektedir. Burada voltamogramın tarama hızına bağımlılığı elektron transfer hızı ile k_1 , hız sabitinin büyüklüğüne bağlıdır. Eğer k_1 çok küçükse,

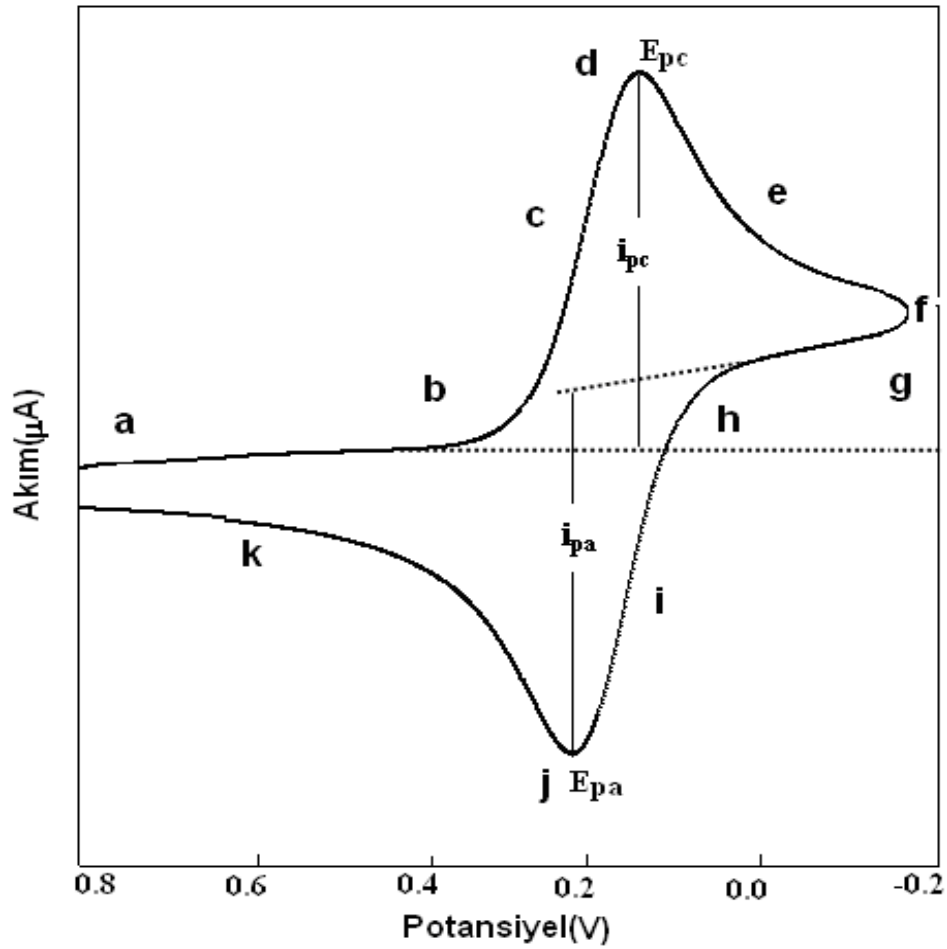
her zaman anodik pik gözlemek mümkündür. Çünkü, anodik pikin oluşumuna sebep olan materyal k_1 hızıyla henüz Z'ye dönüşmemiştir. k_1 'in büyük bir değere sahip olduğu durumda ise kısa bir sürede oluşan tüm redüktant Z'ye dönüşeceğiinden düşük tarama hızlarında anodik pik gözlenmezken, yüksek tarama hızlarında küçük bir pik elde edilir. Kısacası, değişik tarama hızlarında alınan voltamogramlardaki pik akımları (I_p) karşılaştırılarak reaksiyon mekanizmaları aydınlatılabilir.

Dönüşümlü voltametrinin uygulamasına klasik bir örnek olarak 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin +0,8 V ile -0,2 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.9'da verilmektedir (Evans *et al.* 1983). Çalışma ve karşıt elektrot platin, referans elektrot ise doymuş kalomel elektrottur. +0,8 V'luk başlangıç potansiyelinde (a noktası) zayıf bir anodik akım gözlenir ve tarama devam ettikçe hemen sıfıra iner. Bu ilk negatif akım, suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur. Katodik yöndeki taramada +0,7 ile +0,4 V arasında elektrot potansiyeli Fe^{+3} iyonlarının indirgenmesini sağlayacak kadar yeterince negatif olmadığından, b noktasına kadar herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel +0,4 V'a gelince Fe^{+3} elektroaktif türlerinin, Fe^{+2} türlerine indirgenmesi sebebiyle, bir katodik akım gözlenir. Burada çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen reaksiyon;



şeklindeydir. Voltamogramda b'den d'ye kadar olan bölgede, $Fe(CN)_6^{-3}$ 'ün yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Birisi, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliğiyle verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli başlangıç akım artışı, diğeri ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Daha sonra akım, difüzyon tabakasının genişlemesi sonucu hızla azalır (d noktasından f noktasına kadar). -0,2 V'da (f noktası) tarama yönü tersine çevrilir. Tarama, anodik yöne doğru çevrilmiş olmasına rağmen akım katodik olmaya devam eder. Çünkü, çalışma elektrotunun potansiyeli halen $Fe(CN)_6^{-3}$ 'ün indirgenmesine yetecek kadar negatiftir. Potansiyel Fe^{+2} iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak kadar pozitif olduğunda $Fe(CN)_6^{-3}$ 'ün indirgenmesi daha fazla devam etmez,

akım sıfıra gider ve sonra anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzeye yakın bölgelerde biriken Fe(CN)_6^{4-} 'ün yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur.



Şekil 3.9. 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 50 mV/s)

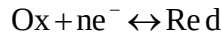
Bu anodik akım sonucu anodik bir pik oluşur (j noktası) ve aynı şekilde Nernst difüzyon tabakasındaki iyonların konsantrasyonu azalacağından difüzyon etkisiyle k noktasına kadar akım azalır. Dönüşümlü bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık birbirlerine eşittir. Ayrıca böyle bir sistem için, anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasında $(0.059/n)$ V (n =transfer edilen elektron sayısı) değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. Genel olarak tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik akımı tarama hızı ile artmasına

rağmen, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır; fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağlıdır.

3.2.1.2. Potansiyel kontrollü elektroliz

Elektroaktif maddelerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelendikten sonra hem bu maddelerin verdiği reaksiyonlar sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınması ve hem de bu maddelerin yüzeyde biriktirilmeleri için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz, sabit akım elektrolizi ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit akım elektrolizinde seçici reaksiyonlar yapılması güç olduğundan yaygın olarak potansiyel kontrollü elektroliz uygulanır.

Potansiyel kontrollü elektroliz yönteminde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota karşı istenilen bir potansiyelde sabit tutularak reaksiyon yapılır.



Elektroaktif bir türün yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu için, Nernst denkleminde göre zamanla oksidant konsantrasyonu azalacak ve buna bağlı olarak da potansiyelde zamanla değişecektir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.7)$$

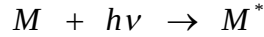
Bu teknik sayesinde potansiyelin kontrollü bir şekilde sabit tutulmasıyla elektroaktif türlerin yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak depozit edilmeleri mümkün olmaktadır. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak potansiyostat kullanılarak çalışma elektrotunun potansiyelinin referans elektrota göre ayarlandığı üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir.

3.2.2. Absorpsiyon ve Fotofiziksel Proseslere Dayanan Yöntemler

Kullanılan yöntemlerden, absorpsiyon ölçümüne dayananlar aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.2.2.1. Ultraviyole-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^{-14} s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte, A; absorbans, I_0 ; Örnek kabına giren ışığın şiddeti, I; Örnek kabını terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm), b; Örnek kabının kalınlığı (cm), c; Derişim (mol/L)'dır.

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) denir.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (3.9)$$

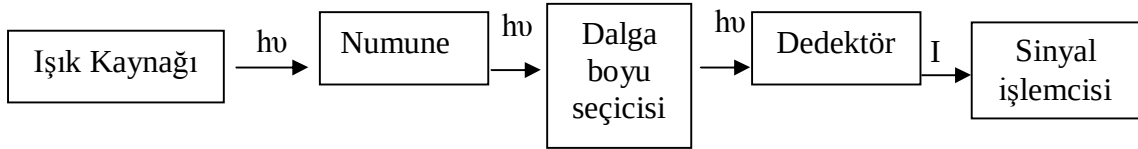
Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = 2 - \log \% T \quad (3.10)$$

ilişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için spektrofotometre adı verilen bir düzenek kullanılır (Şekil 3.10) ve başlıca ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektörden oluşur. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışıma yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Sıvı numuneler için örnek kabı olarak 200-320 nm dalga boyu aralığında kuartz, 320-700 nm aralığındaki bölgede ise cam küvetler kullanılabilir. Ayrıca katı numuneler için optikçe transparant elektrotlar (OTE) üzerine adsorplanmış katı materyaller ile ölçüm yapılabilir. Örneğin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti dedektör ile ölçülür. UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka

ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır.



Şekil 3.10. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema.

Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV ve görünür bölge spektroskopisi ile nitel analiz çok yapılmaz. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur.

3.2.2.2. İnfrared Bölge (IR) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.78 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine "infrared bölgesi" adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi aynı zamanda titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Bunun sebebi bu spektroskopinin temelinin, infrared ışınlarının sadece molekülün titreşim hareketleri esnasındaki absorpsiyonuna dayanmasıdır. Burada kullanılan infrared ışıması UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili olmadığından dolayı ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır.

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu

olabilir. Örneğin HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha fazla çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı söz konusu olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Dolayısıyla polar HCl molekülü için net bir dipol momentten bahsedilebilir. O₂, N₂ Cl₂ gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenen numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın (0.78 μm -12.5 μm), orta (2.5 μm -15 μm) ve uzak (15 μm -1000 μm) infrared olmak üzere bölgeye ayrılır. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi 1,5 eV'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır. Ayrıca, IR spektrumunda 4000-1300 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonsiyonel grup bölgesi, 1300-400 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu, moleküller hakkında oldukça fazla bilgi edinilen spektrumlardan birisidir. Bir molekülün sadece optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal

değişmeler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

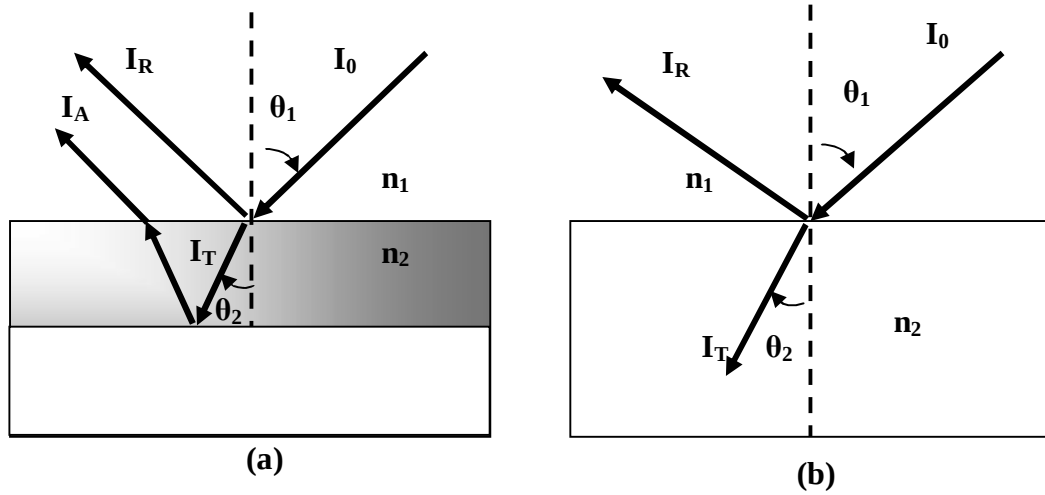
Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda alınmış olan spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşması gerekmektedir. Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ise, daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Günümüzde infrared absorpsiyon ölçümlerinde başlıca üç tip ticari cihaz kullanılmaktadır. Bunlar; kalitatif çalışmalarda kullanılan ayrımlı (dispersif) optik ağırlı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan fourier dönüşümlü spektrofotometreler olup hız, güvenilirlik, hassaslık ve kullanım kolaylıkları gibi oldukça üstün özelliklere sahiptir. Genel olarak spektroskopik yöntemlerde ışıma şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürken, FTIR'da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır.

Son yıllarda cihaz üreticileri infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek fourier dönüşümlü spektrofotometreleri aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. Bu durum FTIR spektroskopisine polimer filmler ve bir substrat üzerine depozit edilen inorganik filmler gibi katı numunelerin analizinin yapılabilmesi gibi önemli bir özellik kazandırmıştır.

FTIR spektroskopisinde özellikle speküler reflektans, substratlar üzerinde ince filmlerin, tek atomik tabakaların ve bulk materyallerin incelenmeleri için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Hiç bir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini sağlayan speküler reflektans tekniğinin temeli belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır. Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen herhangi bir elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir.

Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, speküler reflektans ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak kabul edilip Şekil 3.11.a'da gösterildiği gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.11. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu.

Burada I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen infrared ışığı n_2 kırılma indisine sahip ince filme gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde ilerler ve yansıtıcı substrat üzerinden geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Bu ışık demeti ince filmden geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların

yansıma şiddetinden daha küçüktür. Bundan dolayı, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans R , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafiğe geçirilirse, maddeler için görünüşte geçirgenlik spekturumuna benzeyen bir spektrum elde edilir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar, I_A 'nın şiddetinin speküler bileşen I_R 'ye kıyasla çok yüksek olduğu zaman beklenir.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3.11)$$

Kalın filmler için speküler reflektans deneyleri, yansıyan ışığın speküler bileşeninin belirlenmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Yine, I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen I_R ışığı n_2 kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılır. Gelen ışının diğer bir kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde yol alır (Şekil 3.11.b). Yansıtılan veya geçen ışının miktarı daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir. Üstelik, verilen herhangi bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir.

Optiksel amaçlı çalışmalarımızda oda sıcaklığında $2000\text{--}7800\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında ölçüm yapan ve speküler yansıma adaptörlü “Pelkin-Elmer” marka “Spectrum-One” model FT-IR spektrofotometreler kullanıldı.

3.2.3. Yüzey Analiz Yöntemleri

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından oldukça farklılık gösterir. Bu nedenle katı yüzey özelliklerinin karakterizasyonu, heterojen kataliz, yarıiletken ince film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda hayati bir öneme sahiptir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Çok yüksek ayırıcılığa sahip taramalı prob mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde

edilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Diğer yüzey karakterizasyon metotlarından (optik ve elektron mikroskopları) farklı olarak taramalı prob mikroskopları örnek yüzeyinin x ve y eksenleri boyunca analizini yapmakla kalmaz aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca da incelemesini yapar. Taramalı prob mikroskoplarından en yaygın kullanılanları, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). Her iki yöntemde, numune yüzeyine çok yakın ve z eksenini boyunca aşağı yukarı hareket eden çok sivri bir uçla raster modelindeki tarama prensibine dayanır. Bu iki teknik sayesinde yüzey morfolojisi, Å 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, “Molecular Imaging” marka “Picoscan” model STM/AFM sistemi kullanıldı.

3.2.3.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

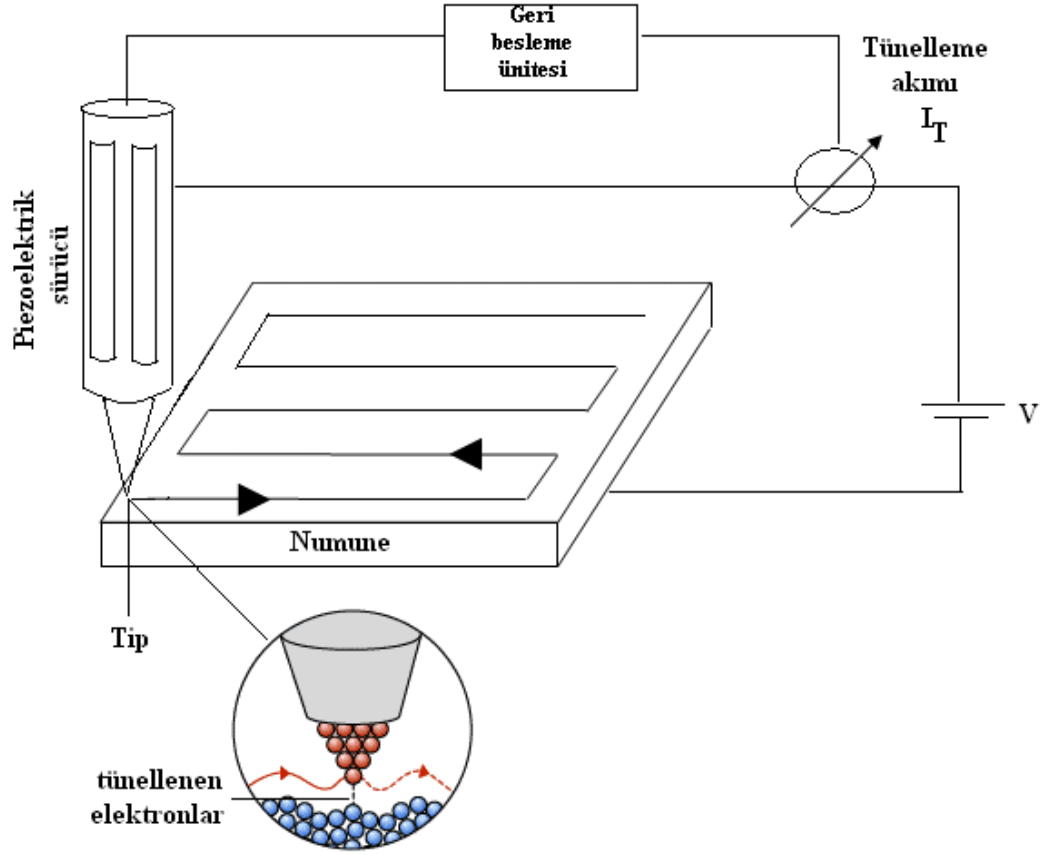
1982’de taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) keşfiyle (Binnig *et al.* 1982) yoğunlaşan çalışmalar sonucunda, 1990 yılının başlarında ticari cihazlar piyasaya sürülmeye başlamıştır. İletken veya yarıiletken katı bir yüzeyi atomik boyutta inceleme olanağı sunan STM aynı zamanda bu yüzeylerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi için de kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. Kısacası, yüzeyler STM’in sahip olduğu yüksek rezölüsyon (0,1 Å) sayesinde atomik boyutta görüntülenmektedir. STM’in temelini kuantum tünelleme teorisi oluşturur. Kuantum tünelleme teorisine göre bir elektronun enerjisi kendi toplam enerjisini aştığı zaman klasik fiziğe göre imkansız olan potansiyel engelin içinden geçebilir. Yani tünelleme yapabilir. Başka bir deyişle iki iletken birbirine 10 Å veya daha fazla mesafede yaklaştırılıp aralarında bir potansiyel farkı oluşturulursa elektronların bu iki iletken arasındaki potansiyel engelinden tünelleme yapma olasılığı ortaya çıkar. Atomik boyutta iğne (tip) 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, tiple numune arasındaki uzaklığa bağlı olarak eksponansiyel bir şekilde değişir (Eşitlik 3.12). Kısacası, aradaki mesafe artarsa tünelleme akımı (I_t) eksponansiyel (üstel) bir şekilde azalır.

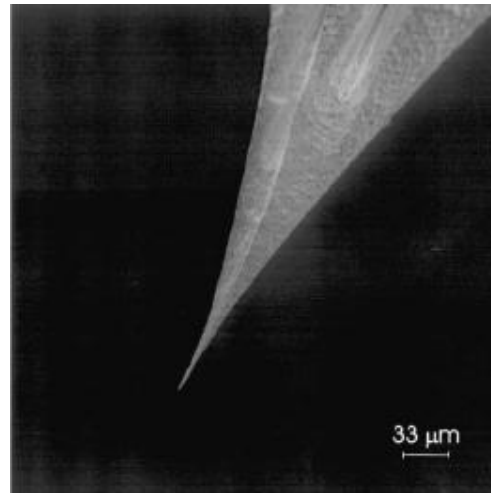
$$I_t = Ve^{-Cd} \quad (3.12)$$

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 (raster) taranması ve her noktada akımın ölçülmesi esasına dayanır (Şekil 3.12). Bu işlem iki şekilde yapılabilir. Birincisi sabit akım, ikincisi ise sabit yükseklik modudur. Sabit akım modunda tipin yüksekliğini ayarlayarak geri besleme devresi sayesinde tünelleme akımı 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. Sistem tarayıcıyı yukarı ve aşağı hareket ettirmek zorunda olmadığı için daha hızlı bir proses olan sabit yükseklik modu sadece yüzeyi düz olan yüzeylerde görüntü elde etmek için tercih edilir. Yani, 5-10 Å'dan daha büyük pürüzlülüğe sahip yüzeylerde, tipin numuneye çarpması gibi bir durum söz konusudur. Buna rağmen, ölçümlerin daha fazla zaman aldığı sabit akım modu ile büyük bir kesinlikle pürüzlü yüzeylerin analizleri gerçekleştirilebilir.

Tünelleme tipi, taramalı tünelleme mikroskopunun 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 3.13'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. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik görünüşü.



Şekil 3.13. 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).

3.2.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), sadece iletken ve yarıiletken yüzeyleri görüntüleme kapasitesine sahip olan STM'in bu dezavantajının üstesinden gelebilmek için 1986 yılında Binnig, Quate ve Gerber tarafından geliştirildi. AFM tekniği kullanılarak iletken, yarıiletken ve manyetik özellik gösteren örneklerin yanı sıra polimer, seramik, alaşım, camı materyaller, sentetik ve biyolojik membranlar gibi yalıtkan olan hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında da morfolojik bilgi almak mümkündür. Ancak AFM, STM'e kıyasla daha düşük çözünürlüğe sahiptir.

AFM örnek yüzeyini algılama metodu bakımından STM'den farklıdır. STM'deki tünelleme akımına karşılık AFM'de tip ile örnek arasında elektrostatik, kapiler, Van der Walls, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek morfolojisi incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli denge çubuğu (tip) numune üzerinde raster düzeninde tarama yapar. AFM'de silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip, genellikle silisyum oksitten yapılan kentilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna tutturulmuştur. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasındaki kuvvetler denge çubuğunun z eksenini boyunca (yüzeye dik olarak) yukarı ve aşağı doğru eğilmesine neden olur ve bu yer değişimlerin optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. AFM tipinin hareketinin temelini Hook yasası oluşturur. Hook yasası; denge çubuğunun z mesafesi kadar yer değiştirmesi için uygulanan kuvvet (F) ve kentileverin yay sabiti (k) ile ifade edilir (Eşitlik 3.13). Böylece tip ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetleri bulunabilir.

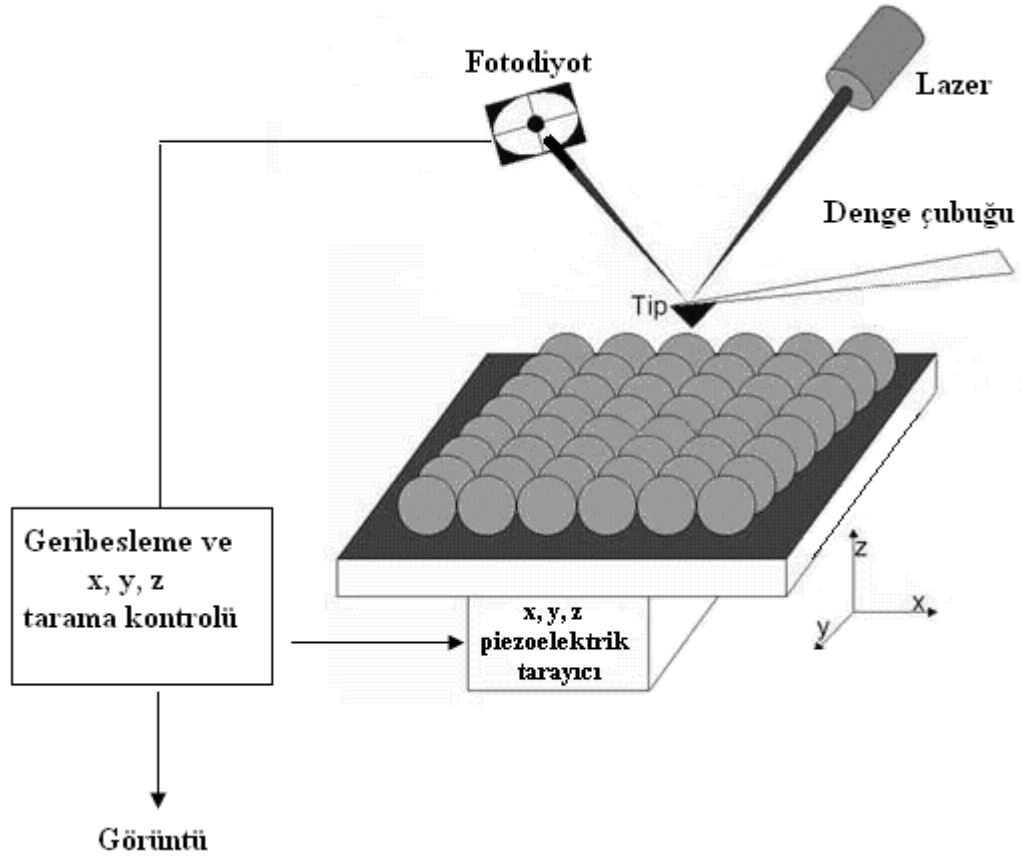
$$F = -kz \quad (3.13)$$

Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun ve ucun (tipin) fiziksel niteliklerine bağlıdır. Denge çubukları oldukça küçük ve hassas parçalardır. Denge çubukları yaklaşık olarak 10-20 mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya konik şekilli uçların

yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir. Genellikle, 0,001 ile 100 N/m aralığındaki bir yay sabitine sahip bir denge çubuğu kullanılarak 1-0,1 Å'luk mesafelerdeki, 10^{-11} - 10^{-6} N'luk yüzey/tip etkileşim kuvvetlerini belirlemek mümkündür.

Şekil 3.14, 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 iki veya dört bölmeden oluşan 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 mikroskobunda tünelleme akımını kontrol eden sistemle benzerlik gösterir.

Atomik kuvvet mikroskobu ile iki farklı yöntem kullanılarak görüntü alınmaktadır. AFM'in kullanılan en yaygın metodu olan kontak modda, denge çubuğunun ucundaki tiple yüzey arasında çok yakın bir fiziksel temas söz konusudur. Başta özellikle Van der Waals itme kuvvetlerinin etkili olduğu bu statik modda tip ve örnek arasında etkileşimi sağlayan kuvvet yaklaşık olarak 0,1-100 nN'luk bir değere sahiptir. Normal şartlar altında Van der Waals etkileşimlerinin yanı sıra ince bir su tabakasıyla kaplı örnek yüzeyinden (kapiler çekme kuvvetleri) ve denge çubuğunun kendisinden kaynaklanan mekanik etkilerde söz konusudur. Kapiler güçlerin şiddeti, tip ile örnek arasındaki mesafe ile değişebilmesine rağmen sıkıştırılmış bir yayın kuvvetine benzer olan mekanik kuvvetlerin büyüklüğü ve yönü (itme veya çekme) ise denge çubuğunun esneklik sabitine bağlıdır. Kısacası kontak AFM modda örnek-tip etkileşiminden kaynaklanan itici Van der Waals kuvvetlerinin, mekanik ve kapiler kuvvetlerin sonucu oluşan güçlerin bileşkesi ile dengelenmesi gerekmektedir. Ancak yinede, tipin numune yüzeyine oldukça yakın olması nedeniyle aşağıya doğru olan çekici güçler baskın hale gelebilmektedir. Bunun sonucunda ise, özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde tip ile örnek yüzeyinin hasar görmesi ve görüntünün bozulması gibi durumlar söz konusu olabilir.



Şekil 3.14. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sisteminin şematik görünüşü.

Titreşimli (tapping) mod ve non-kontak mod olarak adlandırılan dinamik yöntemler ise yüzeyin hasar görmesini önlemek amacıyla geliştirilmiştir. Tipin yüzeye sadece çok kısa sürelerde periyodik olarak temas edip uzaklaştığı titreşimli mod adı verilen bu teknikte, denge çubuğu birkaç yüz kilohertz’lik bir frekansla salınım yapmaktadır. Fotodetektör tarafından ölçülen bu salınım frekansının şiddeti ise, uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak artma veya azalma göstermektedir. Geribesleme mekanizması bu osilasyon şiddetini sabit tutmak için yüzey üzerindeki ucun yüksekliğini değiştirir. Buradan bulunabilecek değişim, hem numunenin özellikleri hem de etkileşim miktarı hakkında bilgi vermektedir. Diğer bir dinamik metot olan non-kontak modda, AFM atomik kuvvetlerinin (Van der Waals, elektrostatik, manyetik ve kapiler) yardımıyla denge çubuğunun aşağı ve yukarıya doğru eğilmesinden faydalanılarak yüzeye dokunmadan topografik görüntü oluşturulmaktadır. Tip ile yüzey arasındaki mesafenin 50-150 Å olduğu bu modda, başlıca Van der Waals çekim kuvvetleri etkin olmaktadır. Göreceli olarak zayıf olan bu etkileşim kuvvetleri, tipin

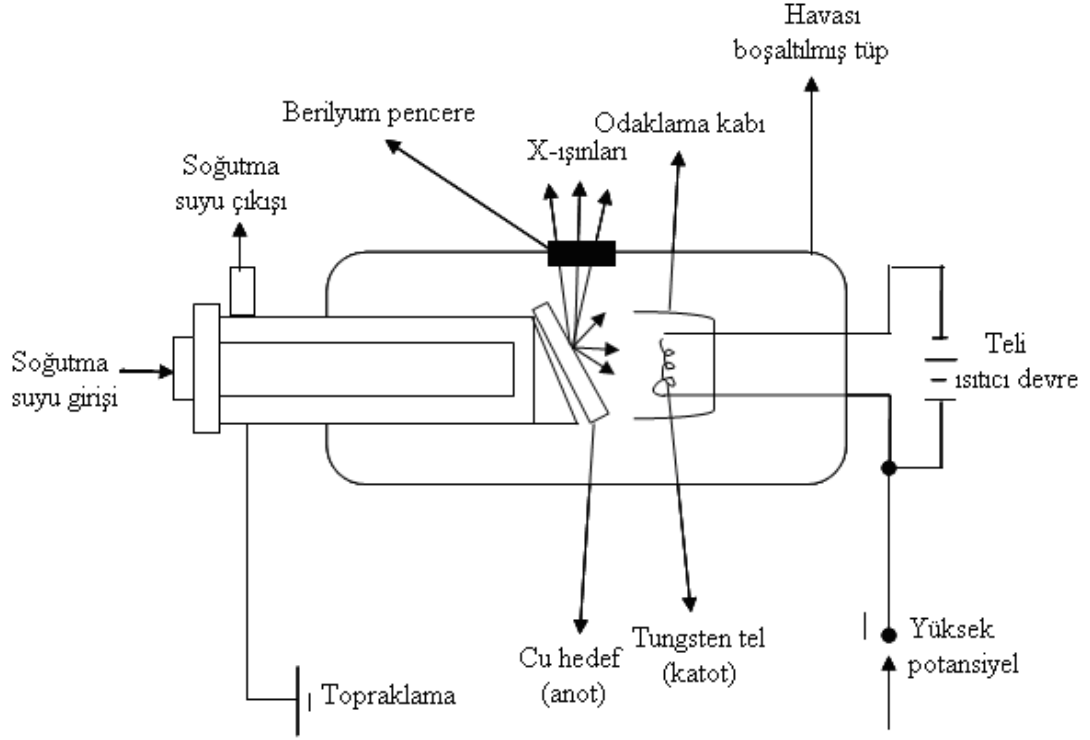
rezonans frekansında veya ona yakın bir değerde (yaklaşık olarak saniyede yüz bin defa) titreşmesi sağlanarak tespit edilebilir. Rezonans frekansta titreşim yaptırmak için genel olarak denge çubuğunun altına monte edilen küçük bir piezo kristali kullanılır. Sonuç olarak, AFM tekniğinin yaygın olarak tercih edilen bu iki dinamik sabit temas modu ile görüntüsü alınamayan veya çok zor alınan özellikle zayıf bağlı veya yumuşak türdeki malzemelerin yüksek rezölüsyonlu görüntülerini elde etmek için kullanılmaktadır.

3.2.4. X-Işınları Kırınım (XRD) Yöntemi

X-ışınları kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır. Her bir materyal için parmak izi hassasiyetinde olan bu kırınım spektrumlarının "Uluslararası Kırınım Veri Merkezi " tarafından belirlenen ve 50,000 inorganik ve 25,000 organik maddeye ait bir veri bankasındaki sonuçlarla karşılaştırılması ile kimliği bilinmeyen doğal veya sentetik materyallerin yapısı aydınlatılır. Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun ve kusurlarının ve ayrıca epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir. Ayrıca, kırınım piklerinin altındaki alanlar örnekte mevcut olan her bir fazın konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. X-ışınları kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şekil 3.15’de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan elektronlar 100 kV’luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota

(bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog *et al.* 1998).



Şekil 3.15. Bir X-ışını tüpünün şeması

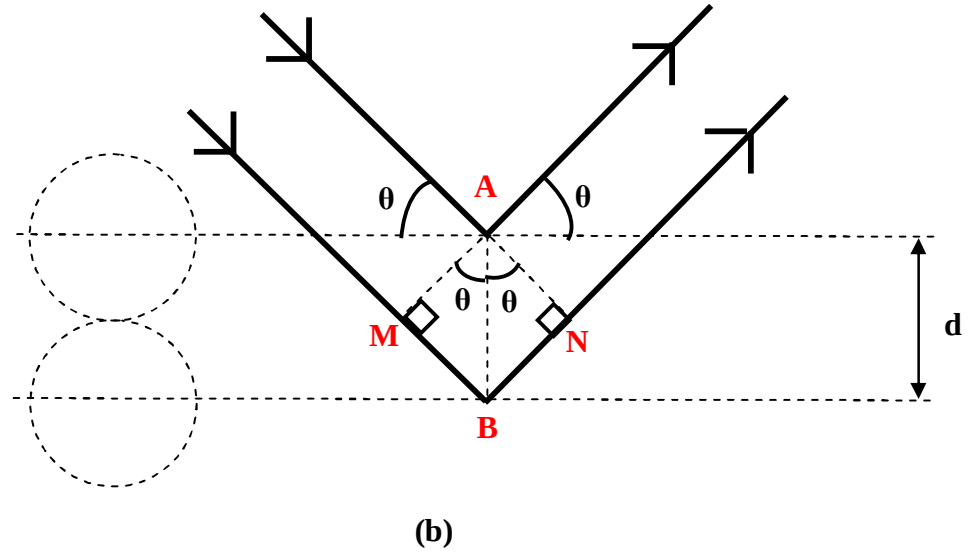
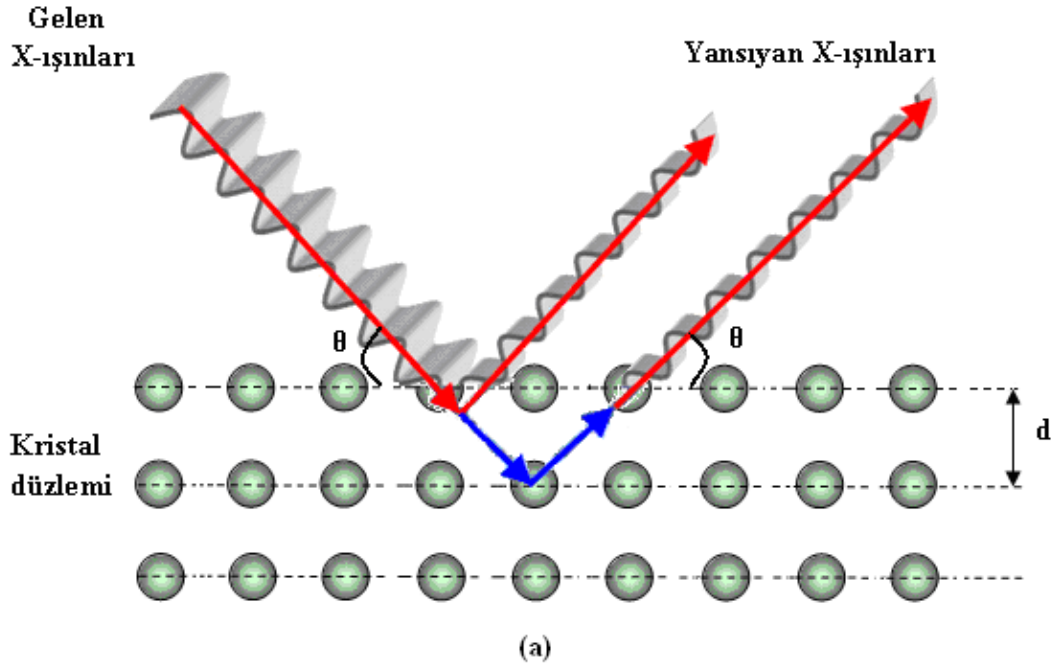
Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.14)$$

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.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (Şekil 3.16). Diğer elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları 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 söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınım uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım 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 3.16.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.16.b'de gösterilen 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 3.16.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir.



Şekil 3.16.(a). Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve **(b)** kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.

Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (3.15)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.16)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.17)$$

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

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (3.18)$$

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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.19)$$

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.

Aynı çözeltilerden elektrokimyasal olarak depozit edilen PbS, PbSe ve PbTe filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda, $\lambda = 1.5405 \text{ Å}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. PbS, PbTe ve PbSe'nin Yeni Bir Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu

Günümüzde PbS, PbSe ve PbTe ince filmlerinin elektrokimyasal depozisyonun da literatürde birbirinden farklı sentez yöntemleri mevcuttur. Bu teknikler arasında her bir elementin atomik tabaka depozisyonunun sağlandığı ECALE yöntemi, oluşan depozitin kalitesi bakımından başarılı olup, zaman ve çözelti kaybı bakımından pek uygun değildir. Buna karşılık oldukça geniş bir oranda kullanılan kodepozisyon yönteminde ise genellikle metalin UPD'sine uyulurken, ametalin UPD'si dikkate alınmaz. Ayrıca depozisyon çözeltisinin kompozisyonu ve depozisyon potansiyeli önemli iki kriter olarak ortaya çıkmaktadır.

Laboratuvarımızda yaptığımız çalışmalarla, tek kristal forma sahip Au(111) elektrotlar üzerinde bileşik yarıiletken PbS, PbSe ve PbTe ince filmlerinin atomik seviyede kontrollü olarak sentezlenebilmesi için literatürde önemli yer tutan EC-ALE ve ko-depozisyon metodunun birleştirilerek modifiye edildiği yeni bir elektrokimyasal teknik geliştirildi. Bu elektrokimyasal prosesin esası EDTA, Pb^{+2} ve kalkojen iyonlarını (S^{-2} , Se^{+4} veya Te^{+4}) içeren bir çözeltiden kurşun ve kalkojenitin (S, Se ve Te) UPD veya yüzey sınırlı reaksiyon potansiyellerinden faydalanılarak belirlenen sabit bir potansiyelde gerçekleştirilen depozisyon ile epitaksiyel forma sahip kurşun kalkojenit ince filmlerinin sentezlenebilmesidir. 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 atomlarının birbiriyle birebir eşleşerek bileşik oluşturacakları düşünüldü. Çünkü uygulanan UPD potansiyeli, bir elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomunun gelmesini sağlayacak kadar yeterli değildir. Öncelikle bu metot ile Au(111) elektrot üzerinde sentezlenen PbS ince filmlerinin oldukça yüksek kristal yapısına ve özellikle tek kristalografik yönelime sahip olması bizi elektrodepozisyon yöntemiyle çok fazla incelenmeyen diğer kurşun kalkojenitlerin de (PbTe ve PbSe) elektrokimyasal

depozisyonuna yönlendirdi. İnfrared dedektörleri, lazer diyotları ve termo fotovoltailerde son derece önemli bir uygulama alanına sahip ince film veya nano yapıdaki dar band aralığı enerjisine sahip kurşun kalkojenitlerin sentezi UPD-kodepozisyon kombinasyonu olan bu yeni metotla Au(111) elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Bu amaçla her bir bileşenin UPD potansiyelini belirleyebilmek için kurşun ve kalkojen iyonlarını (S^{-2} , Te^{+4} veya Se^{+4}) içeren çözeltide voltamogramlar alındı.

UPD temeline dayanan bu yeni kodepozisyon tekniğini kullanmak için, bileşik yarıiletkenin her bir elementinin UPD özelliğine sahip olması ve aynı zamanda bu elementlerden herhangi birinin UPD potansiyelinin diğerinin yığın depozisyon potansiyeli ile çakışmaması gerekir. Sülfür, selenyum ve tellür elementleri, periyodik cetvelin aynı grubunda bulunmalarına rağmen, elektrokimyasal özellikleri arasında oldukça büyük farklılıklar vardır ve ayrıca Au üzerindeki Te'ün dönüşümlü voltametri ortamının pH'sından oldukça fazla etkilenmektedir (Lay and Stickney 2004). Bizde bu özellikten yararlanarak PbTe'ün elektrokimyasal depozisyonunda birbirlerinden oldukça uzak potansiyel bölgelerinde depozit edilen Pb ve Te elementlerinin UPD potansiyellerinin yaklaşmasını sağlamak için pH'sı 9 olan çözeltileri kullandık. Buna benzer bir yaklaşımla PbSe'ün elektrokimyasal olarak depozisyonu içinde, pH'sı 5 olan çözeltilerden faydalanıldı.

Elektrokimyasal olarak PbS'ün depozisyonu esnasında kimyasal olarak PbS oluşumunun önüne geçmek için kurşun iyonları EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ile kompleksleştirildi. Ayrıca, hem PbSe hem de PbTe depozisyon çözeltilerinin her ikisinde de ortamın pH'sının yüksek olması nedeniyle metalin hidroksiti şeklinde ($Pb(OH)_2$) çökmemesi için kompleksleştirici reaktif olarak yine EDTA kullanıldı. Daha az soy metal olan kurşunun aşırısı çözeltide bulunduğu zaman, daha fazla soy element olan tellürün (veya selenyumun) depozisyonuna daima kurşunun ko-depozisyonu eşlik eder ve böylece film stokiometrisinin atomik seviye kontrolü sağlanmış olur. Bu amaçla kurşun konsantrasyonu tellürden 300 ve selenyum konsantrasyonundan da 320 kat fazla alındı. Depozit edilen filmlerin yapı, bileşim ve morfolojisini aydınlatmak için,

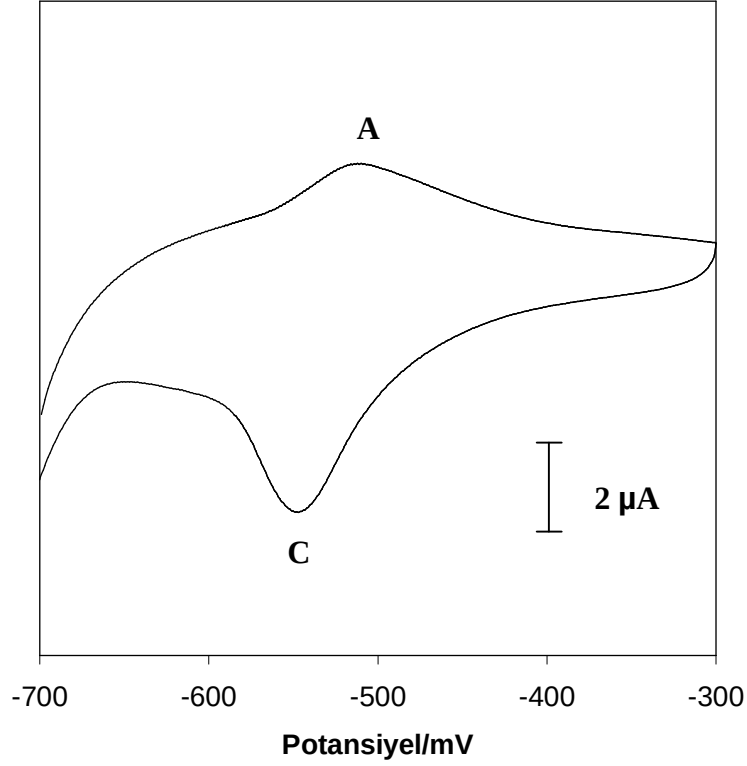
örnekler X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterize edildi. Yansıma-soğurma-FTIR ölçümleri elektrokimyasal olarak depozit edilen kurşun kalkojenit ince filmlerinin optiksel ve elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla kullanıldı.

4.2. PbS İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.2.1. Dönüşümlü Voltametri ile PbS Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi

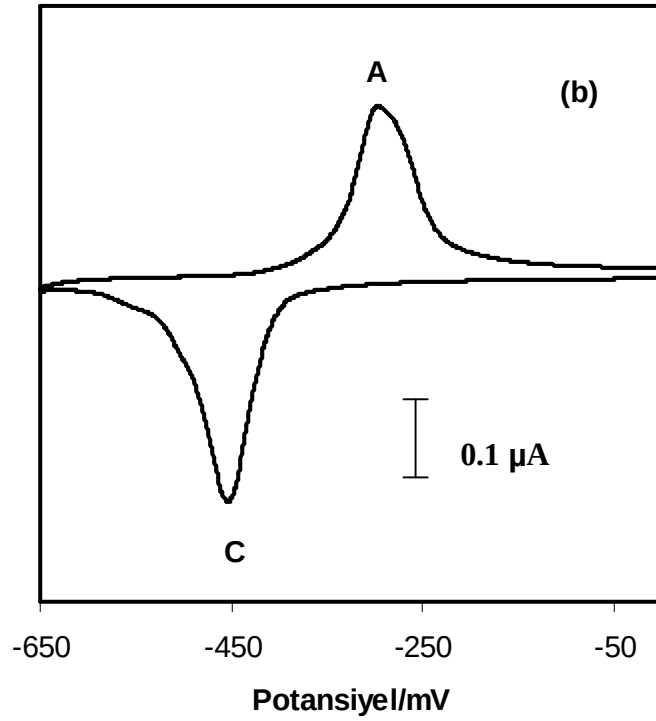
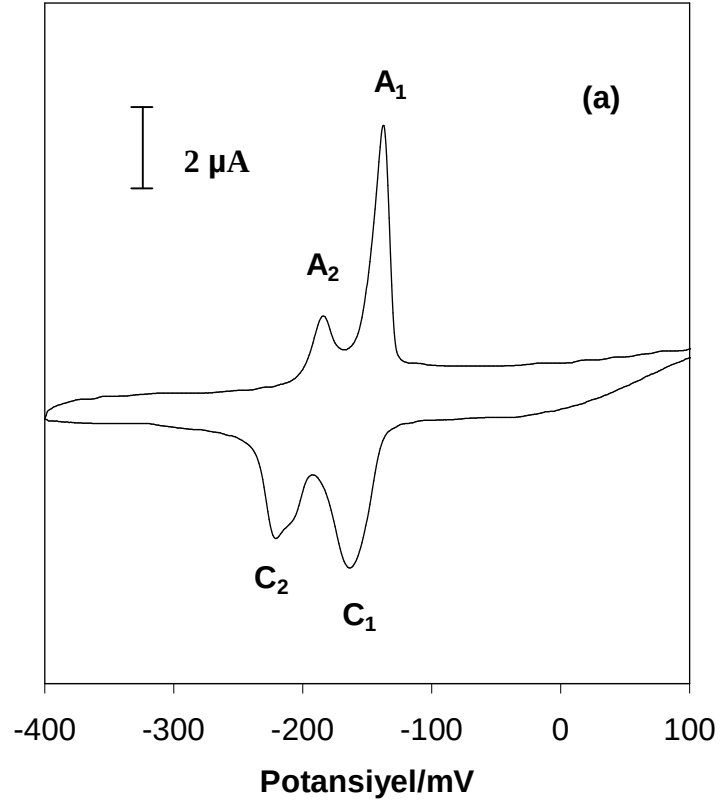
pH'sı 4 olan 2 mM Na₂S ve 0,1 M EDTA içeren çözeltinin tek kristal forma sahip Au(111) elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Potansiyel -700 mV ile -300 mV arasında, başka bir deyişle sülfürün UPD bölgesinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü olarak tarandığında; geniş bir anodik (A) pik ve keskin bir katodik (C) pik oluşur. -520 mV'daki A anodik piki, potansiyel altı depozisyon bölgesinde sülfürün düzenli tek bir atomik tabakasının depozisyonuna; -550 mV'da meydana gelen C katodik piki ise depozit olan tek bir atomik tabaka sülfürün sıyrılmasına karşılık gelmektedir.

Au(111) elektrot üzerinde birden fazla düzensiz sülfür tabakasının oluştuğu yığın depozisyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde gözlenen bu pikler daha önceden yapılan çalışmalara (Alanyalioglu *et al.* 2001) oldukça benzerlik göstermektedir. Tek kristal forma sahip Au(111) substratı üzerindeki sülfürün potansiyel altı depozisyon bölgesinde gözlenen bu depozisyon ve desorpsiyon piklerinin integrasyonu ve kronokulometri ile belirlenen kulombik yükü yaklaşık $148 \pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$ 'dir. Bu yük yoğunluğu da, Weaver ve grubu tarafından STM ile gösterilen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-S/Au(111) yapısına uygunluk gösterir ve yaklaşık olarak 0,33'lük bir yüzey kaplamasına karşılık gelir (Gao *et al.* 1992).



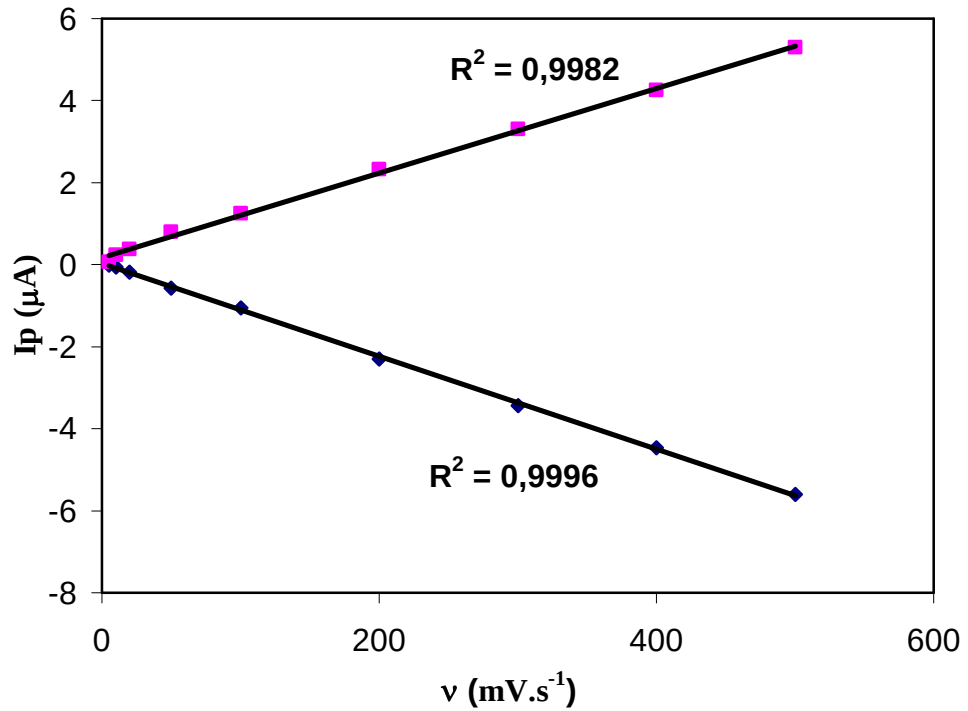
Şekil 4.1. 0,002 M Na₂S, 0,1 M EDTA ve 0,1 M asetat tamponu ihtiva eden çözeltide (pH:4,0) Au(111) elektrotun 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.

Kurşunun potansiyel altı depozisyonu, 0,05 M Pb⁺² iyonu içeren çözeltelerde (0,1 M EDTA ihtiva eden ve etmeyen) Au(111) elektrot üzerinde incelendi. Şekil 4.2.a, pH'sı 4 olan 0,05 M Pb(CH₃COO)₂ ve 0,1 M asetat tamponu içeren çözeltide kurşunun UPD bölgesinde (100 mV ve -400 mV arasındaki potansiyel bölgesi) 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. Bu tarama esnasında yaklaşık olarak -170 mV ve -220 mV'da meydana gelen katodik C1 ve C2 pikleri Pb'un düzenli tek bir atomik tabakasının depozisyonuna karşılık gelirken, tarama yönü ters çevrildiğinde -135 mV ve -180 mV'ta gözlenen anodik A1 ve A2 pikleri de oluşan bu tek tabakanın sıyrılmasını göstermektedir. EDTA içermeyen sulu çözeltide Pb'un UPD'si için elde edilen bu voltamogram, sülfürde olduğu gibi daha önceden yayınlanan literatürdeki verilerle oldukça benzerlik göstermektedir (Alvarez-Rizatti and Juttner 1983).



Şekil 4.2.(a) 0,05 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M asetat tamponu; **(b)** 0,05 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,1 M EDTA ve 0,1 M asetat tamponu (pH:4) ihtiva eden çözeltide Au(111) elektrotun 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.

Pb^{+2} iyonlarının bulunduğu ortama kompleksleştirici madde olarak EDTA ilave edildiğinde Au(111) elektrot üzerinde yapılan dönüşümlü voltametri deneyleri, EDTA ihtiva etmeyen ortamdaki çalışmalardan farklı olarak Pb atomik tabakasının depozisyonuna ve sıyrılmasına uygunluk gösteren sadece tek bir redoks çiftinin oluştuğunu gösterdi. Kurşunun UPD bölgesinde elde edilen bu voltamogram, negatif potansiyellere kayan -450 mV'da bir katodik adsorpsiyon piki (C) ve -290 mV'da bir anodik desorpsiyon piki (A) içermektedir (Şekil 4.2.b). Elde edilen bu piklerin UPD özelliği gösterip göstermediğini incelemek amacıyla çeşitli denemeler yapıldı. Bu denemelerin sonucunda, sabit potansiyelde kurşunun depozisyonuna ait yükün farklı depozisyon zamanları için değişmemesi ve pik yüksekliklerinin $PbEDTA^{-2}$ konsantrasyonundan bağımsız olması elde edilen bu piklerin Pb'un UPD pikleri olduğunu gösterir. Ayrıca UPD bölgesindeki bu piklerin her birinin tarama hızı bağımlılığı incelendiğinde, dönüşümlü voltametri deneyleri hem katodik (C) hem de anodik (A) pik akımlarının tarama hızı ile lineer olduğunu göstermektedir (Şekil 4.3).

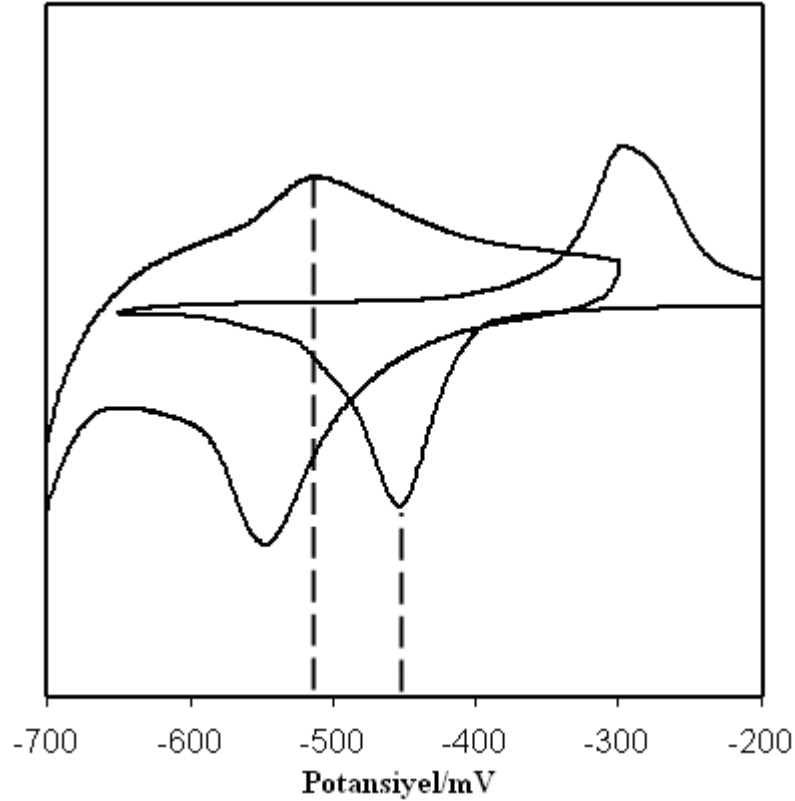


Şekil 4.3. 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) elektrot üzerinde Pb'nun anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızı bağımlılığı.

Bu durum A ve C piklerinin difüzyondan bağımsız adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri olduğunun bir göstergesidir. Aynı zamanda sıyrılma piki A'nın yük integrasyonunda, $2e^-$ transferine karşılık gelen tek tabaka kurşun adsorpsiyonu için belirlenen $255 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük değerini verir (Hamelin 1984). EDTA içermeyen Pb UPD sistemi ile karşılaştırıldığında, katodik ve anodik pik potansiyellerinin daha negatif potansiyellere doğru kaydığı görülür. Benzer bir kayma, SAM'in (self assembled monolayer) bloke edici özelliğinden dolayı, alkane tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları ile kaplı Au(111) elektrot üzerindeki Pb depozisyonu (Oyamatsu *et al.* 1999) ve anyonların spesifik adsorpsiyonundan dolayı Au(111) elektrot üzerinde Zn depozisyonu (Takahashi *et al.* 2002) içinde gözlenmiştir. Yine EDTA'sız ortama göre depozisyon ve desorpsiyon pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) 160 mV'dan büyük olması hızlı bir elektron transfer prosesine eşlik eden kinetik olarak yavaş kimyasal bir basamağın (redüksiyon esnasında PbEDTA kompleks iyonlarının ayrışması) özelliği şeklinde açıklanabilir. Ortama EDTA'nın ilave edilmesi, kurşun iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturması nedeniyle bu iyonların Au(111) yüzeyine depozisyonuna engel olur. Bu durum kurşun iyonlarının depozisyonu esnasında daha fazla enerji gerektirerek hem katodik pik potansiyelinin negatife doğru kaymasına hem de depozisyon pik akımının azalmasına neden olmaktadır (Oliveria *et al.* 2005).

Şekil 4.4, tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde sülfür ve kurşunun EDTA ihtiva eden ayrı ayrı çözeltilerinden alınan UPD bölgelerine ait voltamogramlarının aynı potansiyel ekseninde gösterimidir. Bu voltamogramlar dikkate alınarak her iki elementin de birlikte UPD depozisyonun gerçekleştirilebileceği ortak bir potansiyel değeri belirlenmeye çalışıldı. Eğer elektrot potansiyeli Pb'un redüktif UPD dalgası ve S'ün oksidatif UPD dalgasının arasındaki bir potansiyel değerinde sabit tutulursa, Pb ve S'ün Au(111) elektrot üzerinde birlikte ve atomik seviyede kontrollü olarak depozit olacağı düşünüldü. Çünkü birlikte depozisyonun gerçekleşeceği bu ara potansiyel değeri ne Pb üstüne Pb atomlarının nede S üstüne S atomlarının depozisyonu için yeterli bir değer değildir. Başka bir deyişle, Şekil 4.4'de gösterilen kesikli çizgiler arasındaki potansiyel bölgesi Pb ve S'ün her ikisinin de atomik tabakalarının depozisyonu için yeterli bir aralıktır. Bu potansiyel bölgesi temel alınarak daha negatif potansiyellere yani kesikli çizgilerle gösterilen bölgenin sol tarafına doğru gidildiğinde depozit edilen

filmlerin kurşun yönünden, daha pozitif gidildiğinde ise oluşan filmlerin sülfürce zengin olması beklenir. Çünkü seçilen aralığa göre daha pozitif ve negatif olan bu potansiyel değerlerinde Pb ve S'ün birden fazla düzensiz tabakasının oluştuğu yığın depozisyon söz konusudur.



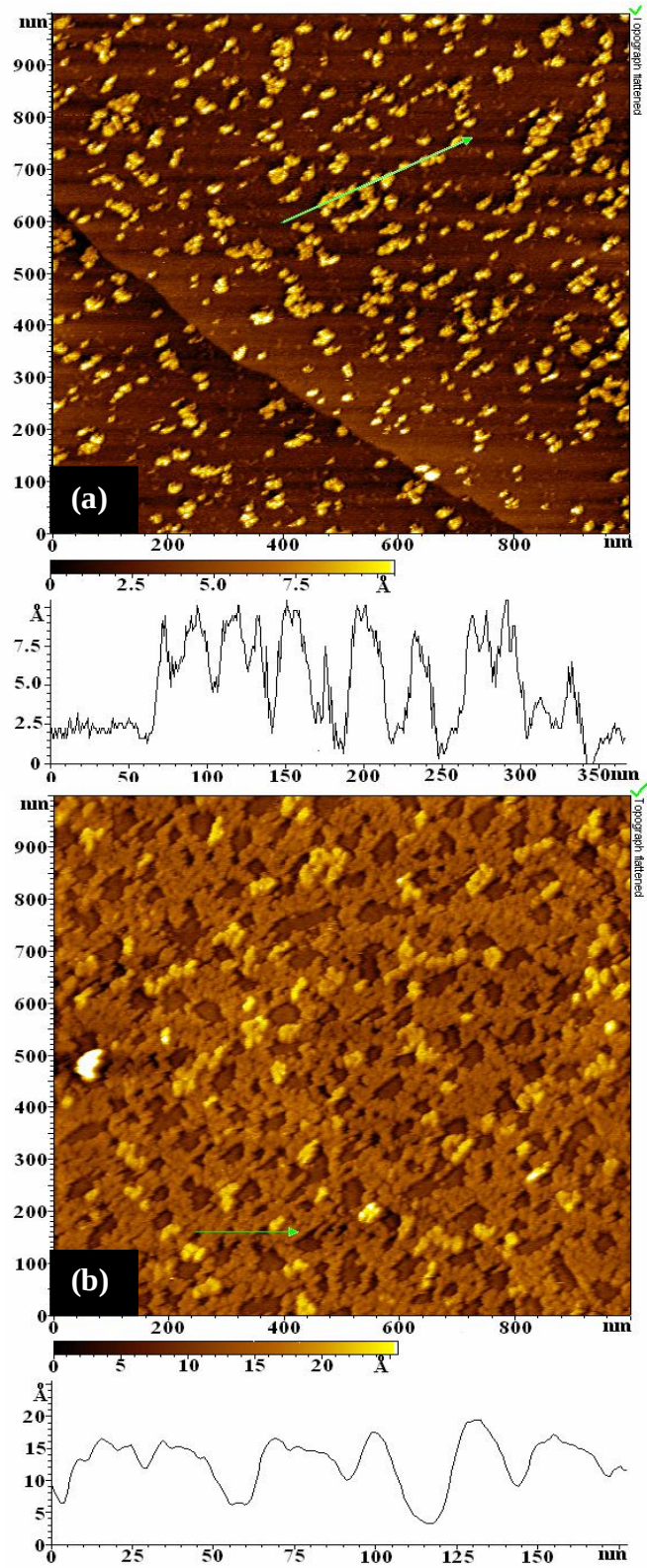
Şekil 4.4. 0,002 M Na₂S, 0,1 M EDTA ve 0,1 M asetat tamponu ihtiva eden çözeltide (pH:4) alınan dönüşümlü voltamogram ile 0,05 M Pb(CH₃COO)₂, 0,1 M EDTA ve 0,1 M asetat tamponu ihtiva eden çözeltide (pH:4) alınan dönüşümlü voltamogramın aynı potansiyel ekseninde gösterimi.

Buna göre, 100 mM EDTA, 50 mM Pb⁺² ve 2 mM S⁻² iyonlarını içeren çözeltide (pH:4) altın çalışma elektrotunun potansiyeli -450 mV ile -530 mV arasındaki herhangi bir potansiyelde sabit tutulursa PbS filminin atomik seviyede iyi düzenlenmiş tabakalar şeklinde büyüyeceği ileri sürülebilir. Kısacası seçilen bu potansiyel bölgesi her iki elementinde yığın depozisyonu için yeterli değildir. Bu nedenle Au(111) elektrot üzerindeki tüm PbS elektrodpozisyon çalışmalarında elektrodpozisyon potansiyeli olarak -480 mV değeri uygulandı. Özet olarak, kurşun iyonlarının EDTA ile

kompleksleştirilmesi vasıtasıyla film büyümesine kimyasal olarak katkıda bulunan PbS parçacıklarının oluşumunun engellendiği bu metot ile farklı depozisyon zamanları kullanılarak değişik kalınlıklara sahip PbS ince filmleri Au(111) substrat üzerinde sentezlendi.

4.2.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen PbS Filmlerinin STM ve AFM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

2 mM Na₂S, 50 mM Pb(CH₃COO)₂ ve 100 mM EDTA ihtiva eden çözeltiden (pH:4) -480 mV'da potansiyel kontrollü elektroliz yöntemiyle değişik zamanlarda Au(111) substrat üzerinde depozit edilen PbS filmlerinin yüzey morfolojisi taramalı prob mikroskopi (SPM) teknikleri kullanılarak incelendi. Kısa süreli elektrodpozisyonlar taramalı tünelleme mikroskobu (STM), daha uzun süreli depozisyonlar ise kontak mod atomik kuvvet mikroskobuyla (AFM) karakterize edildi. Aynı çözeltiden tek kristal forma sahip Au(111) elektrot üzerinde depozit edilen PbS'ün çekirdeklenme ve büyümesinin ilk aşamaları Şekil 4.5'de (1 µm x 1 µm) boyutlarına sahip iki STM görüntüsü ile verilmiştir. 30 saniyelik elektrokimyasal depozisyon için elde edilen STM görüntüsü, yaklaşık olarak aynı boyutlara sahip PbS nano parçacıklarının Au(111) yüzeyinin atomik olarak düz bölgelerinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.5.a). Çok kısa süreli bir elektroliz için gözlenen bu sonuç aynı zamanda altın substrat üzerinde PbS nano parçacıklarının kimyasal olarak adsorplanan doygun tek bir tabakasından ziyade birbirlerinden ayrı kristal çekirdekleri şeklinde depozit olduğunda bir delilidir. Au(111) yüzeyine has olan atomik basamakların da açık bir şekilde görülebildiği bu topografik görüntü için çizilen yanal kesit profili (tipin dik z pozisyonu ile belirlenen) nano parçacıklarının 25 ± 5 nm boyutlarına ve yaklaşık 10 Å kalınlığa sahip olduğunu göstermektedir.



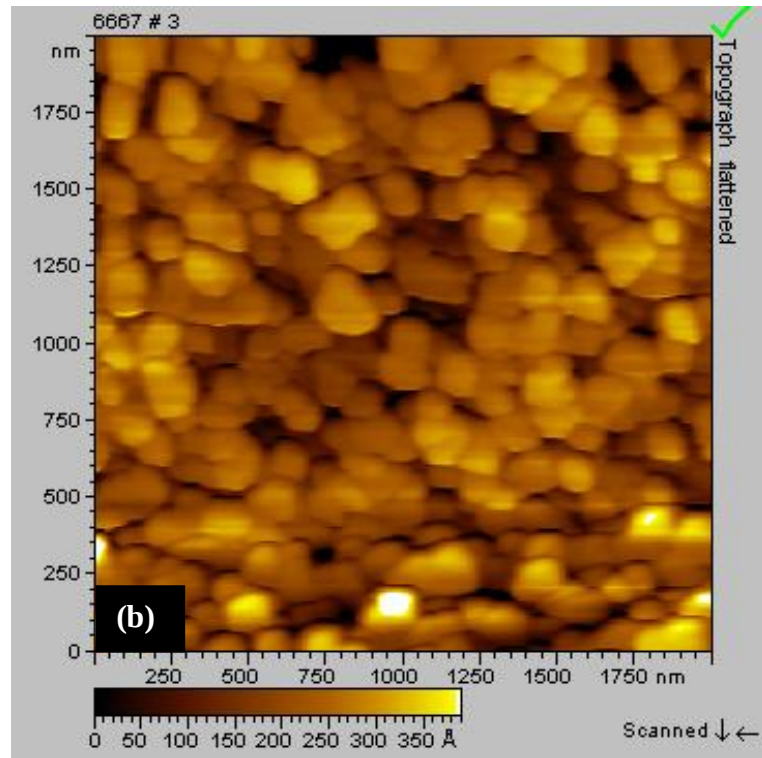
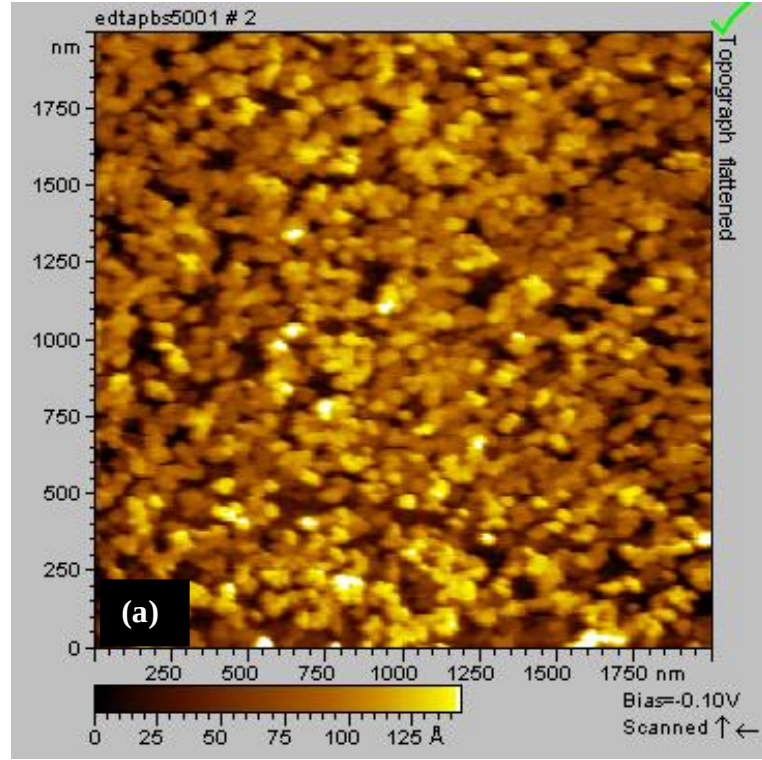
Şekil 4.5. Kurşun, sülfür ve EDTA içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, -480 mV'ta **(a)** 30 saniye **(b)** 1 dakika boyunca depozit edilen PbS nanoparçacıklarının (1000 nm x1000 nm)'lik alanda alınan STM görüntüleri.

1 dakikalık elektroliz için elde edilen Şekil 4.5.b'deki görüntüde, artan depozisyon süresiyle birlikte çekirdekleşmenin de düzenli bir şekilde artarak yüzeyi kapladığı görülmektedir. İlk tabakanın yaklaşık olarak 1 dakikalık bir sürede tamamlandığı bu görüntüden, devam eden büyümenin yanal büyüme şeklinde geliştiği anlaşılmaktadır.

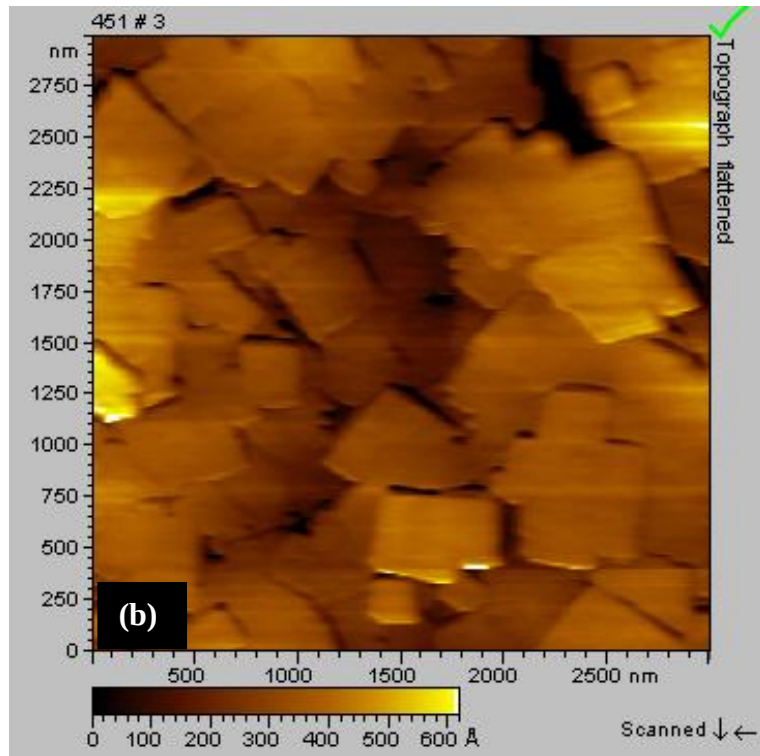
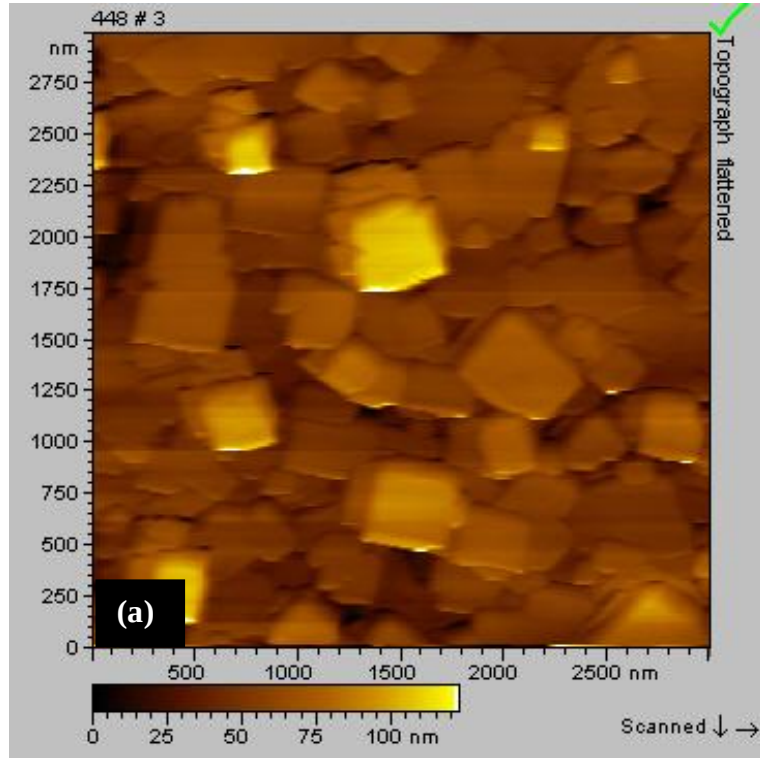
Şekil 4.5.b'deki depozite ait yükseklik profili, aynı zamanda ~ 10 Å'luk sabit bir kalınlığa sahip PbS nano parçacıklarının atomik seviyedeki bir kontrol ile iki boyutlu çekirdekleşme ve büyümesini ifade etmektedir. Çünkü devam eden depozisyon zamanlarında PbS çekirdekleri birbiri üzerinde değil, aksine substrat yüzeyinde homojen olarak depozit olmaktadır.

Aynı şartlar altında; depozisyon potansiyeli ve kurşun-sülfür konsantrasyonu değiştirilmeksizin daha uzun sürelerde depozit edilen (5 dakika ve üzeri) PbS ince filmlerinin yüzey morfolojisi AFM tekniği kullanılarak karakterize edildi. Toplam elektroliz süresi 5 dakikaya ulaştığında, PbS parçacıklarının 50 nm'ye ulaşan tanecik boyutlarına paralel olarak yüzey konsantrasyonlarının da artmasıyla birlikte substrat yüzeyinin tamamen kaplandığı gözlenmektedir (Şekil 4.6.a). Devam eden depozisyon zamanlarında da bu durumun geçerli olduğu ve iki boyutlu PbS filmi üzerinde 3-boyutlu nanoparçacıklarının oluşumu göze çarpmaktadır.

Şekil 4.6.b'de 10 dakikalık depozisyon sonucu elde edilen PbS ince filmlerinin ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)'lik alanda alınan AFM görüntüsü verilmektedir. Elektrodepozisyon süresi 10 dakikaya ulaştığında kaplanmış substrat üzerinde büyüyen ve şekilleri belirginleşmeye başlayan PbS nano parçacıklarının ortalama boyutlarının arttığı ve 100 nm'lik boyutlara ulaştığı gözlemlendi. Kısacası, Şekil 4.6.a ve b'de verilen görüntülerden anlaşıldığı gibi kristallerin boyutu depozisyon süresi ile birlikte artmaktadır. Elektrokimyasal depozisyon esnasında devreden geçen yükün, Faraday kanununda kullanılmasıyla hesaplanan kalınlık değerleri de böyle bir sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.6. Kurşun ve sülfür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -480 mV'ta **(a)** 5 dakika **(b)** 10 dakika boyunca depozit edilen PbS'ün (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.

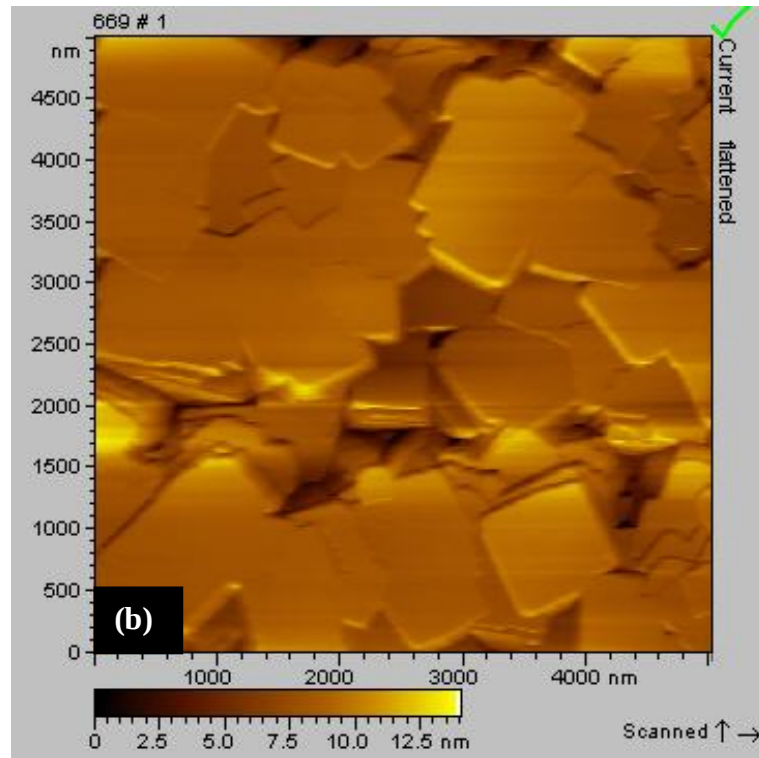
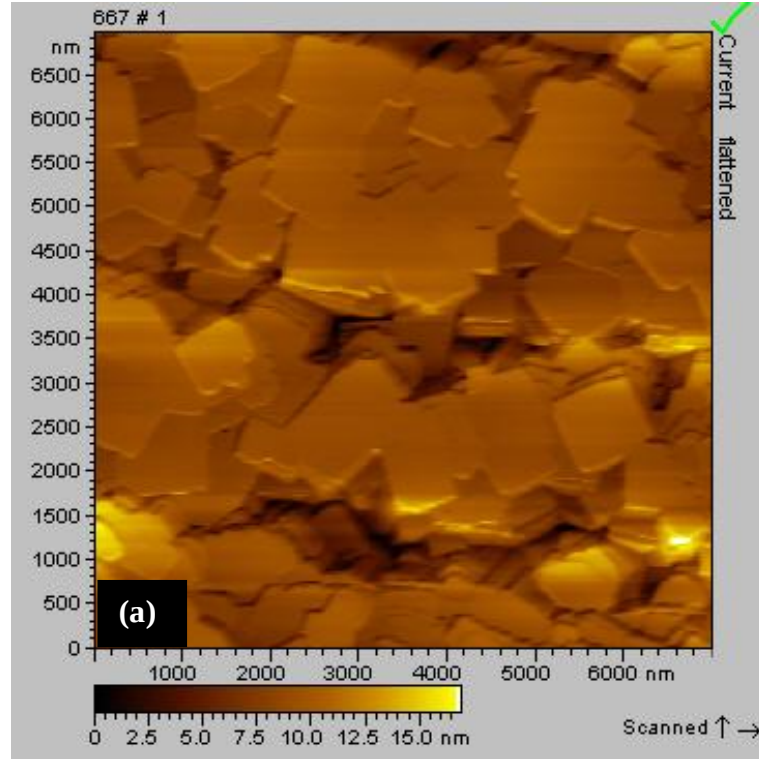


Şekil 4.7. Kurşun ve sülfür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -480 mV'ta (a) 15 (b) 20 dakika boyunca depozit edilen PbS'ün (3000 nm x 3000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.

2 mM sülfür, 0,05 M kurşun ve 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltiden 15 dakika boyunca -480 mV'da depozit edilen PbS ince filmlerinin yüzey morfolojisine ait AFM görüntüleri Şekil 4.7.a'da verilmiştir. Bu görüntüler, depozit edilen PbS parçacıklarının 250 nm'lik boyutlara ulaşarak altın elektrot üzerinde daha düzenli bir yapı oluşturduklarını ve PbS'ün kübik yapıya sahip bir kristal formda geliştiğini ifade etmektedir. Kısacası, atomik boyutta kusursuz olan eliptik Au(111) substrat üzerinde PbS kübik karakterinin artan zamana paralel olarak kristallerin morfolojilerine yansıdığı görülmektedir.

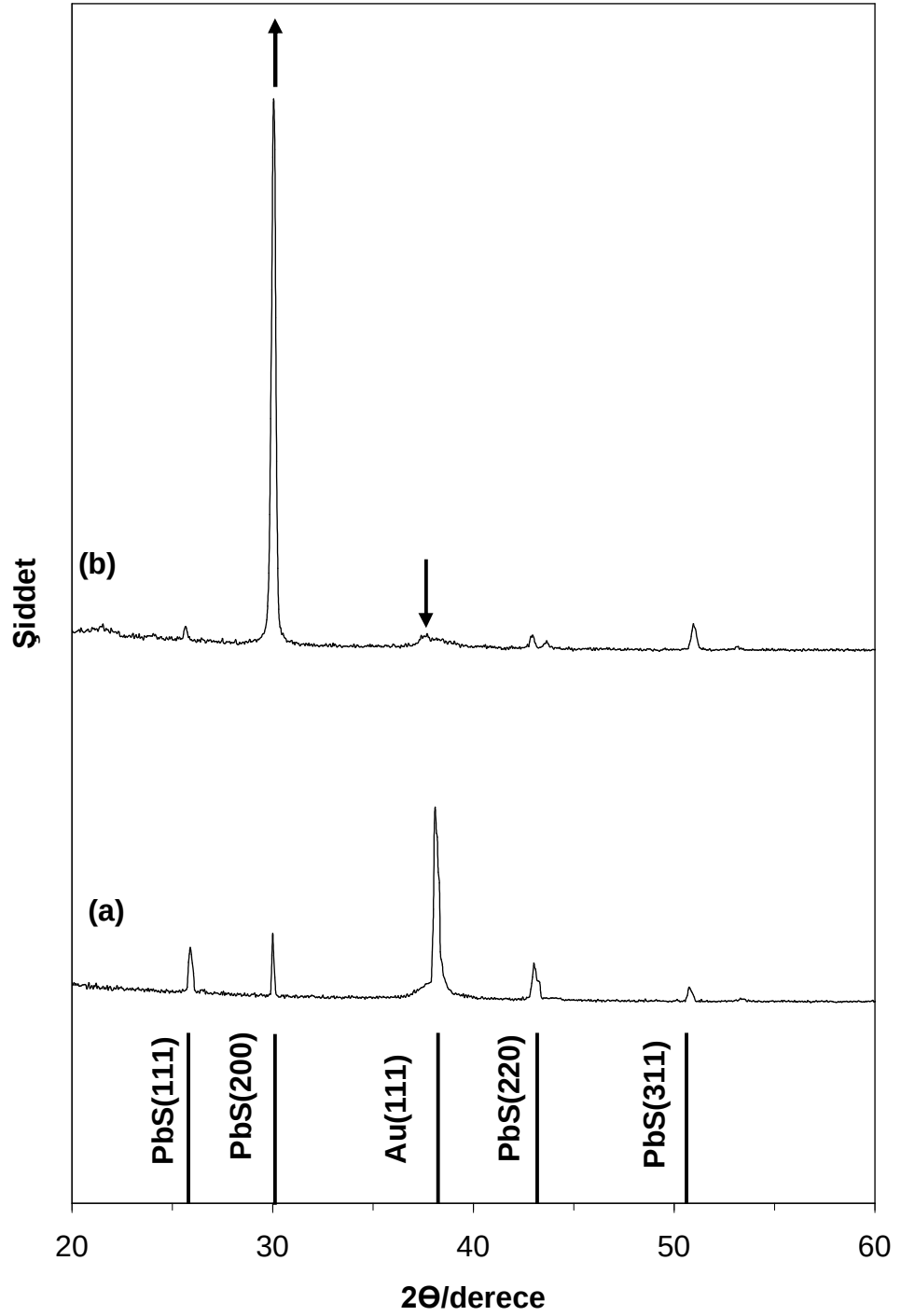
(3 μm x 3 μm) boyutlarında alınan Şekil 4.7 görüntülerinden b'de verilen morfoloji 20 dakikalık bir süre ile elektrokimyasal olarak depozit edilen PbS ince filmlerine aittir. Tek kristal forma sahip substrat üzerindeki bu topografik görüntünden, depozisyon süresi arttıkça filmin yapısındaki kübik kristallerin 500 nm civarındaki boyutlarıyla daha da büyüdüğü anlaşılmaktadır.

Şekil 4.8'de Au(111) elektrot üzerinde kurşun ve sülfür türlerini ihtiva eden çözeltide 30 dakika boyunca -480 mV'ta depozit edilen PbS'ün (7 μm x 7 μm) ve (5 μm x 5 μm) boyutlarında alınan AFM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen bu görüntüler dikkate alındığında depozit edilen PbS ince filminin, kübik yapıya sahip (200) tek kristalinin karakteristik özelliği olan kare teraslardan oluştuğu görülür. Birbirlerini 45°'lik açılarla kesen bu kübik kristaller, aynı zamanda daha önceden çalışılan hiçbir elektrokimyasal metotla ulaşılamayan ortalama 1000 nm'lik boyutlara sahiptir. Kulometrik ölçümler ile desteklenen bu topografik görüntüler, elektrokimyasal olarak depozit edilen PbS ince filmlerinin kristal boyutu ve kalınlığının, depozisyon süresinin artışıyla üç boyutlu (3D) olarak arttığını ifade etmektedir. Kısacası bu durum, geliştirdiğimiz bu teknik sayesinde oldukça yüksek kristal yapısına sahip PbS ince filmlerinin başarıyla elde edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.8. Potansiyel kontrollü olarak -480 mV'da 30 dakika boyunca tek kristal forma sahip Au(111) üzerinde depozit edilen PbS kristallerinin (a) ($7\text{ }\mu\text{m} \times 7\text{ }\mu\text{m}$) (b) ($5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$)'lık boyuta sahip AFM görüntüleri.

4.2.3. PbS'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi



Şekil 4.9. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde **(a)** 15 dakika **(b)** 30 dakika boyunca elektrodpozit edilen PbS ince filmlerinin X-ışınları kırınımaları. Radyasyon kaynağı: Cu-K α .

AFM çalışmalarından elde edilen kübik kristal yapılarının daha iyi anlaşılması amacıyla kurşun sülfür filmlerinin kristalografik özellikleri X-ışınları kırınımı ile aydınlatıldı. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde kurşun, sülfür ve EDTA içeren çözeltiden sabit bir potansiyelde (-480 mV), zamana bağlı olarak büyütülen farklı kalınlıklardaki PbS filmlerine ait X-ışınları kırınım spektrumları Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Karşılaştırma için PbS ve Au'a ait standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) XRD dosyalarından (JCPDS-ICDD card 05-0592) ve (JCPDS-ICDD card 04-0784) kırınım piklerinin ilgili değerleri aynı şeklin alt kısmında verilmiştir.

Şekil 4.9.a, 2 mM sülfür, 0,05 M kurşun ve 0,1 M EDTA ihtiva eden çözeltiden -480 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yöntemiyle 15 dakika süre ile Au(111) substrat üzerinde depozit edilen PbS'e ait XRD spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum, PbS'ün (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanan $2\theta=25,9^\circ$, $30,1^\circ$, $43,1^\circ$ ve $50,9^\circ$ 'de güçlü kırınım pikleri ve çalışmamızda substrat olarak kullandığımız tek kristal forma sahip altının (111) düzlemine ait $2\theta=38,2^\circ$ 'de güçlü bir kırınım piki içermektedir. Elektroliz süresi 30 dakikaya ulaştığı zaman PbS'ün (111), (220) ve (311) ve Au'ın (111) yönelimlerine ait kırınım piklerinin şiddetinin azaldığı ve sonuçta kaybolduğu buna karşın PbS'ün (200) yöneliminden kaynaklanan kırınım pikinin şiddetinin artarak tek pik haline geldiği gözlenmektedir (Şekil 4.9.b). Bu durum açık bir şekilde, PbS filmindeki kristallerin $2\theta=30,1^\circ$ 'de gözlenen tek bir (200) yöneliminde büyümeyi tercih ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu X-ışınları kırınım spektrumunun PbO, Pb ve S gibi diğer fazlardan kaynaklanan herhangi bir pik içermemesi aynı çözeltiden depozisyon (kodepozisyon) metodu ile büyütülen kübik PbS kristallerinin yüksek saflığa sahip olduğunun bir ispatı olarak kabul edilebilir.

Au(111) elektrot üzerinde -480 mV'da 15 ve 30 dakika süre ile depozit edilen PbS filmlerine ait XRD spektrumlarından, (200) düzleminin yarı pik yükseklik genişliklerinin (FWHM) sırasıyla $0,38^\circ$ ve $0,23^\circ$ değerlerine sahip olduğu belirlendi. Kristal büyüklüğünün, yarı pik yükseklik genişliğiyle ters orantılı olduğu göz önüne alındığında bu değerlerin (küçük kristaller için büyük FWHM, büyük kristaller için

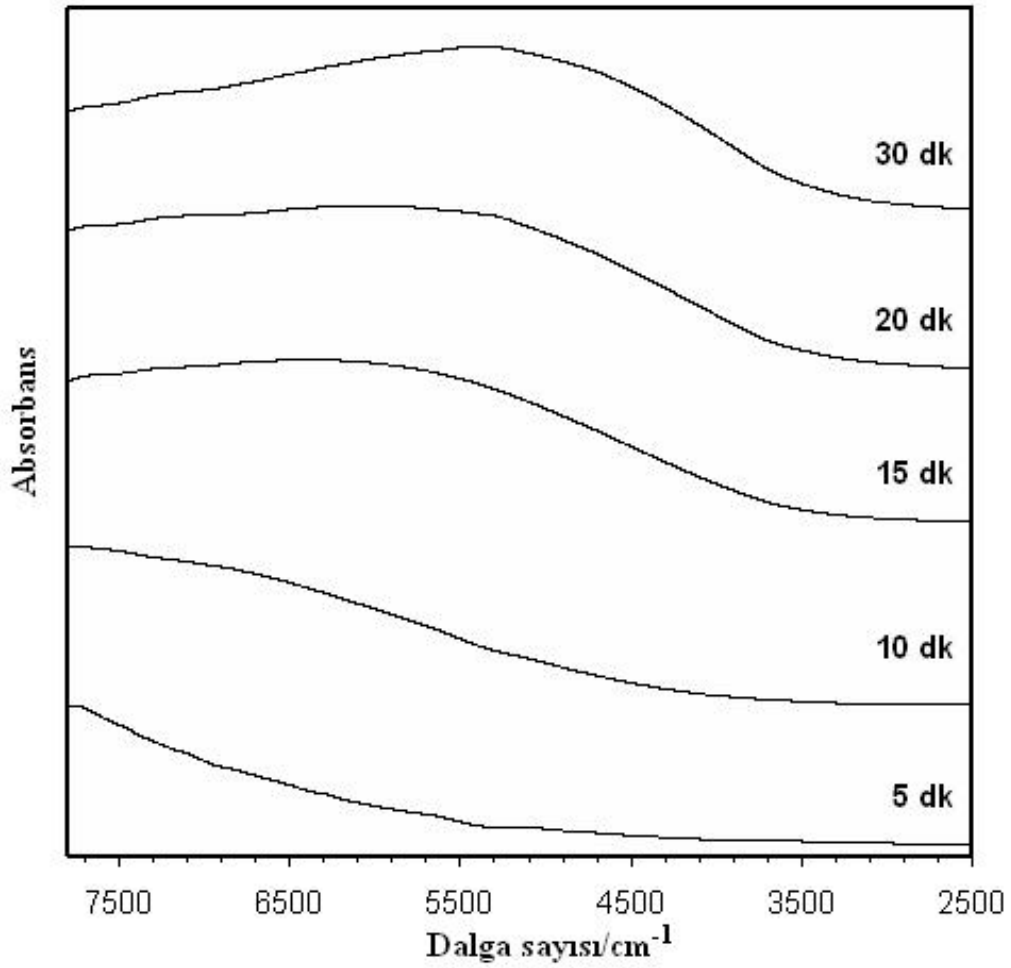
daha küçük FWHM), aynı süreler için elde edilen AFM sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Atomik seviyede kusursuz eliptik Au(111) elektrot üzerinde, UPD temeline dayanan bu yeni kodepozisyon tekniği ile sentezlenen PbS ince filmlerinin kullanılan substrattan dolayı (111) yöneliminde bir büyümeyi takip edeceği düşünülebilir. Daha önceden Switzer ve grubu tarafından tek kristal forma sahip Au üzerinde Cu₂O ince filmlerinin büyüme yöneliminin, çözeltinin pH'sı ve aşırı potansiyelin kontrol edilmesiyle değiştirilebileceği gösterildi (Switzer *et al.* 2002). Bu çalışmada bakır oksit ince filmleri, pH 9'da Au(111) elektrot üzerinde (111) ve pH 12'de Au(100) elektrot üzerinde (100) yöneliminde büyümeye başka bir değişle termodinamik olarak kontrol edilen bir düzenlenmeye zorlandı. Ancak, belirli bir kritik kalınlıktan sonra elektrokimyasal olarak depozit edilen epitaksiyel Cu₂O filmlerinin Au(111) yüzeyinde kinetik olarak tercih edilen (100) yönelimine ve Au(100) yüzeyinde ise (110) yönelimine doğru bir değişim gösterdiği belirlendi.

AFM ve XRD spektroskopisinden elde edilen bu sonuçlar, çalışma grubumuz tarafından geliştirilen bu yeni metotla, basitçe depozisyon sürelerini değiştirerek Au(111) elektrot üzerinde farklı kristal boyutlarına sahip PbS depozitlerinin kinetik olarak tercih edilen bir düzenlenmede büyütülebileceğini göstermektedir.

4.2.4. PbS'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Tarafımızdan geliştirilen bu yeni elektrokimyasal yöntemle sentezlenen bileşik yarıiletken PbS ince filmlerinin optiksel özelliklerini analiz etmek için refleksiyon-absorpsiyon FTIR ölçümlerinden yararlanıldı. PbS'ün absorbands ölçümleri için pH'sı 4 olan ve 2 mM sülfür, 0,05 M kurşun ve 0,1 M EDTA içeren çözeltiden Au elektrotlar üzerinde -480 mV'ta elektrokimyasal olarak depozisyon yapıldı. Farklı sürelerde elde edilen depozitler için 7800-2500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10. Farklı depozisyon zamanlarında Au substratlar üzerinde depozit edilen PbS filmlerinin refleksiyon-absorbsiyon FTIR spektrumları (RA-FTIRS). Karşılaştırma amacıyla absorbans spektrumları yeniden ölçeklendirilmiştir.

Burada karşılaştırma amacıyla absorbans maksimumları nisbi olarak yeniden ölçeklendirilmiştir. 5 ile 30 dakika arasındaki sürelerde büyütülen PbS filmlerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon ölçümleri, ince filmlerde kuantum hapsolmadan kaynaklandığına inanılan, temel soğurma kıyılarında (absorpsiyon piklerinin başladığı dalga sayısı değerleri) çok güçlü bir kırmızıya kayma göstermektedir. 5, 10, 15, 20 ve 30 dakikalık sürelerde depozit edilen ince filmler için ölçülen soğurma kıyılarının karşılık geldiği dalga sayıları sırasıyla 7012, 5560, 4510, 4270 ve 3300 cm^{-1} 'dir. Film kalınlığının artışıyla birlikte soğurma kıyılarının 7012 cm^{-1} (5 dakika)'den, yığın materyallerin karakteristik değeri olan 3300 cm^{-1} (30 dakika)'e doğru kaymaktadır. Kısacası, tanecik boyutunun artışına paralel olarak hem absorpsiyon maksimumlarında

ve hem de soğurma kıyılarında yüksek enerjili bölgeden (maviden) daha düşük enerjili bölgeye (kırmızıya) doğru bir kayma gözlenmektedir.

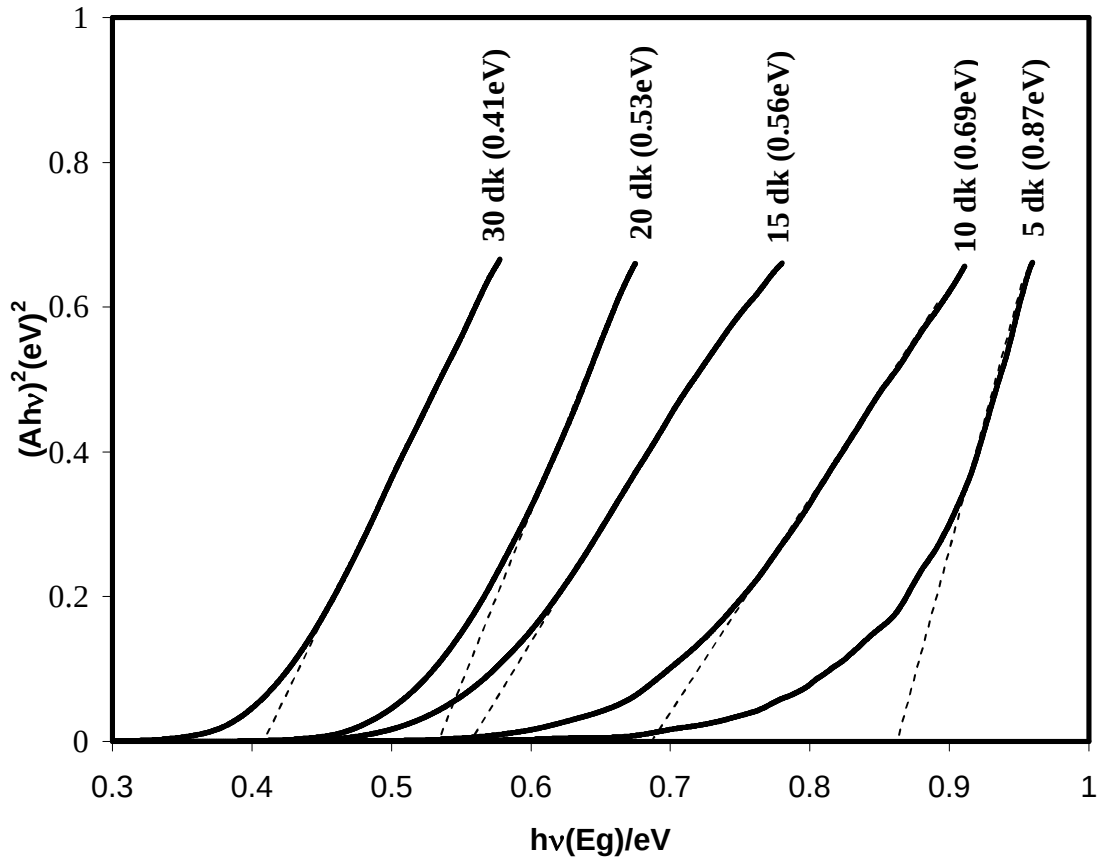
Genel olarak bir filmin optiksel band aralığı enerjisini hesaplamak için Tauc eşitliği kullanılmaktadır (Tauc 1974). Geçiş ihtimalinin absorpsiyon bandının yakınında sabit olduğu varsayımı kullanılarak türetilen bu eşitlikte izinli geçiş için absorpsiyon katsayısı, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak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

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

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

Yukarıdaki (4.1) eşitliği kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye (enerjiye) karşı grafik edilmesiyle absorpsiyon bandlarının enerjisi eV cinsinden belirlendi (Şekil 4.11). Depozit edilen PbS ince filmlerinin band aralığı enerji değerleri 5, 10, 15, 20, ve 30 dakika için sırasıyla 0,87, 0,69, 0,56, 0,53 ve 0,41 eV olarak bulundu. Burada depozisyon süresi 5 dakikadan 30 dakikaya doğru değiştirildiğinde temel soğurma kıyılarının dalga sayısının yaklaşık olarak 3700 cm^{-1} band aralığı enerjisinin ise 0,46 eV'luk bir kayma gösterdiği açık olarak görülmektedir. Ayrıca 30 dakika süre ile elektrokimyasal olarak depozit edilen filmlerin band aralığı enerjisi (0,41 eV), daha önceden literatürde yayınlanan yığın PbS'ün band aralığı enerjisi değerine oldukça uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir (Torimoto *et al.* 2002).

Bu sonuçlar materyallerin band aralığı enerjisinin direk olarak film kalınlığı diğer bir değişle depozisyon zamanı ile ilişkili olduğunu açıkça göstermektedir. Sentezlenen filmlerin absorpsiyon spektrumunda meydana gelen belirgin maviye kayma, aşırı ince film kalınlığından kaynaklanan elektron-hol çiftinin kuantum hapsolme etkisi ile açıklanabilir (Henglein 1989, Alivisatos 1996, Zhang 2000).



Şekil 4.11. PbS'ün farklı depozisyon zamanları için $(Ahv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.

Absorpsiyon ve daha büyük kolloidal parçacıklarda gözlenen ışığın saçılması olayı bilinen fizik teorileriyle tarif edilebilir (Yoffe 1993). Buna rağmen, parçacık boyutu azaldıkça absorpsiyon bandında maviye kayma gösteren nanokristal bileşik yarıiletkenlerin optiksel spektrumu klasik teoriyle açıklanamaz. Böyle boyuta bağlı optiksel özellikler, nanoparçacığın boyutu yarıiletkenin bulk eksiton Bohr yarıçapından a_B (eşitlik 4.2) daha küçük olduğu zaman meydana gelen boyut kuantlaşması etkisinin

örnekleridir. Burada $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, ϵ dielektrik sabiti, m_e^* ve m_h^* sırasıyla elektron ve boşluğun etkin kütesidir.

$$a_B = \frac{\hbar^2}{e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (4.2)$$

R yarıçaplı küresel bir kristal için eşitlik 4.3, bir molekülün ve yığın materyalin (l, örgü uzaklığı) arasında kalan bir bölgeyi tarif eder.

$$l \ll R \leq a_B \quad (4.3)$$

Yarıiletkenlerdeki kuantum sınırlandırma etkilerinin kalitatif yönü Efros ve Ekimov (1983), Schmitt ve Rink (1987) ve Brus (1991) tarafından yapılan teorik hesaplamalarla da desteklenir. Schmitt ve Rink'e göre, nanokristalin yarıçapı (R) ilgili yığın materyaldeki Bohr uyarma yarıçapından (a_B) daha küçük olduğu durumlarda kuantum hapsolme etkisi ve buna bağlı olarak da optiksel özelliklerde çok büyük değişiklikler gözlenir. Bir materyalin Bohr uyarma yarıçapı ne kadar büyükse, kuantum sınırlandırılmasının o kadar mümkün olduğu söylenebilir. Örneğin, CdSe için Bohr uyarma yarıçapı 6 nm iken, PbS için bu değer 20 nm, PbSe ve PbTe için ise yaklaşık 46 nm'dir. Bu yüzden, PbS, PbSe ve PbTe gibi kurşun ihtiva eden yarıiletkenler ZnS, CdSe gibi II-VI grubu ve GaAs, InP gibi III-V yarıiletkenlere göre çok daha güçlü kuantum hapsolme etkisi gösterirler (Wise 2000).

Nanoparçacıklar için elektron ve boşluk makro kristal materyalde olduğundan daha yakındır ve elektron ve boşluk arasındaki kulombik etkileşim ihmal edilemez. Çünkü bu yük taşıyıcıları makro moleküllerde olduğundan daha yüksek kinetik enerjiye sahiptirler. Brus, etkin kütle yaklaşımının temelinde eksitonun birinci elektronik geçiş enerjisinin boyuta bağımlı olduğunu, eşitlik 4.4'ü kullanarak CdE (E=S veya Se) nanokristalleri için gösterdi.

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'deki kulomb terimi, daha düşük enerjili birinci uyarılmış elektronik hale R^{-1} doğru kaymasına rağmen, kuantum sınırlama terimi daha yüksek enerjili R^{-2} haline doğru kayma gösterir. Sonuç olarak, birinci uyarılmış geçiş (veya bandgap) enerjisi azalan parçacık yarıçapı ile artar. Azalan parçacık yarıçapı ile absorpsiyon başlangıcında maviye kayma gösteren birçok yarıiletken nanokristaller için bu durum deneysel olarak doğrulanmıştır. Üstelik, nanokristal materyaldeki valans ve iletkenlik bantları ayırık enerji seviyelerinden oluşur ve moleküler ve yığın materyal arasında bir hal olarak düşünülebilir.

1-100 nm aralığındaki yarıçaplara sahip nano parçacıkların sentezi ve incelenmesi, son yıllarda birçok bilim dalındaki araştırmacıların odak noktası oldu. Bu nanopartiküllere yönelik yoğun ilginin olması, bu materyallerin nonlinear optik, lüminesans, elektronik, katalizör, güneş enerji dönüşümü ve optoelektronik alanlarında potansiyel kullanımlarını artıran eşsiz kimyasal ve elektronik özelliklerinden kaynaklanır. Yukarıda da bahsedildiği gibi, bu parçacıkların küçük boyutları uygun makro kristal yığın materyallerde gözlenenlerden daha farklı fiziksel özellikler sergilerler. Parçacık boyutu küçüldükçe, yüzey atomlarının sayısının artması materyalin özelliklerinde önemli bir rol oynayan yüzey özelliklerinin baskın hale gelmesini sağlar. Katının boyutu küçüldükçe band aralığı enerjisinin büyüdüğü gözlenmesi sonucu, yarıiletken nano parçacıkların aynı zamanda yığın materyalinkine kıyasla elektronik özelliklerinin de değişim gösterdiği söylenilebilir. Kısacası bu durum kimyacılar ve materyal bilimcilerine, basitçe materyalin kimyasal bileşimini değiştirmeden parçacık boyutunu ve filmin kalınlığını kontrol ederek elektronik ve kimyasal özelliklerini değiştirebilme gibi eşsiz bir fırsat verir.

Yukarıdaki eşitliklerden hareketle, yarıiletken ince filmlerin ara yüzlerindeki sonsuz potansiyel bariyerleri yani filmin boyutuna bağlı olarak değişen band aralığı değeri ise,

film kalınlığının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki (4.5) eşitliği ile verilir (Weisbuch 1987):

$$E_g^* = E_g + \hbar^2/(8\mu d^2) - E_b \quad (4.5)$$

$$1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^* \quad (4.6)$$

Burada, E_g^* yarıiletken filmin boyutuna bağlı olarak değişen band aralığı, E_g yarıiletkenin yığın (bulk) band aralığı, μ geçiş dipol momentı ve d film kalınlığıdır. E_b 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).

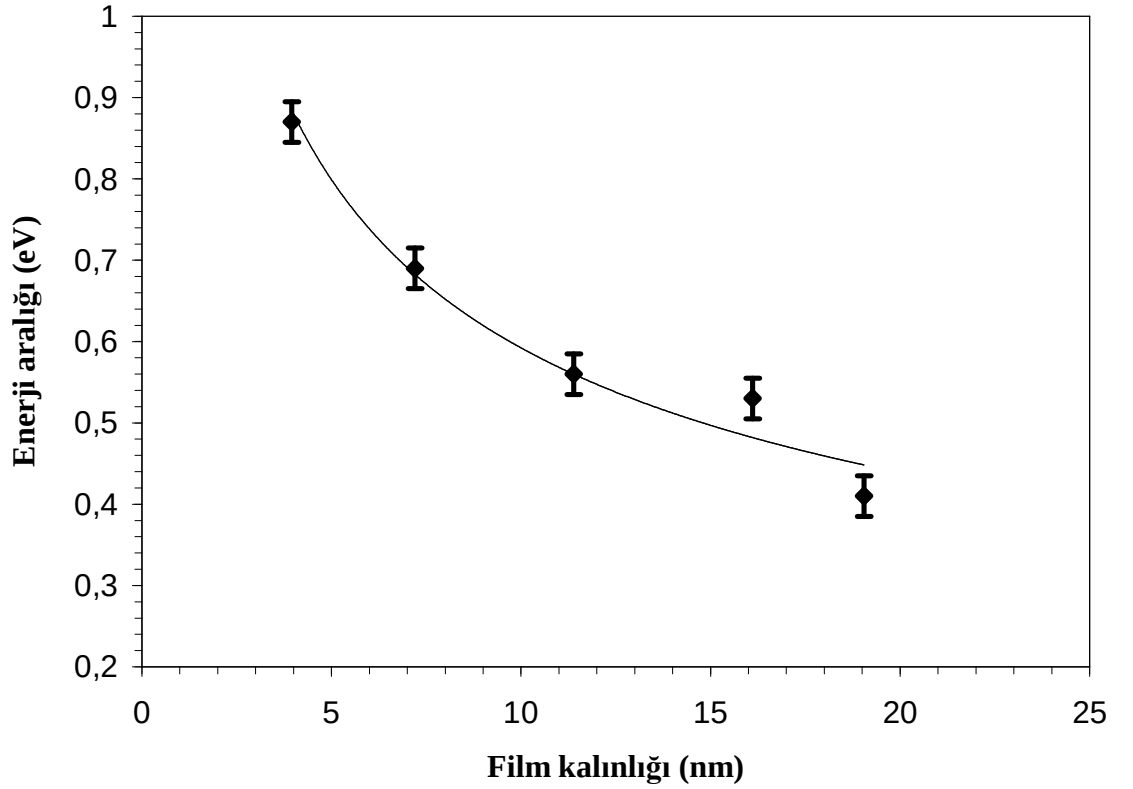
Buna karşın, elektrokimyasal olarak büyütülen filmlerin kalınlığı, depozisyon esnasında ölçülen yük kullanılarak hesaplanabilmektedir. Çalışmalarımızda depozisyon süresine bağlı olarak sentezlenen ve homojen olduğu kabul edilen ince filmlerin kalınlığı, potansiyostat yardımıyla ölçülen yükün Faraday kanununda (Bohannon *et al.* 1999) kullanılmasıyla hesaplandı. Faraday kanunu aşağıda verilmektedir:

$$t = \frac{MQ}{\rho nFA} \quad (4.7)$$

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

Yüzey alanı bilinen bir elektrot üzerinde farklı zamanlarda depozit edilen PbS ince filmlerinin kalınlıkları, zamana bağlı depozisyon esnasında devreden geçen yük miktarı kullanılarak hesaplandı. PbS ince filmlerin kalınlığının bir fonksiyonu olarak deneysel olarak belirlenen band aralığı enerjilerinin grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi film kalınlığı band aralığı enerjileri ile eksponansiyel bir değişim

göstermekte ve kalınlık ~19 nm'ye yaklaştığında elektrokimyasal olarak depozit edilen PbS'ün band aralığı enerji değeri, yığın değerine ulaşmaktadır. Bu değer yaklaşık olarak, PbS ince filmlerinin kritik bulk kalınlığı için deneysel olarak elde edilen değerle oldukça uyumludur (Wise *et al.* 2000). Kısacası, film kalınlığı azaldıkça band aralığı enerji değerlerinde beklenen artış gözlenmektedir. Bu durum, PbS ince filmlerinde kuantum hapsolme etkisinin, 20 nm'nin altındaki filmlerde gözlenebileceğinin de bir ifadesidir.



Şekil 4.12. Au(111) substrat üzerinde depozit edilen PbS'ün band aralığı enerjisinin film kalınlığına bağlı olarak değişimi.

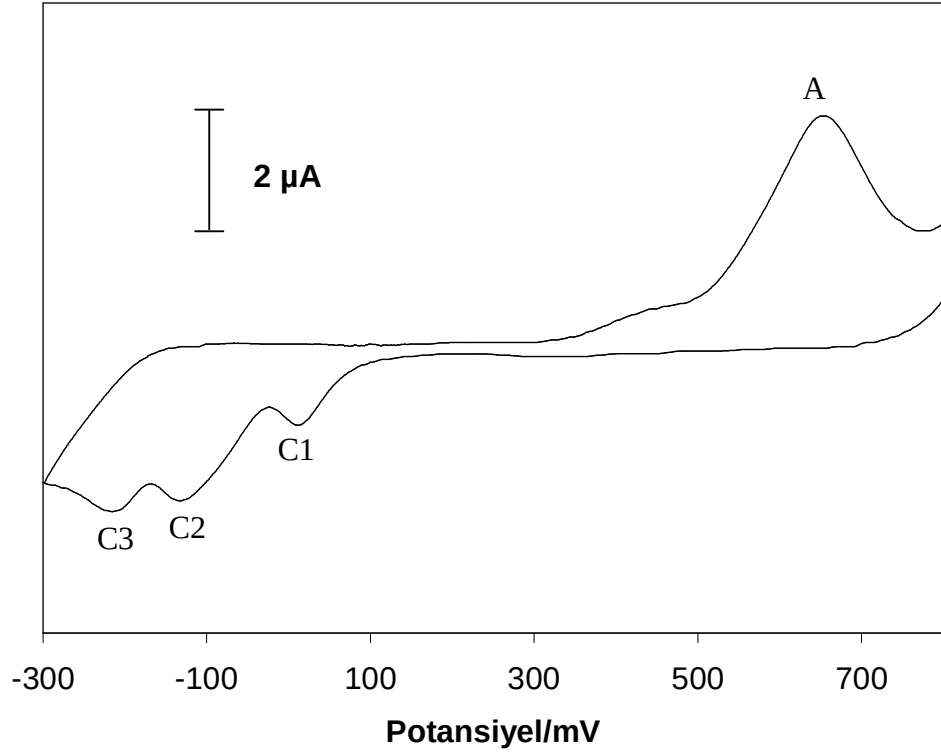
4.3. PbSe İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.3.1. Dönüşümlü Voltametri ile PbSe Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi

PbSe elektrodpozisyonunda uygulanacak potansiyel değerini belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı. pH'sı 5 olan 1,25 mM SeO_2 ve 0,42 M EDTA içeren çözeltinin, tek kristal formlu Au(111) elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.13'de verilmiştir. Çalışma elektrotunun potansiyeli +800 mV'dan başlanarak negatif potansiyellere doğru tarandığında, selenyumun bu ortamdaki davranışı daha önceden yapılan literatür çalışmalarına oldukça benzerlik göstermektedir (Mathe *et al.* 2004). Stickney ve grubu tarafından kısa bir süre önce yapılan incelemelerde, Au(111) elektrot üzerinde pH'sı 5,5 olan H_2SeO_3 çözeltisinin UPD davranışı gösteren piklerinin -450 mV'a kadar elde edilebildiği ve -450 mV'tan sonra birden çok düzensiz selenyum tabakasının oluştuğu yığın depozisyonun başladığı tespit edilmiştir (Mathe *et al.* 2004).

+800 mV ve -300 mV potansiyelleri arasında 5 mV/s tarama hızında alınmış olan Şekil 4.13'deki voltamogram dikkate alındığında sırasıyla, C1 (-5 mV), C2 (-140 mV) ve C3'de (-225 mV) olmak üzere üç ayrı indirgenme piki görülür. Bu akım-potansiyel grafiğinde gözlenen C1, C2 ve C3 piklerinin ilk bakışta selenyumun potansiyel altı depozisyon pikleri olduğu düşünülür. Se(IV)/Se(0) redoks çifti için denge (Nernst) potansiyelinin değerinin +0,410 V olduğu göz önüne alınırsa, bu piklerin daha negatif potansiyellerde olduğu görülür.

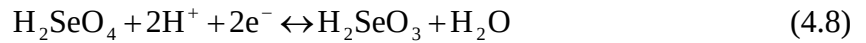
Genel olarak hem kuvvetli (pH:1) ve hem de zayıf asidik (pH:5) ortamlarda alınan voltamogramlar esas alındığında C1, C2 ve C3 katodik depozisyon pikleri teorik açıdan UPD pikleri olmayıp yüzey sınırlı pikler olarak tanımlanmaktadır. Ancak, yinede yapılan incelemeler bu potansiyellerde depozisyon yapıldığında Se'un normal olarak potansiyel altı depozisyonu için beklenenden biraz daha fazla olarak yaklaşık üç tek tabaka şeklinde depozit olduğunu göstermiştir (Lister and Stickney 1996).



Şekil 4.13. 1,25 mM Se ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 5 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.

Bu durum, kalkojen atomlarının zincirleri veya halkaları oluşturmaya meyilli olmalarıyla açıklanabilir. Bu zincir veya halkaların atomları Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulurlar ve böylece, bir kalkojenin ilk atomik UPD tabakası depozit edildikten sonra, ikinci tabaka onun üzerine depozit edilecektir ve ilk tabaka ve ondan sonraki tabakalar arasındaki etkileşimler Van der Waals kuvvetleri olarak düşünülür. Ardışık kalkojenit depozisyonunun sınırlı yapısı için bir açıklama, büyüyen kalkojen filmindeki elektron transferinin bir kaç tek tabaka oluştuktan sonra yavaş olması şeklinde yapılabilir. Bu pikler daha sonra bir UPD tabakasının oluşumu olarak da değerlendirilebilir. Kısacası kalkojenit moleküllerinin bir başka tabakası ile takip edilen daha fazla depozisyon tabakasını oluşturmak daha zor ve daha dönüşümsüz olacaktır. Bütün bunlara rağmen yığın selenyum depozisyonunun doğası hala inceleme aşamasındadır (Mathe *et al.* 2004).

Alınan dönüşümlü voltamogramda 0,800 V'tan sonra ilk olarak gözlenen C1 pikinin $\text{Se}^{+6}/\text{Se}^{+4}$ dönüşümüne karşılık geldiği (eşitlik 4.8) buna rağmen C2 pikinin ise herhangi bir elektrokimyasal davranıştan çok H_2SeO_4 'ün adsorbsiyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Alanyalıoğlu *et al.* 2004). Yine, katodik C3 pikinin ise, H_2SeO_3 'ün dört elektronlu redüksiyonu ile oluşan elementel Se oluşumundan kaynaklandığı söylenilebilir.

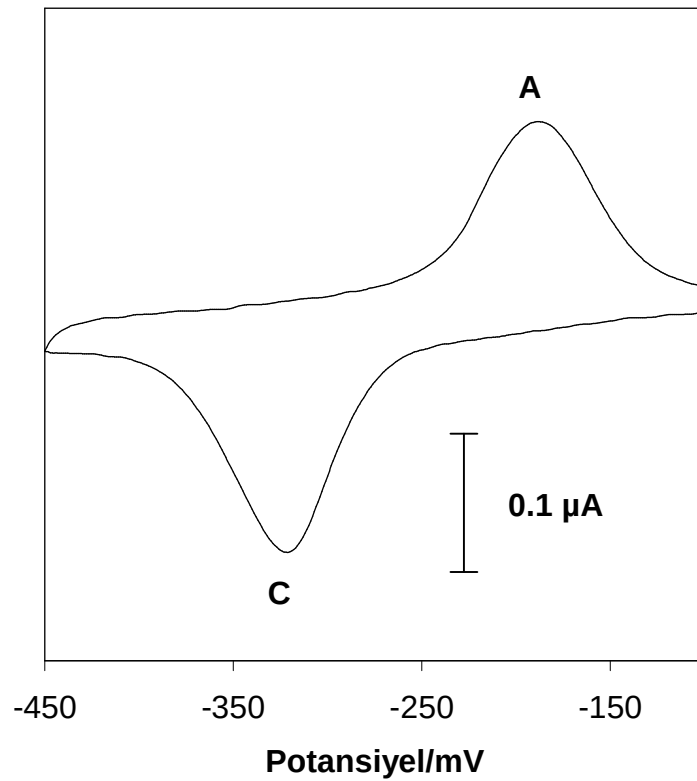


Daha önceden asidik çözeltide yapılan çalışmalara göre yaklaşık olarak 400 mV ve 50 mV potansiyel aralığında gözlenen üç depozisyon pikinin (Alanyalıoğlu *et al.* 2004) çözeltinin pH'sındaki artışa bağlı olarak yaklaşık 300 mV daha negatif potansiyele kaydığı belirlendi. Potansiyel değeri yaklaşık olarak -400 mV'dan daha negatif yapıldığında ise birden çok düzensiz Se tabakasının oluştuğu yığın depozisyon piki gözlemlendi. Ortamın pH'sı 7'den küçük olduğu durumlarda, Pb'un UPD potansiyeli pH'dan oldukça az miktarda etkilenirken, selenyumun gerek UPD gerekse diğer redüksiyon potansiyelleri ortamın pH'sından oldukça fazla etkilenmektedir (Rao and Reddy 1985).

Şekil 4.13.'de gösterilen her bir sınırlı yüzey reaksiyonu sonucu oluşan (C1-C3) Se tabakalarının sıyrılmasına karşılık sadece tek bir anodik pik gözlenmesine rağmen, -400 mV'dan daha negatif potansiyelerde elde edilen yığın selenyum için A pikinin yanında omuz şeklinde gözlenen ayrı bir sıyrılma piki de elde edildi. Birlikte depozisyonun sağlandığı bu metotta kurşun iyonlarını kompleksleştirmek için EDTA kullanıldığından dolayı selenyum iyonlarını ihtiva eden çözeltiye de EDTA ilave edilerek voltamogram alındı.

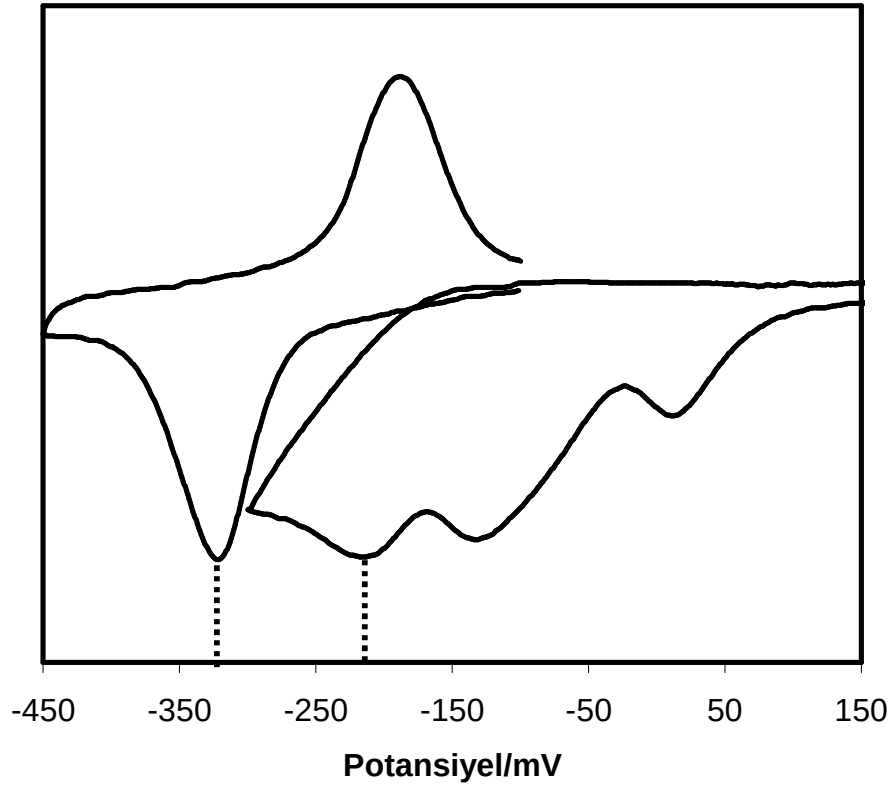
Aynı çözeltiden birlikte depozisyonun sağlanacağı bu metodun temeli, bileşik yarıiletkenin her bir elementinin UPD potansiyelinden yararlanarak uygun bir potansiyel aralığı belirlemektir. Dolayısıyla yüksek pH'ların seçilme nedeni olarak

Se'un yüzey sınırlı depozisyonun gerçekleştiği potansiyelin daha negatife kaydırılması olarak açıklanabilir. Çözeltinin pH'sı artırılarak, depozisyon potansiyelini -400 mV'lara kadar kaydırmak mümkündür. Böylece depozisyon çözeltisinin pH'sı yükseltilerek Se'un yüzey sınırlı tabakalarının oluşum potansiyeli ile kurşunun UPD potansiyelinin uyumlu hale gelmesi sağlanabilir. Buna benzer bir durum Stickney ve çalışma grubu tarafından CdSe depozisyonu için uygulanmıştır (Mathe *et al.* 2004). Farklı çözeltiler ve potansiyellerin kullanıldığı ECALE metodu ile CdSe ince filmlerinin elde edilmesi için optimizasyon şartları araştırılmıştır. Au substratlar üzerinde Cd ve Se'un depozisyonunu gösteren voltamogramlardan benzer depozisyon potansiyelleri belirlenmeye çalışılarak sonuçta kaliteli ve tekrarlanabilir CdSe filmler, pH'sı 5 olan çözeltiler kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.14. 0,40 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,42 M EDTA ve 0,1 M asetat tamponu ihtiva eden çözeltide (pH:5) Au(111) substrat üzerinde 5 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.

0.42 M EDTA ve 0.40 M Pb^{+2} içeren bir çözeltide (pH:5) Au(111) elektrotunun dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.14’de gösterilmektedir. Altın çalışma elektrotunun potansiyeli -100 mV ve -450 mV potansiyelleri arasında 5 mV/s tarama hızında dönüşümlü olarak tarandığında yaklaşık olarak -325 mV’da keskin bir katodik depozisyon piki ve geri taramada ise bu adsorpsiyon dalgasına eşlik eden -185 mV’da anodik bir sıyrılma piki gözlenmektedir. Kurşunun potansiyel altı depozisyon bölgesine ait bu katodik ve anodik piklerin her biri, kurşunun tek bir tabakasının depozisyon ve sıyrılmasına karşılık gelmektedir.



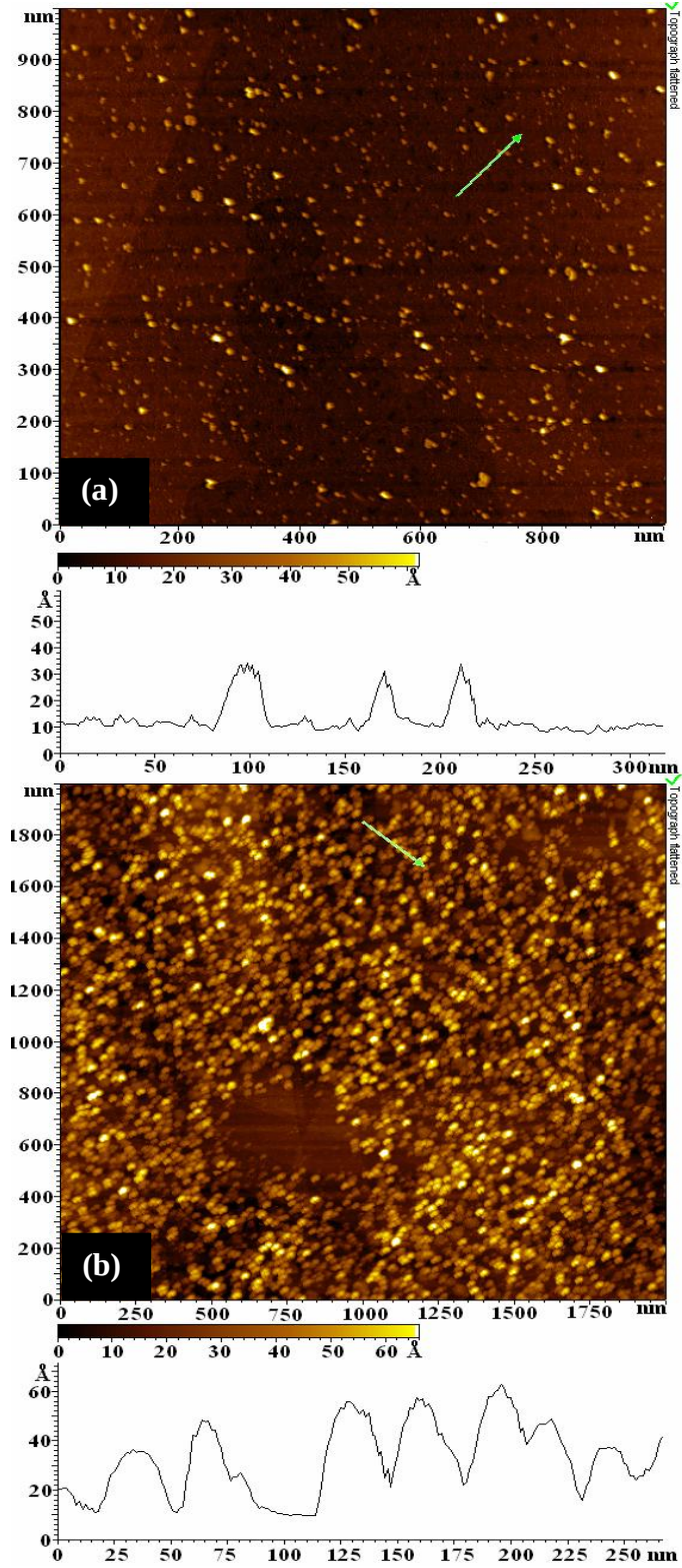
Şekil 4.15. 1 mM Se ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan voltamogram ile 0,4 M Pb ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılmış hali.

Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, 0,1 M asetat tamponu (pH:5) içeren çözeltelerde kurşunun potansiyel altı depozisyon ve selenyumun sınırlı yüzey reaksiyonu bölgelerine ait voltamogramların aynı potansiyel ekseninde gösterimi Şekil 4.15’de verilmiştir. Bu voltamogramlar göz önüne alındığında, kurşun ve

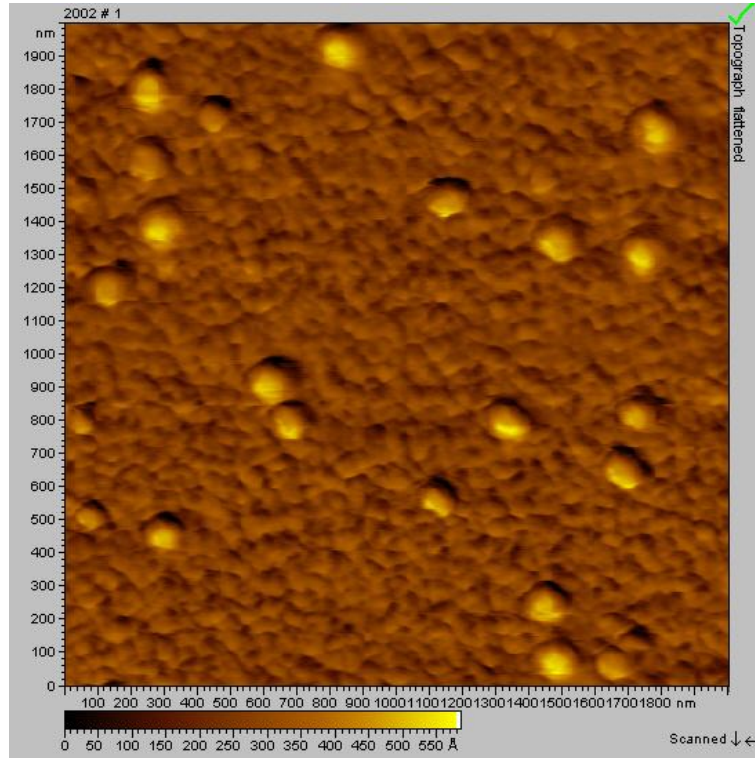
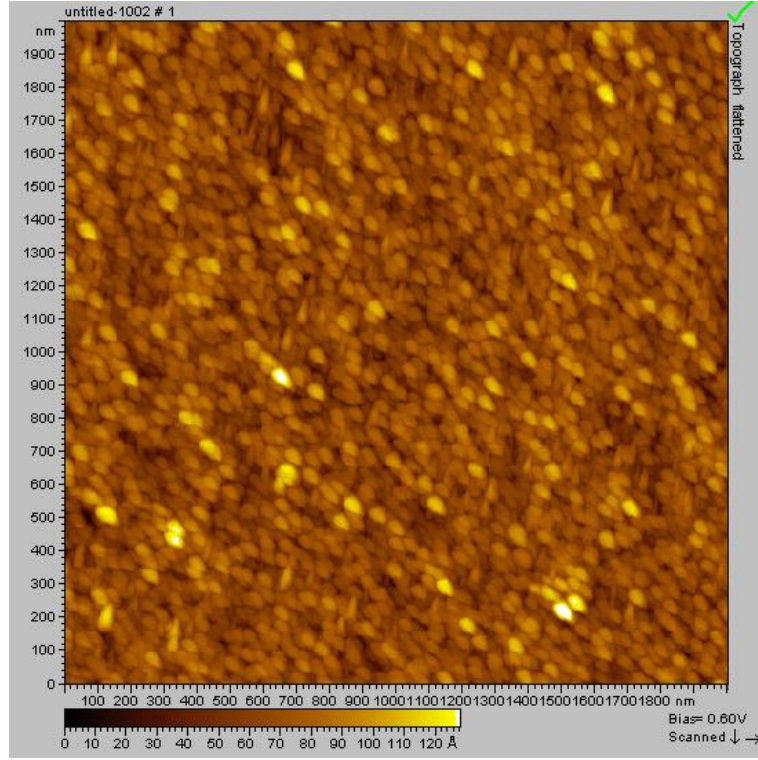
selenyum iyonlarını içeren çözeltide altın çalışma elektrotunun potansiyeli Se için sınır değer olan -230 mV'da sabit tutulursa, Pb'un elektrodepozisyonu gerçekleşemeyecektir. Çünkü bu potansiyel değeri kurşunun depozisyonu için yeterli değildir. Eğer altın çalışma elektrotunun potansiyeli Pb'un potansiyel altı depozisyonuna uygun olan -330 mV değerinde sabit tutulursa hem kurşun ve hem de selenyumun atomik seviyede iyi düzenlenmiş tabakalar halinde gelişeceği ileri sürülebilir. Çünkü pH'sı 5 olan bu çözeltide -400 mV'a kadar olan potansiyel değerleri, yığın Se oluşumu için yeterli değildir. Bu nedenle Au(111) elektrot üzerindeki PbSe'ün elektrokimyasal depozisyonu için depozisyon potansiyeli olarak -330 mV değeri uygulandı.

4.3.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen PbSe'ün STM ve AFM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

Genel olarak kodepozisyon tekniğinde, aynı çözeltideki iki türün bileşik yapması için diğerine göre daha az soy olan türün konsantrasyonu çok fazla alınırken, daha soy olan türün konsantrasyonunun çok az alınması gerekir. Böylece oluşan depozitin bileşimi, çözeltinin konsantrasyonundaki küçük değişimlerden etkilenmez. Geliştirdiğimiz bu elektrokimyasal kodepozisyon metodu ile PbSe ince filmlerinin sentezinde farklı konsantrasyon oranları denenerek, en uygun oran belirlenmeye çalışıldı. XRD spektrumları göz önüne alındığında sadece PbSe filmine ait pik, Pb/Se konsantrasyon oranı yaklaşık olarak 320 kat civarında olduğunda gözlemlendi. Ancak bu oran, substrat, ortamın pH'sı ve depozisyon tekniği gibi parametrelere göre değişebilmektedir. Ayrıca kodepozisyonda diğer bir önemli parametre uygulanacak depozisyon potansiyelinin değeridir. Hem kurşunun potansiyel altı depozisyon bölgesi ve hem de selenyumun yüzey sınırlı reaksiyonunun gerçekleştiği potansiyel bölgesi göz önüne alınarak PbSe ince filmleri için uygun bir depozisyon potansiyeli belirlenmeye çalışıldı. Buna göre, pH'sı 5'e tamponlanan ve 1,25 mM SeO₂, 0,42 M EDTA ve 0,40 M Pb(CH₃COO)₂ içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerine zamana bağlı olarak -330 mV'da potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı.



Şekil 4.16. Kurşun ve Selenyum içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta **(a)** 5 dakika **(b)** 10 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (2000 nm x 2000 nm)'lik alanda alınan STM görüntüleri.



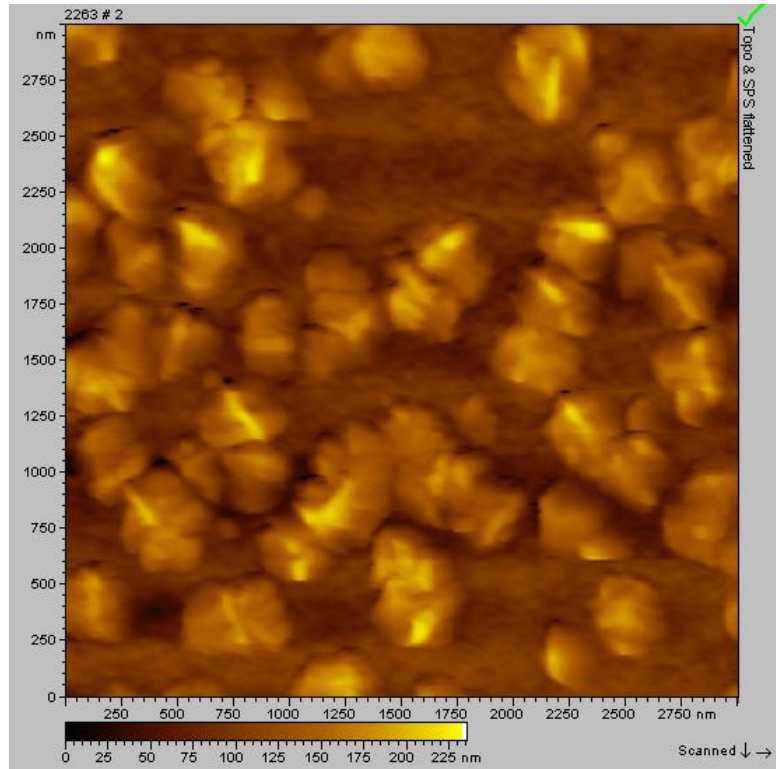
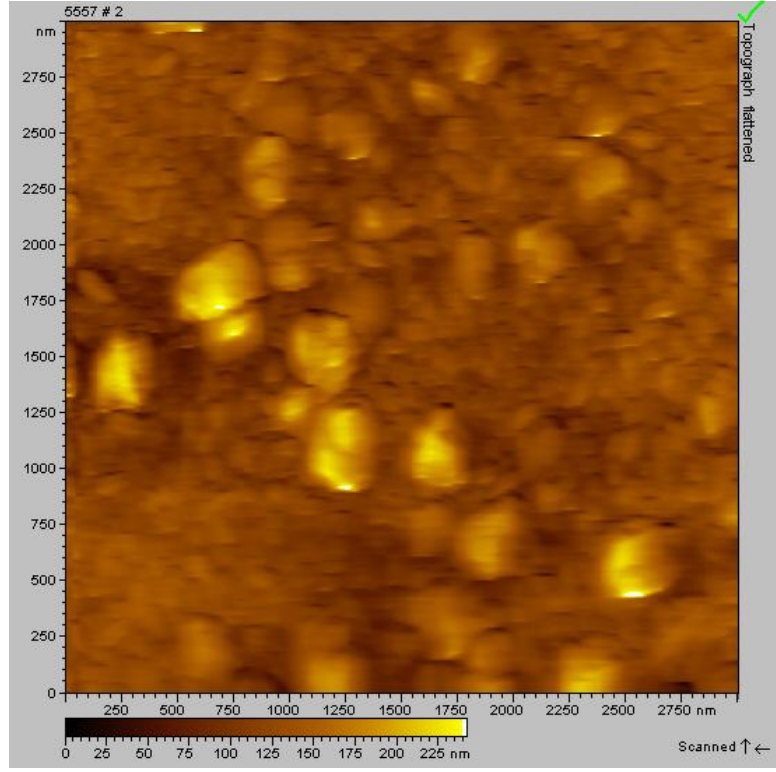
Şekil 4.17. Kurşun ve selenyum iyonlarını içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta **(a)** 15 dakika **(b)** 20 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)'lik alanda alınan STM ve AFM görüntüleri.

Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde PbSe'un kısa süreli depozisyonları (5, 10 ve 15 dakika) STM ve uzun süreli depozisyonları (20, 40, 60, 90 ve 120 dakika) ise kontak mod AFM tekniği kullanılarak analiz edildi.

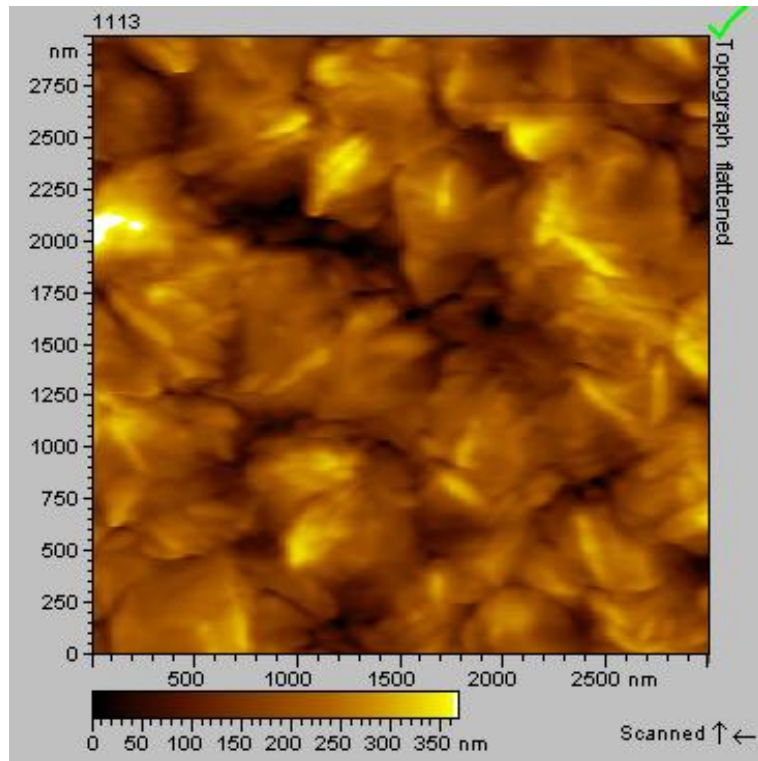
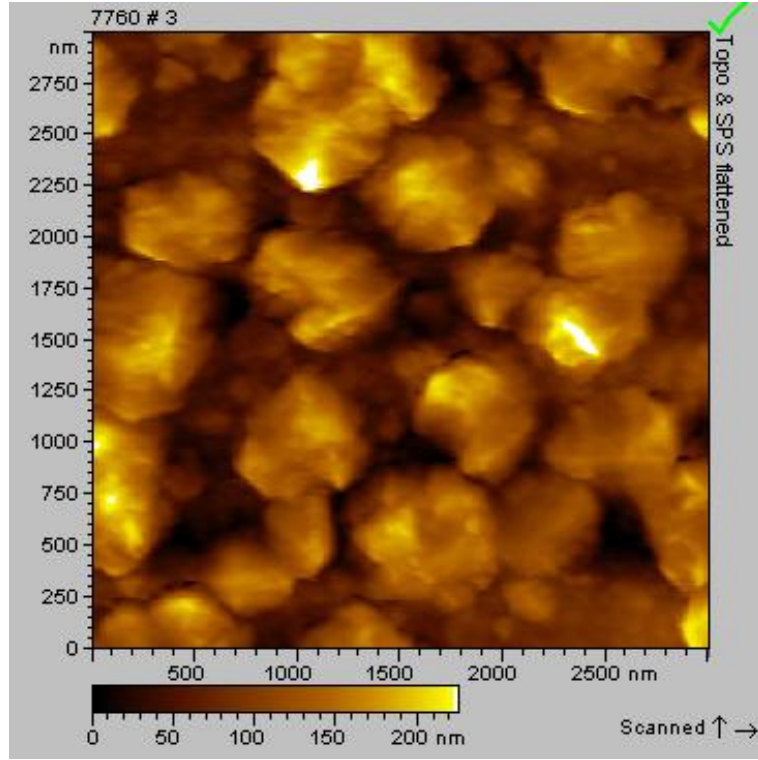
PbSe ince filmlerinin çekirdekleşme ve çekirdek büyümesinin başlangıç safhasına ait (1 μm x 1 μm) boyutlarında alınmış iki STM görüntüsü ve yükseklik profilleri Şekil 4.16'da verilmektedir. -330 mV'da 5 dakika elektrokimyasal olarak depozit edilen PbSe'e ait topografik görüntüden (Şekil 4.16.a) yaklaşık olarak 20 nm boyuta ve 20 Å kalınlığa sahip nano parçacıkların Au(111) elektrot üzerine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. PbSe ince filminin kısa süreli elektrodepozisyonu için elde edilen bu sonuç aynı zamanda, PbSe nano parçacıklarının PbS çekirdekleşmesindeki gibi kimyasal olarak adsorplanan doygun tek bir tabakasından ziyade birbirlerinden ayrı kristal çekirdekleri şeklinde depozit olduğunu da işaret eder. Depozisyon süresi 10 dakikaya ulaştığında depozit olan PbSe parçacıklarının boyutları ve kalınlıklarıyla birlikte yüzey konsantrasyonun da giderek arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.16.b). Yaklaşık olarak 15 dakikalık depozisyon sonucunda ortalama 45 nm'lik çapa ve 50 Å kalınlığa sahip PbSe nano parçacıklarının 3-boyutlu olarak gelişen bir büyüme kinetiği ile elektrot yüzeyini tamamen kapladığı Şekil 4.17.a'da açık bir şekilde görülmektedir.

Aynı şartlar altında, depozisyon potansiyeli ve kurşun-selenyum konsantrasyonu değiştirilmeksizin daha uzun sürelerde depozit edilen (20 dakika ve üzeri) PbSe ince filmlerinin yüzey morfolojisi AFM tekniği kullanılarak karakterize edildi. Şekil 4.17.b'de 20 dakikalık depozisyon sonucu elde edilen PbSe ince filmlerinin (2000 x 2000) nm²'lik alanda alınan AFM görüntüsü verilmiştir. Elektrodepozisyon süresi 20 dakikaya ulaştığında kaplanmış substrat üzerinde büyüyen ve küresel PbSe nano parçacıklarının ortalama boyutlarının 100 nm civarında olduğu gözlenmektedir.

Atomik seviyede düz olan Au(111) substrat üzerinde -330 mV'da daha uzun süreli depozisyonlar sonucu elde edilen PbSe ince filminin morfolojisi, Şekil 4.18'de (3000 x 3000) nm² boyutlarına sahip AFM görüntüleri ile verilmektedir.



Şekil 4.18. Au (111) substrat üzerinde, -330 mV'ta **(a)** 40 dakika **(b)** 60 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (3 µm x 3 µm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.



Şekil 4.19. Tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -350 mV'ta **(a)** 90 dakika **(b)** 120 dakika boyunca depozit edilen PbSe'un (3000 nm x 3000 nm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.

40 ve 60 dakikalık depozisyonlara ait bu topografik görüntüler, PbSe filminin sırasıyla yaklaşık olarak 200 nm ve 300 nm'lik kristal boyutlarına sahip çok sayıda küresel parçacıktan oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.19'da, Au(111) substrat üzerinde aynı çözeltiden -330 mV'da zamana bağımlı olarak depozit edilen PbSe'e ait AFM görüntülerinden seçilen iki tanesi verilmektedir. 90 ve 120 dakikalık depozisyonlar için gözlenen filmlerin kristal boyutları sırasıyla 400 nm ile 600 nm'dir. Kısacası, kulometrik ölçümler ile desteklenen bu topografik görüntüler, kristal boyutu ve filmin kalınlığının depozisyon zamanının artışıyla birlikte üç boyutlu (3D) olarak arttığını da ifade etmektedir.

4.3.3. PbSe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi

Taramalı prob mikroskobu kullanılarak yapılan morfolojik incelemelerden sonra, PbSe filmlerinin kristal yönelimlerinin belirlenebilmesi için X-ışınları kırınımı çalışmaları yapıldı. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde kurşun ve selenür iyonlarını içeren çözeltiden sabit bir potansiyelde zamana bağlı olarak büyütülen farklı kalınlıklardaki PbSe filmlerine ait X-ışınları kırınım spektrumları Şekil 4.20'de gösterilmektedir. 2 derece/dakika tarama hızında ve 0,05 derece tarama adımında alınan bu spektrumların analizinde PbSe ve Au'a ait sırasıyla (JCPDS-ICDD card 06-0354) ve (JCPDS-ICDD card 04-0784) numaralı kartlar referans olarak kullanıldı.

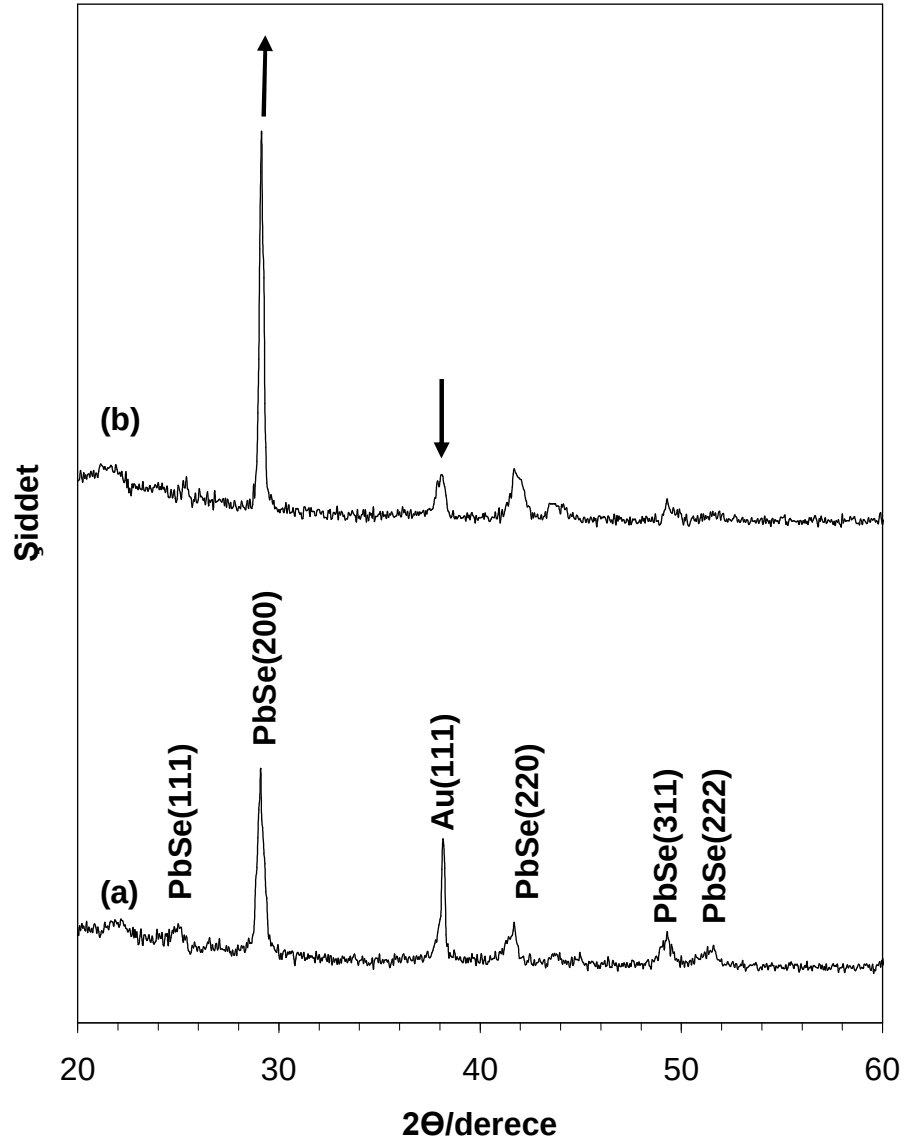
1,25 mM SeO_2 , 0,4 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltiden -330 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yöntemiyle Au(111) substrat üzerinde 1 saatlik depozisyon sonucu elde edilen PbSe'a ait XRD spektrumu Şekil 4.20.a'da verilmektedir. Bu spektrum, kübik PbSe'ün (200) düzleminden kaynaklanan $2\theta=29.1^\circ$ 'de ve çalışmalarımızda substrat olarak kullandığımız tek kristal forma sahip Au'nın (111) yönelimine ait $2\theta=38.2^\circ$ 'de olmak üzere toplam iki güçlü kırınım piki içermektedir. $2\theta = 25,2^\circ$; $41,7^\circ$; $49,3^\circ$ ve $51,7^\circ$ 'de gözlenen daha zayıf kırınım pikleri sırasıyla PbSe'un (111), (220), (311) ve (222) yönelimlerine karşılık gelmektedir.

Elektrodepozisyon süresi 2 saate ulaştığında başka bir ifadeyle film kalınlığı arttıkça PbSe'un (111), (220), (311) ve (222) ve Au'nın (111) yönelimlerinden kaynaklanan kırınım piklerinin şiddetinin azaldığı buna karşın PbSe'ün (200) düzleminden kaynaklanan kırınım pikinin şiddetinin artarak hemen hemen tek pik haline geldiği gözlemlendi (Şekil 4.20.b).

PbS elektrodepozisyonunda olduğu gibi, PbSe ince filmlerinin de başlangıçta substratın (111) yönelimini takip ettiği bir düzenlenme (termodinamik kontrollü) ile büyüdüğü ancak kritik bir kalınlıktan sonra kinetik olarak tercih edilen (200) yöneliminde geliştiği anlaşılmaktadır. Kübik kaya tuzu kristal oluşumunu gösteren bu spektrumlar aynı zamanda artan depozisyon süresiyle birlikte PbSe ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde tek kristal formda büyüdüğü de ispatıdır. Ayrıca Au(111) substrat üzerinde farklı faza sahip kurşun selenür filmlerine veya metalik kurşun ve selenyuma ait kırınım piklerinin gözlenmemesi hem uygulanan depozisyon potansiyelinin hem de [Pb]/ [Se] konsantrasyon oranının PbSe oluşumu için oldukça uygun olduğunu göstermektedir.

Au(111) elektrot üzerinde -330 mV'da 1 ve 2 saatlik süre ile depozit edilen PbSe filmlerine ait bu XRD spektrumlarından yararlanılarak, (200) yönelimine ait yarı pik yükseklik genişliklerinin (FWHM) sırasıyla 0,64° ve 0,29° değerlerine sahip olduğu belirlendi. Kristal büyüklüğünün, yarı pik yükseklik genişliğiyle ters orantılı olduğu göz önüne alındığında bu değerlerin (küçük kristaller için büyük FWHM, büyük kristaller için daha küçük FWHM), aynı süreler için elde edilen AFM sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Kısacası, AFM görüntüleriyle de desteklenen bu XRD sonuçlarına göre geliştirdiğimiz bu yeni elektrokimyasal metotla sentezlenen PbSe ince filmlerinin, daha önceden yayınlanan çalışmalardan farklı olarak tek kristal formda ve substrat yüzeyine paralel kübik (200) yöneliminde büyüdüğü söylenebilir.

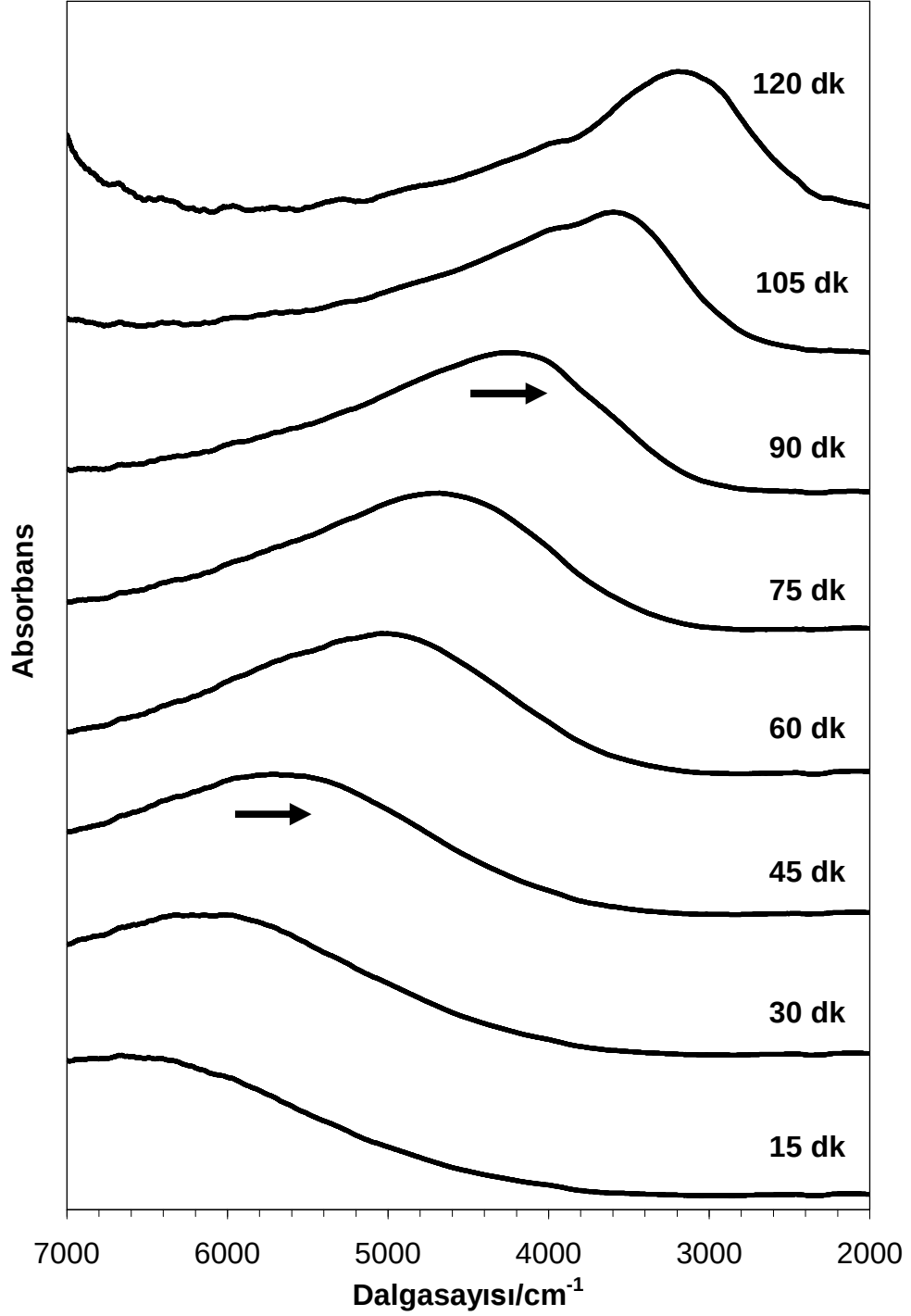


Şekil 4.20. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde **(a)** 1 saat **(b)** 2 saat boyunca elektrokimyasal olarak depozit edilen PbSe ince filmlerinin XRD spektrumları.

4.3.4. PbSe'ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Çalışma grubumuz tarafından geliştirilen aynı çözeltiden her iki iyonunda depozisyonunun sağlandığı bu yeni elektrokimyasal yöntemle sentezlenen bileşik yarıiletken PbSe ince filmlerinin optiksel özelliklerini analiz etmek için refleksiyon-absorpsiyon FTIR (RA-FTIR) spektrofotometresinden yararlanıldı. PbS'de olduğu gibi kurşun selenür ince filmlerinin de kuantum alan etkisi gösterip göstermediğini

inceleyebilmek amacıyla zamana bağı olarak absorpsiyon ölçümleri altın levhalar üzerinde alındı.



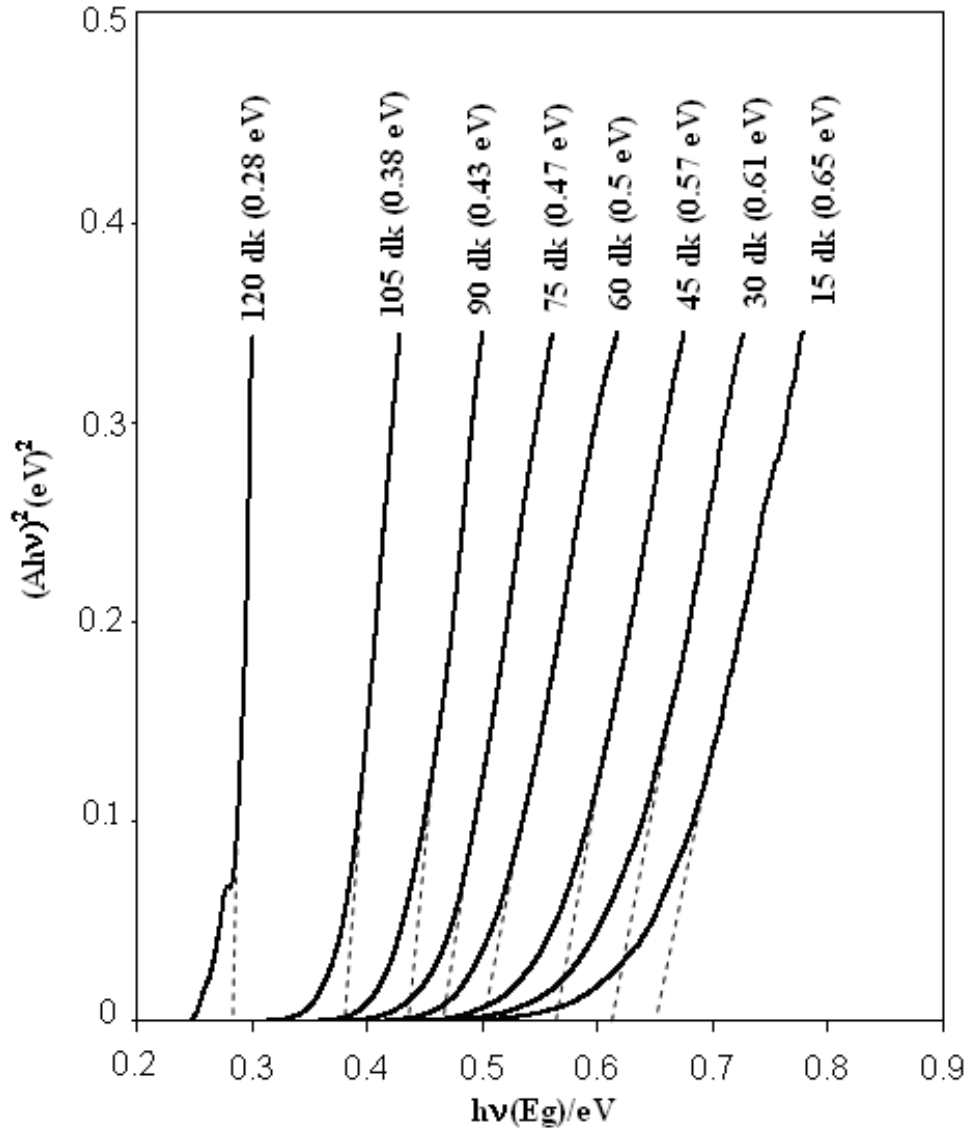
Şekil 4.21. Farklı depozisyon zamanlarında Au substratlar üzerinde depozit edilen PbSe filmlerinin refleksiyon-absorpsiyon FTIR spektrumları (RA-FTIRS). Karşılaştırma amacıyla absorbans spektrumları yeniden ölçeklendirilmiştir.

Farklı depozisyon sürelerinde sentezlenen PbSe ince filmlerinin 7800-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilen absorpsiyon spektrumları Şekil 4.21’de verilmektedir. 15 ile 120 dakika arasında büyütülen PbSe filmlerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon ölçümleri, ince filmlerde kuantum hapsolmadan kaynaklandığına inanılan, temel soğurma kıyılarında (absorpsiyon piklerinin başladığı dalga sayısı değerleri) çok güçlü bir kırmızıya kayma göstermektedir. 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakikalık sürelerde elde edilen depozitler için ölçülen soğurma kıyılarının karşılık geldiği dalga boyları sırasıyla 5260, 4910, 4590, 4030, 3787, 3465, 3060 ve 2250 cm^{-1} ’dir. Film kalınlığının artışıyla birlikte soğurma kıyılarının 5260 cm^{-1} den (15 dakika), yığın materyallerin karakteristik değeri olan 2250 cm^{-1} ’e (2 saat) doğru bir değişimi söz konusudur. Kısacası bu durumda, depozisyon süresinin artışına paralel olarak PbSe ince filmlerinin hem absorpsiyon maksimumlarında ve hem de soğurma kıyılarında yüksek enerjili bölgeden (maviden) daha düşük enerjili bölgeye (kırmızıya) doğru bir kayma gözlenmektedir.

Depozisyon zamanıyla birlikte kalınlıkları değişen PbSe filmlerinin band aralığı enerjisi değerleri, $(Ah\nu)^2$ ’nin $h\nu$ ’ye karşı grafiğinde elde edilen eğrinin lineer kısmının enerji eksenine ($h\nu$) ekstrapolasyonu ile belirlendi (Şekil 4.22). Depozit edilen PbSe ince filmlerinin band aralığı enerji değerleri 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika için sırasıyla 0,65; 0,61; 0,57; 0,50; 0,47; 0,43; 0,38 ve 0,28 eV olarak bulundu. Burada depozisyon süresi 15 dakikadan 2 saate değiştirildiğinde temel soğurma kıyısının dalga sayısının 3010 cm^{-1} , band aralığı enerjisinin ise 0,37 eV’luk bir kırmızıya kayma gösterdiği açık olarak görülmektedir. 2 saat depozit edilen filmlerin band aralığı enerjisi (0,28 eV), kuantum hapsolma etkisinden dolayı nano parçacıkların boyutuyla azalan yığın PbSe’ün literatürde verilen band aralığı enerji değerine oldukça benzerlik göstermektedir (Wise *et al.* 2000).

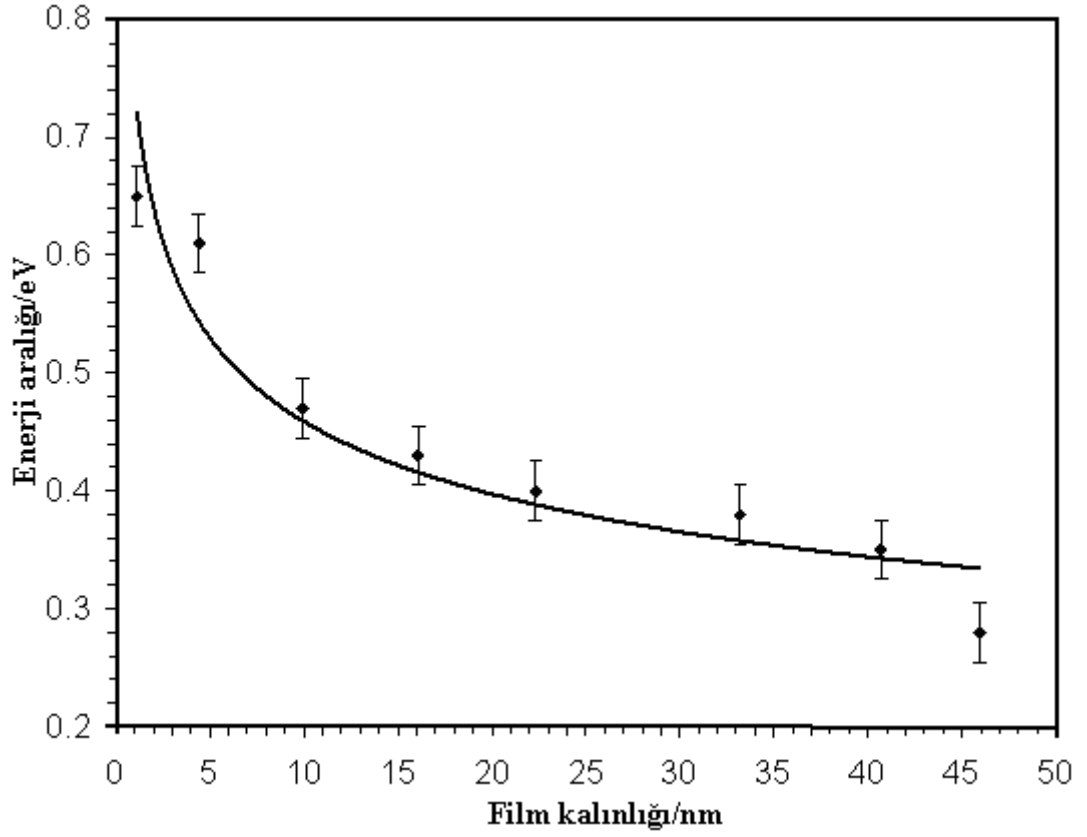
Bu sonuçlar kurşun kalkojenitlerden en küçük band aralığı enerji değerine sahip PbSe materyallerinin bu yasak enerji değerinin direk olarak film kalınlığı ile diğer bir değişle depozisyon zamanı ile ilişkili olduğunu açıkça göstermektedir. PbSe ince filmlerinin absorpsiyon spektrumunda meydana gelen bu belirgin maviye kayma, küçük partikül

boyutu yada ultra ince film kalınlığından kaynaklanan elektron-hol çiftinin kuantum hapsolmesinden ileri gelir (Wise *et al.* 2000).



Şekil 4.22. PbSe'un farklı depozisyon zamanları için $(Ahv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.

Yüzey alanı bilinen bir elektrot üzerine farklı zamanlarda depozit edilen PbSe ince filmlerinin kalınlıkları, zamana bağlı olarak depozisyon esnasında devreden geçen yük miktarı kullanılarak hesaplandı. PbSe ince filmlerin kalınlığının bir fonksiyonu olarak deneysel olarak belirlenen band aralığı enerjilerinin grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. PbSe'un band aralığı enerji değerinin film kalınlığına bağlı olarak değişimi.

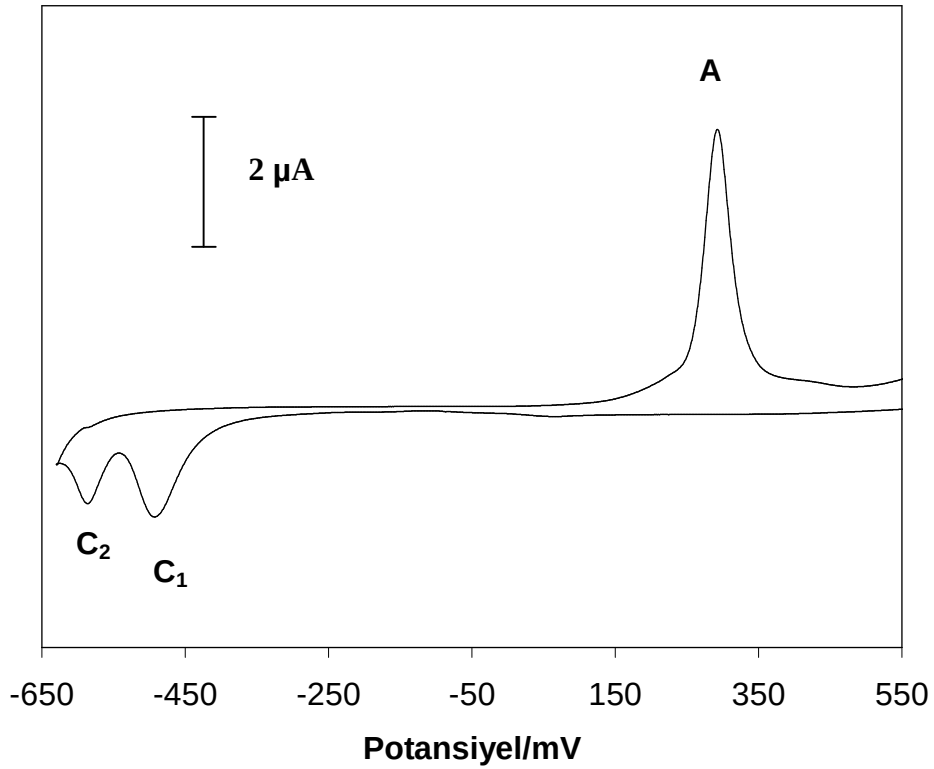
Bu grafikten görüldüğü gibi, PbSe film kalınlığının 46 nm'den 1 nm'ye değişimi ile enerji aralığı değerlerinin de 0,28 eV ile 0,65 eV arasında değiştiği göze çarpmaktadır. Band aralığı enerji değerleri ile eksponansiyel olarak değişen PbSe film kalınlığının yaklaşık 46 nm'ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra yığın enerji aralığı değeri olan 0,28 eV'a ulaşmaktadır. Kurşun selenür, PbS (22 nm)'den daha büyük uyarma Bohr yarıçapına sahip olduğu için kuantum hapsolme etkisinden kaynaklanan optiksel özelliklerdeki değişimler daha geniş bir depozisyon aralığında izlenebilir. Kısacası, depozisyon süresi ve dolayısıyla film kalınlığı azaldıkça band aralığı enerji değerlerinde beklenen artış gözlenmektedir. Bu durum, PbSe ince filmlerinde kuantum hapsolme etkisinin, 46 nm'nin altındaki filmlerde gözlenebileceğinin de bir ifadesidir.

Film kalınlığındaki değişimlerle PbSe ince filmlerinin absorpsiyon spektrumunda meydana gelen bu belirgin maviye kayma daha önceden Wise tarafından yapılmış olan

çalışmayla da gösterilmiştir. Bu çalışmada 7 nm ile 20 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip PbSe kristallerinin, kuantum hapsolme etkisinden dolayı 1,2 eV ile 0,4 eV arasında değişim gösteren band aralığı enerji değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Wise 2000).

4.4. PbTe İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.4.1. Dönüşümlü Voltametri ile PbTe Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi



Şekil 4.24. 0,001 M TeO₂ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 25 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.

PbTe elektrodpozisyonunda uygulanacak potansiyel değerini belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı. Şekil 4.24’de, Au(111) çalışma elektrotunun pH’sı 9 olan 0,32 M EDTA ve 1 mM TeO₂ içeren çözeltide 25 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Yaklaşık olarak 295 mV’da

gözlenen yayvan ve şiddetli anodik UPD sıyrılma piki (A) sırasıyla C1 ve C2 ile gösterilen iki katodik UPD depozisyon piki ile dönüşümlüdür. pH'sı 1 olan asidik çözeltide elde edilen voltamogramla (Nicic *et al.* 2002) karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak +400 mV ve +100 mV'larda gözlenen iki depozisyon pikinin bazik çözeltide -590 mV ve -500 mV'lara kaydığı görülür. Aynı şekilde yığın depozisyon pikinin de yaklaşık olarak -300 mV'dan -700 mV'a kaydığı tespit edilmiştir. Bazik çözeltide elde edilen bu sonuçlar, daha önceden Lay ve Stickney (2004) tarafından tellürün yüksek pH değerleri için elde edilen voltametrik davranışına oldukça benzerlik gösterir. Bu grup tarafından Te'ün voltametrik davranışının çözeltinin pH'sına önemli derecede bağlı olduğu ve pH arttıkça Te'ün depozisyon potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı belirlenmiştir (Lay and Stickney 2004). Genel olarak hem asidik ve hem de bazik ortamda alınan voltamogramlar esas alındığında, $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$ için formal potansiyel değeri 0,5 V'dur. Bu nedenle, aşırı potansiyellerde (overpotential) gözlenen katodik depozisyon pikleri (C1-C2) teorik açıdan UPD pikleri olmayıp yüzey sınırlı pikler olarak tanımlanmaktadır. Ancak bu potansiyellerde depozisyon yapıldığında sonuç yine tek atomik tabakayla sınırlı kalmaktadır.

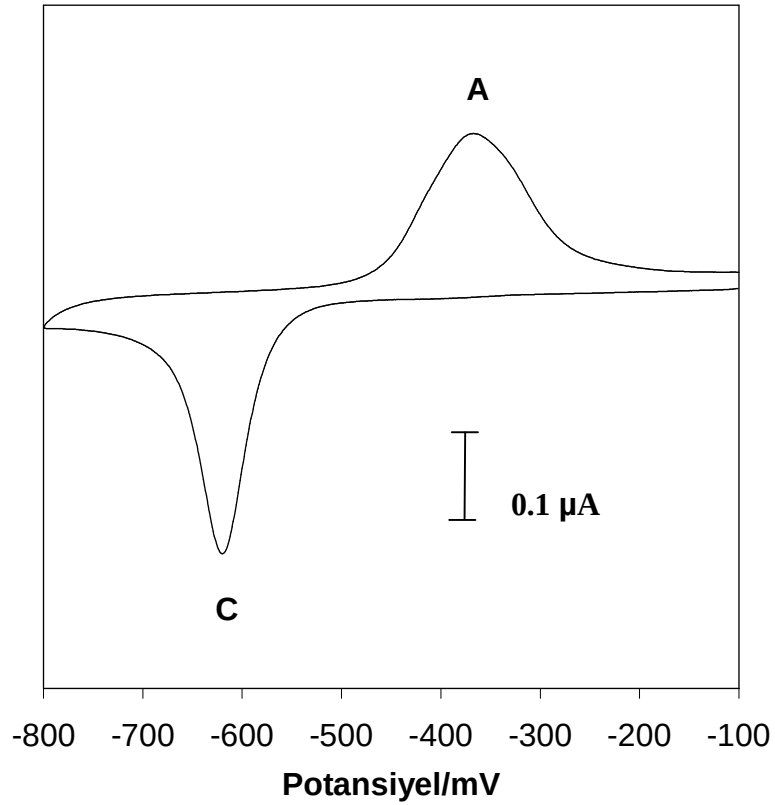
Aynı çözeltiden birlikte depozisyonun sağlandığı bu metodun temeli, bileşik yarıiletkenin her bir elementinin UPD potansiyelinden yararlanarak uygun bir potansiyel aralığı belirlemektir. Yüksek pH'ların seçilme nedeni olarak hem Te'ün yüzey sınırlı depozisyonunun gerçekleştiği potansiyelin daha negatife kaydırılması hem de 2 ve 7 arasındaki pH değerlerinde TeO_2 'in çözünürlüğünün oldukça düşük olması söylenilebilir. Tellür, $\text{pH} < 1,9$ ve $\text{pH} > 8,4$ değerlerinde HTeO_2^+ ve TeO_3^{-2} olarak çözünürken, $8,4 > \text{pH} > 1,9$ aralığının da ise TeO_2 olarak çökmektedir (Bard *et al.* 1985). Dolayısıyla çözeltinin pH'sı artırılarak, tellürün yüzey sınırlı tabakalarının meydana geldiği depozisyon potansiyeli -700 mV'lara kadar kaydırılabilir. Benzer bir durum Stickney ve çalışma grubu tarafından CdTe depozisyonu için uygulanmıştır (Flowers *et al.* 2002). pH'sı 10,2 olan bazik çözeltiler, Cd'un indüktif UPD'si kadar Te'ün indüktif yüzey sınırlı reaksiyonlarını incelemek içinde kullanıldı. Bu çalışmanın amacı, her iki elementinde indüktif depozisyonunda benzer potansiyellerden yararlanarak CdTe gibi bileşik yarıiletken ince filmleri oluşturmak için kullanılan ECALE çevrimlerini

basitleştirme (potansiyel kontrolünün kaybının önlenmesi, yıkama işlemine gerek duyulmaması vb.) fikrine dayanır. Bu grup tarafından Te'ün bazik çözeltideki UPD'sinin, Cd'un UPD'si için kullanılan potansiyelle çakışacak kadar negatife (-700 mV) doğru bir kayma gösterdiği belirlendi.

Birlikte depozisyonun sağlandığı bu metotta kurşun iyonlarını kompleksleştirmek için EDTA kullanıldığından dolayı tellür ihtiva eden çözeltiye de EDTA ilave edilerek voltamogram alındı. EDTA ihtiva etmeyen asidik çözeltiden farklı olarak tellürün bazik ortamdaki UPD piklerinin birbirlerine yaklaştığı ve desorpsiyon piklerinin de birleşerek sadece tek bir anodik sıyrılma piki oluşturduğu gözlemlendi.

0,32 M EDTA ve 0,3 M Pb^{+2} içeren bazik çözeltide (pH:9) Au(111) elektrotun dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.25'de gösterilmektedir. pH 4'de kurşunun UPD bölgesi için alınan voltamograma oldukça benzerlik gösteren bazik çözeltiye ait bu voltamogram Pb atomik tabakalarının depozisyon ve sıyrılmasına karşılık tek bir redoks çifti içerir. Aralarındaki tek fark katodik ve anodik pik potansiyellerinin negatife doğru kaymasıdır. Başka bir deyişle ortam asidikten (pH:4) bazikliğe (pH:9) doğru gittikçe Pb^{+2} gibi katyonik türlerin depozisyon ve desorpsiyon pikleri de daha yüksek enerjili bölgeye kaydığı bilinmektedir.

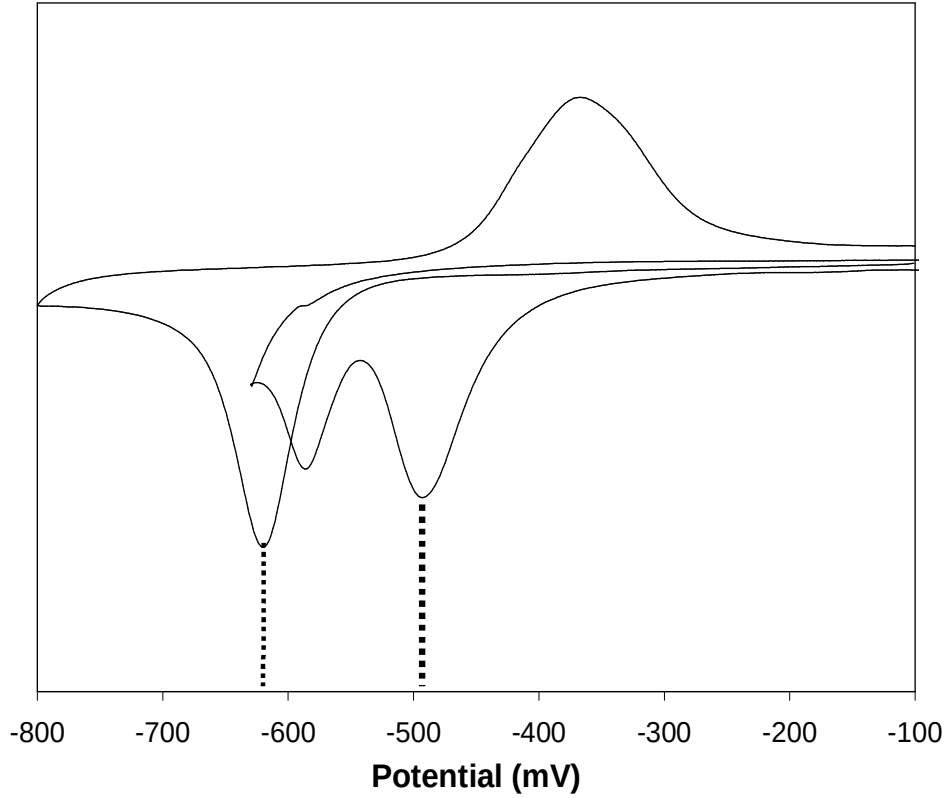
Asidik pH'da -400 mV'da gözlenen katodik depozisyon piki (C), bazik pH'da yaklaşık olarak -625 mV'a kaymıştır. Ancak desorpsiyon pik potansiyelleri arasındaki potansiyel farkı depozisyon pikleri kadar olmayıp yaklaşık olarak 75 mV'luk bir kayma gözlenir. Diğer bir deyişle, EDTA'nın bulunduğu ortamda depozisyon ve desorpsiyon pikleri arasındaki mesafe, kompleks oluşumu nedeniyle artar. EDTA'sız ortama göre depozisyon ve desorpsiyon pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) artması, hızlı bir elektron transfer prosesine eşlik eden kinetik olarak yavaş kimyasal bir basamağın olmasıyla açıklanabilir. Yine, çözeltinin pH değerine bağlı olarak yığın Pb depozisyonu pH 9 çözeltisinde -900 mV'a ulaşıncaya kadar gözlenmez.



Şekil 4.25. 0,3 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide Au(111) substrat üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.

Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltelerde (pH:9), kurşunun potansiyel altı depozisyon ve tellürün sınırlı yüzey reaksiyonu bölgelerine ait voltamogramların aynı potansiyel ekseninde gösterimi Şekil 4.26’da verilmiştir. Bu voltamogramlar dikkate alınarak her iki elementinde birlikte depozisyonun gerçekleştirilebileceği ortak bir potansiyel değeri belirlenmeye çalışıldı. Eğer, çalışma elektrotunun potansiyeli tellürün (Te^{+4}) redüktif yüzey sınırlı depozisyonunun meydana geldiği -480 mV değerinde sabit tutulursa, bu potansiyel değerinde Pb’un depozit olması beklenemez. Çünkü bu potansiyel değeri kurşunun elektrokimyasal depozisyonu için yeterli değildir. Ancak Au(111) çalışma elektrotunun potansiyeli Pb’un potansiyel altı depozisyonuna uygun olan -620 mV değerinde sabit tutulursa, hem kurşun ve hem de tellürün atomik seviyede iyi düzenlenmiş tabakalar halinde gelişeceği ileri sürülebilir. Çünkü pH’sı 9 olan bu çözeltide -700 mV’a kadar olan potansiyel değerleri yığın Te oluşumu için yeterli değildir. Bu nedenle Au(111)

elektrot üzerindeki PbTe'ün elektrokimyasal depozisyonu için depozisyon potansiyeli olarak -620 mV değeri uygulandı.



Şekil 4.26. 0,001 M TeO_2 ve 0.32 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan voltamogram ile 0,3 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramın aynı ekseninde gösterimi.

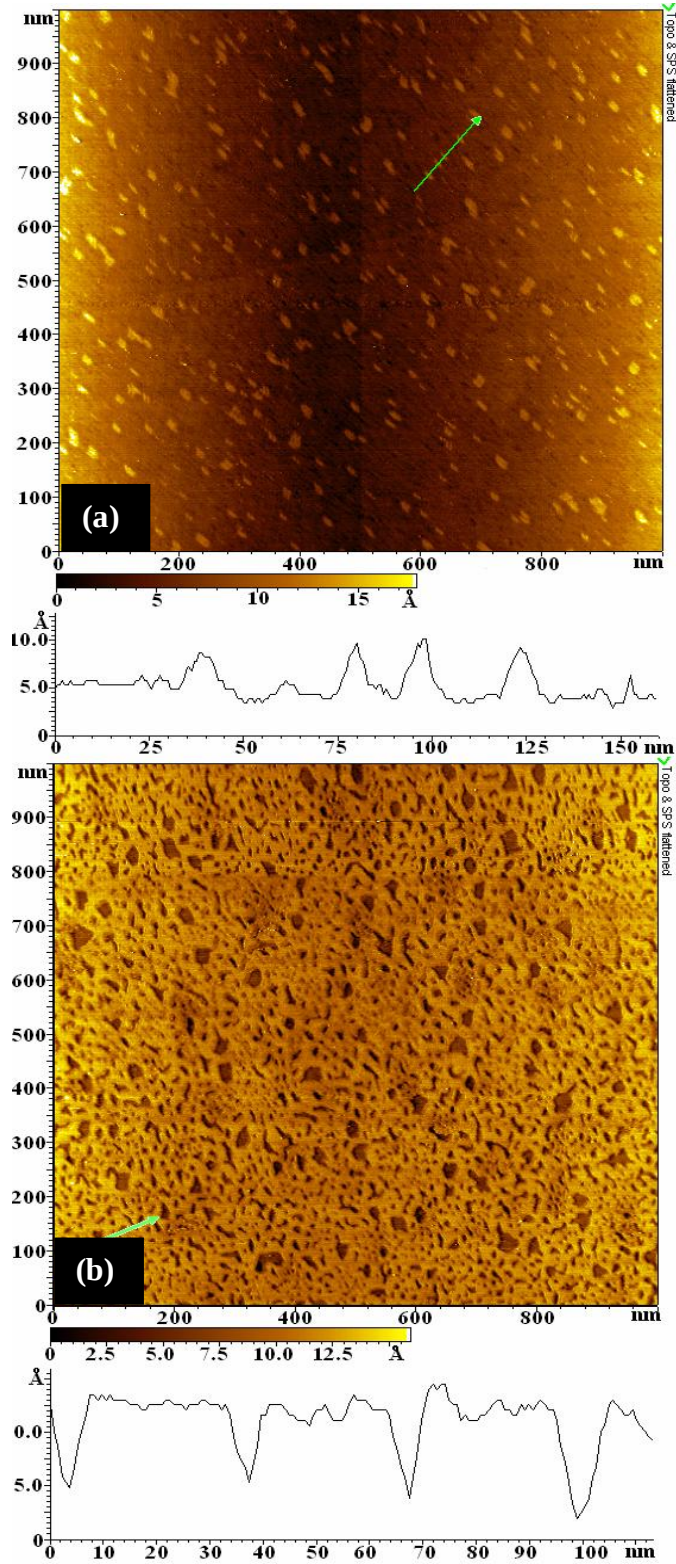
4.4.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen PbTe'ün STM ve AFM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

PbS ve PbSe depozisyonunda olduğu gibi PbTe ince filmlerinin de aynı çözeltiden elektrokimyasal olarak depozisyonunda metal iyonlarının aşırısı kullanıldı. Farklı konsantrasyon oranları için elde edilen XRD spektrumlarından faydalanılarak sadece PbTe filmine ait pikin gözleendiği değerler dikkate alındığında, Pb/Te konsantrasyon oranının yaklaşık 300 civarında olması gerektiği tespit edildi. Ayrıca bu elektrokimyasal kodepozisyon metodunda hem kurşunun ve hem de tellürün potansiyel altı depozisyonun gerçekleştiği potansiyel bölgesi göz önüne alınarak PbTe ince filmleri

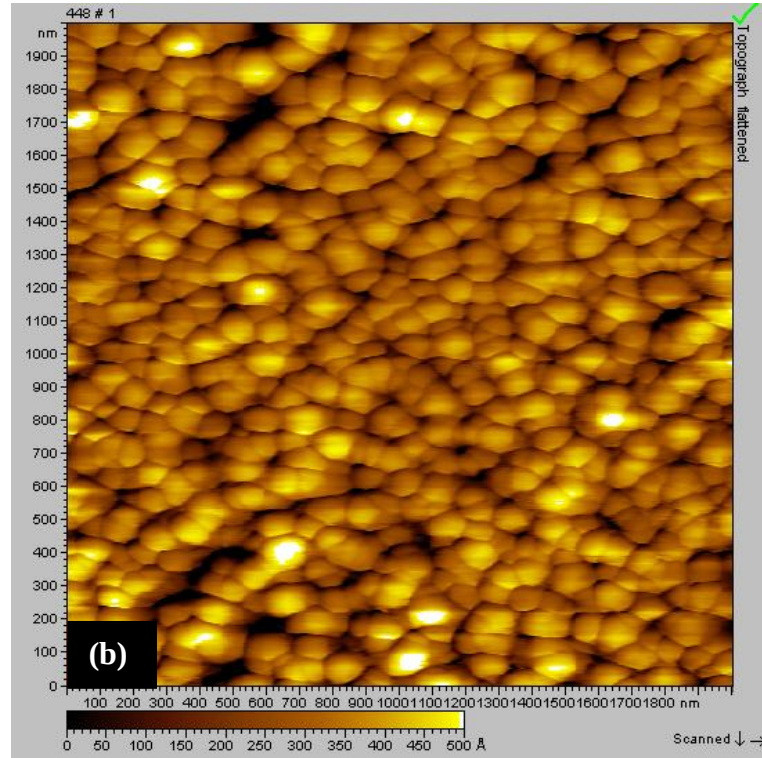
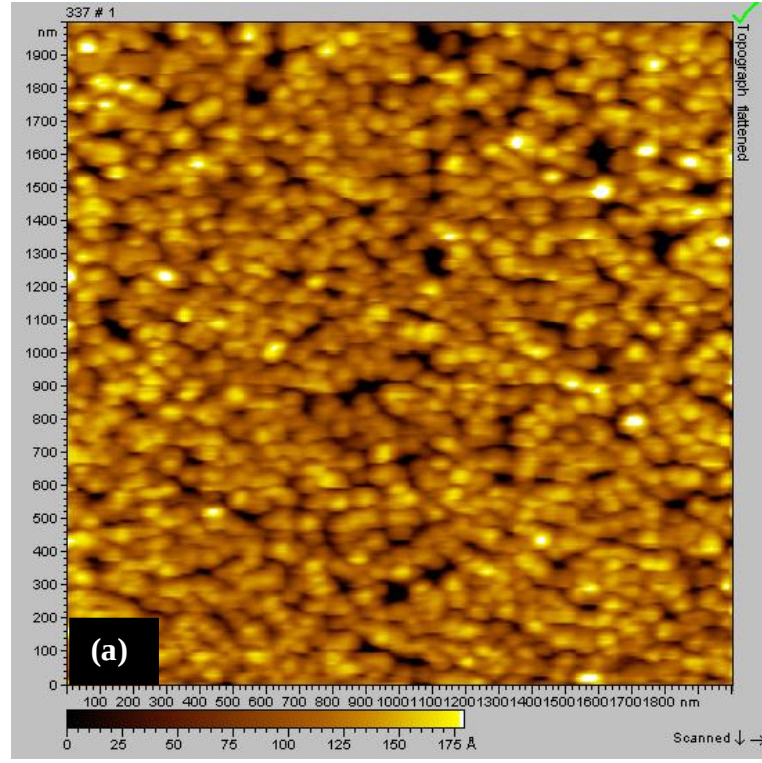
için uygun bir depozisyon potansiyeli belirlenmeye çalışıldı. Buna göre, pH'sı 9 olan ve 1 mM TeO₂, 0,32 M EDTA ve 0,3 M Pb⁺² içeren çözeltiden Au(111) elektrotu üzerine zamana bağlı olarak -620 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yapıldı.

Taramalı prob mikroskobu (SPM) kullanarak PbTe ince filmlerinin morfolojisini belirlemek amacıyla STM ve kontak mod AFM tekniklerinden yararlanıldı. Şekil 4.27'de PbTe ince filmlerinin çekirdekleşme ve çekirdek büyümesinin ilk aşamaları (1 µm x 1 µm) boyutlarındaki STM görüntüleri ile verilmektedir. 15 dakikalık bir elektrokimyasal depozisyon için elde edilen STM görüntüsü, yaklaşık olarak aynı boyutlara sahip PbTe nano parçacıklarının Au(111) elektrot üzerinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.27.a). Bu görüntü aynı zamanda Au(111) üzerinde PbTe nano parçacıklarının kimyasal olarak adsorplanan doygun bir tek tabakasından ziyade birbirlerinden ayrı kristal çekirdekleri şeklinde depozit olduğunun da bir delilidir. PbTe filminin bu topografik görüntüsü için çizilen yanal kesit profili ile (tipin dik z pozisyonu ile belirlenen) nano parçacıkların 10-15 nm çapına ve 5-7 Å kalınlığa sahip olduğu görülmektedir.

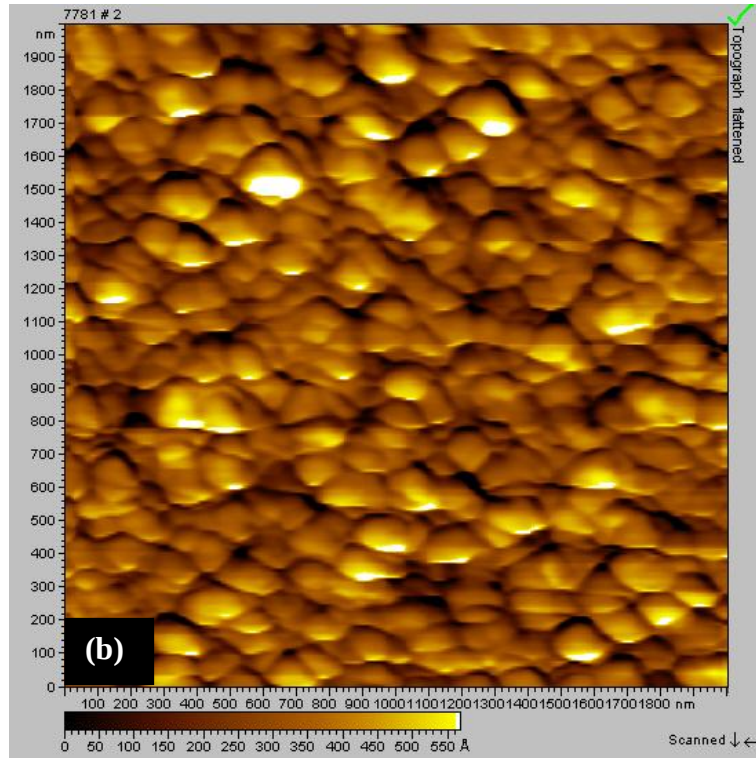
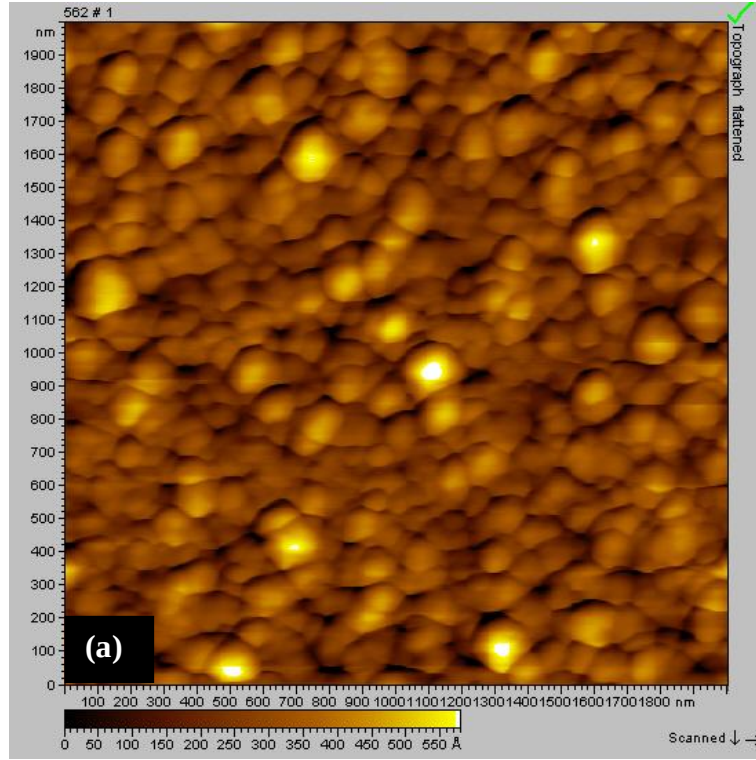
Depozisyon süresi 1 saate ulaştığında, PbTe nano parçacıklarının yüzey konsantrasyonunun ve boyutunun artarak yüzeyi tamamen kapladığı Şekil 4.27.b'de belirgin bir şekilde görülmektedir. Devam eden büyümenin yanal büyüme şeklinde geliştiği ve ilk tabakanın yaklaşık olarak 2 saatlik bir sürede tamamlandığı gözlenmektedir. Şekil 4.27.b'deki depozite ait yükseklik profili, aynı zamanda 0,5-0,7 nm'lik bir kalınlığa sahip PbTe depozisyonun atomik seviyedeki bir kontrol ile iki boyutlu bir büyüme şeklinde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Çünkü depozisyon zamanının artışıyla birlikte, nano parçacıkların boyutları giderek artarken aynı anda yüzeyde yeni çekirdeklerin oluştuğu fakat kalınlığın sabit kaldığı bir büyüme söz konusudur.



Şekil 4.27. Kurşun ve tellür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta **(a)** 15 dakika **(b)** 1 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (1 μm x 1 μm) boyutlarında alınan STM görüntüleri.



Şekil 4.28. Kurşun ve Tellür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta **(a)** 3 saat **(b)** 6 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (2 μm x 2 μm) boyutlarında alınmış AFM görüntüleri.



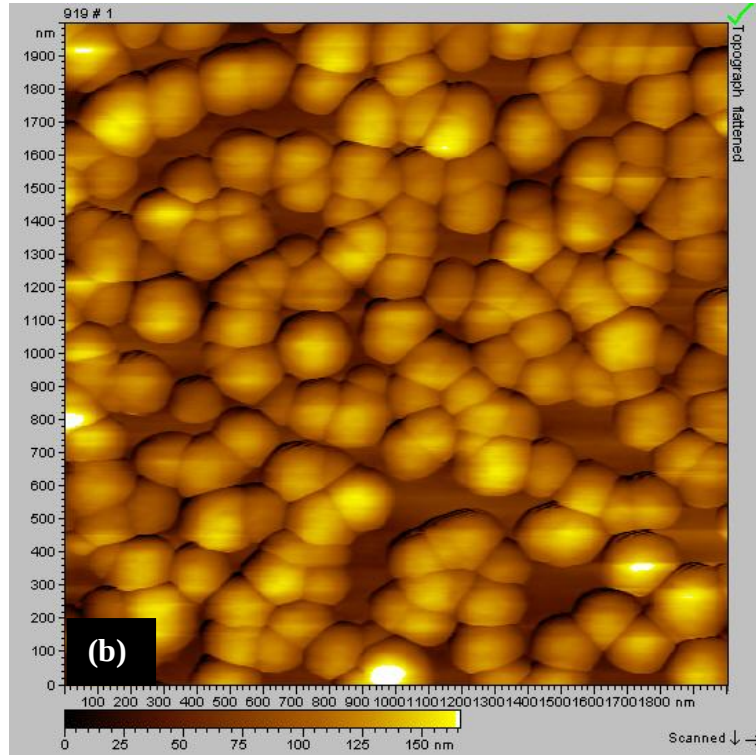
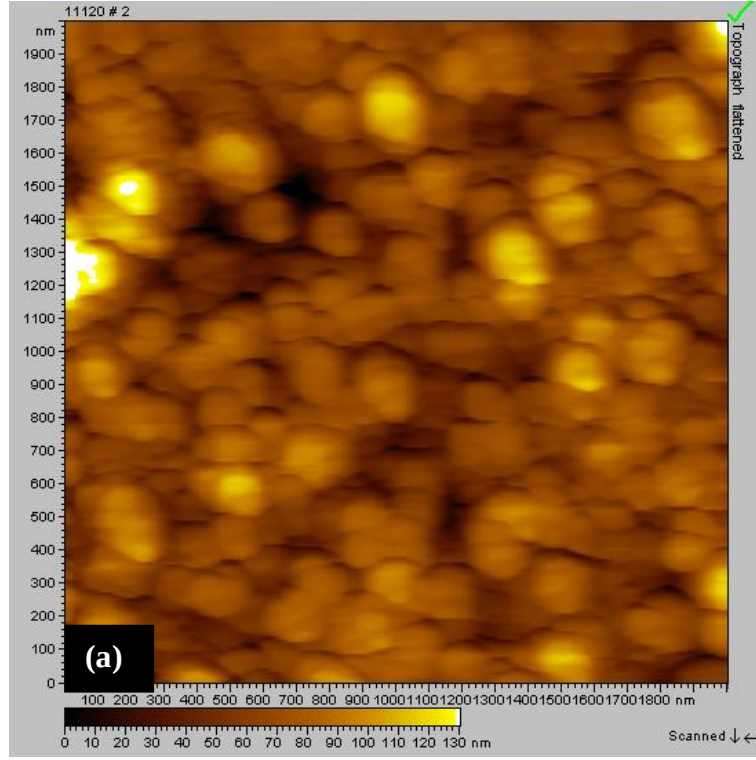
Şekil 4.29. Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta **(a)** 8 saat **(b)** 10 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (2 µm x 2 µm) boyutlarında alınmış AFM görüntüleri.

Aynı şartlar altında, depozisyon potansiyeli ve kurşun-tellür konsantrasyonu değiştirilmeksizin daha uzun sürelerde elektrodepozit edilen (3 saat ve üzeri) PbTe ince filmlerinin yüzey morfolojisi AFM tekniği kullanılarak karakterize edildi. Şekil 4.28’de, 3 ve 6 saatlik sürelerde depozit edilen PbTe’ün ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) boyutlarına sahip AFM görüntüleri verilmektedir. Depozisyon süresi 3 saate ulaştığında kaplanmış substrat üzerinde büyüyen PbTe nano parçacıklarının ortalama boyutlarının 30 nm civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.28.a). Depozisyon süresi 6 saate ulaştığında ise, parçacık boyutlarının ortalama 70 nm’lik değerlere ulaştığı ve filmi oluşturan taneciklerin daha yoğun bir hal aldığı Şekil 4.28.b’de açıkça görülmektedir.

Kurşun ve tellür içeren çözeltiden tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV’ta 8 saat ve 10 saat boyunca depozit edilen PbTe’ün (2000×2000) nm²’lik alanda alınan AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.29.a ve b’de verilmiştir. Sekiz saatlik depozisyon sonucunda elde edilen PbTe ince filmlerin morfolojisine dikkat edilecek olursa ~50 nm ve ~90 nm aralığında değişik boyutlara sahip çok sayıda küresel parçacığın yüzeye dağıldığı görülmektedir.

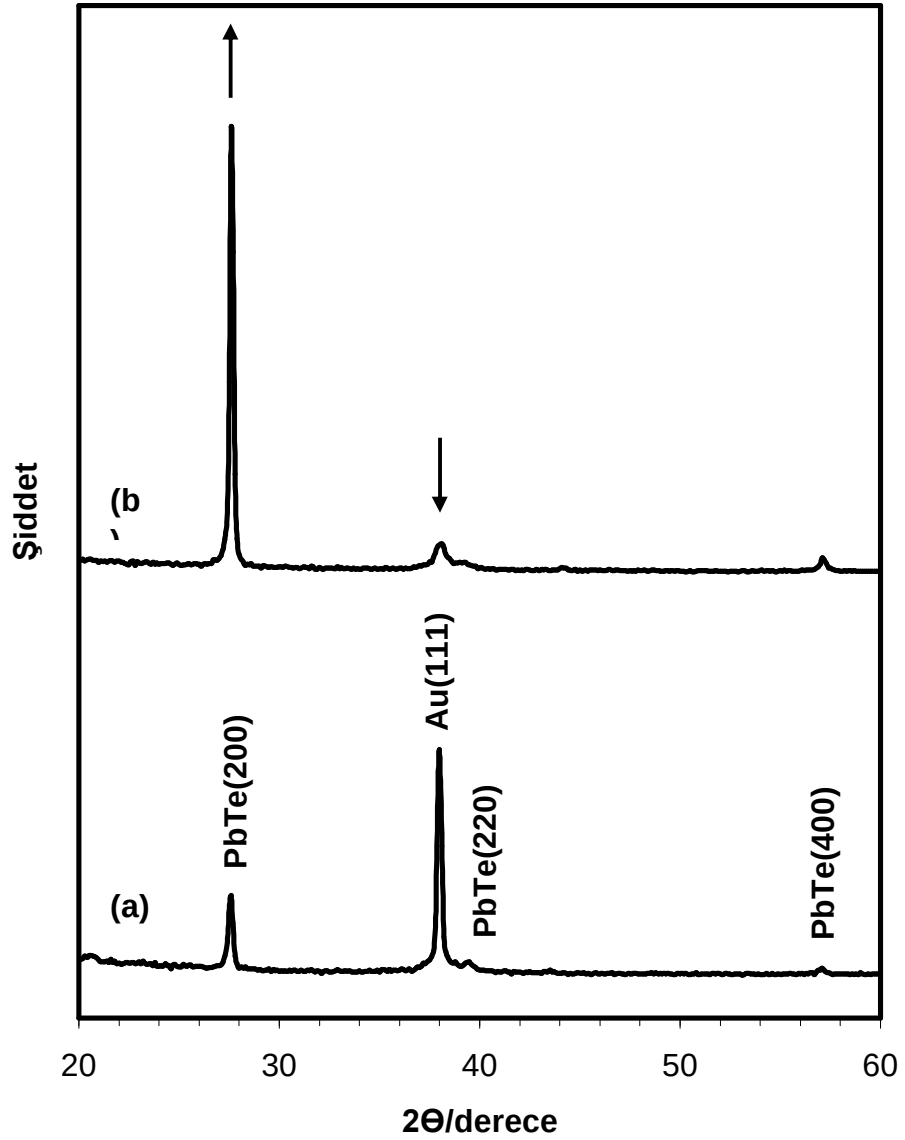
Depozisyon süresinin artışına paralel olarak kristal boyutunun da giderek arttığı ve 10 saat elektrodepozit edilen PbTe ince filmlerinin ise ortalama boyutları 110 nm olan küresel taneciklerden oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.29.b).

Şekil 4.30’da Au(111) substrat üzerinde 0,001 M TeO₂, 0,30 M Pb(CH₃COO)₂ ve 0,32 M EDTA ihtiva eden çözeltide 12 ve 15 saat -620 mV’ta depozit edilen PbTe’ün ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) boyutlarına sahip AFM görüntüleri verilmiştir. Depozisyon süresi 12 saat olduğunda PbTe ince filmlerinde kristal boyutu ortalama 150 nm (Şekil 4.30.a), depozisyon zamanı 15 saate ulaştığında ise kristal boyutu ortalama 200 nm’lere (Şekil 4.30.b) varmaktadır. Kulometrik ölçümler ile desteklenen bu topografik görüntüler, PbTe ince filmlerinin kristal boyutu ve filmin kalınlığının depozisyon zamanının artışıyla birlikte üç boyutlu (3D) olarak arttığını göstermektedir.



Şekil 4.30. Tek kristal forma sahip Au (111) substrat üzerinde, -620 mV'ta **(a)** 12 saat **(b)** 15 saat boyunca depozit edilen PbTe'ün (2 μm x 2 μm)'lik alanda alınan AFM görüntüleri.

4.4.3. PbTe'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi



Şekil 4.31. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde **(a)** 6 saat **(b)** 15 saat boyunca elektrokimyasal olarak depozit edilen PbTe ince filmlerinin XRD spektrumları.

Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, EDTA ile kompleksleştirilen kurşun ve tellür iyonlarını içeren çözeltiden -620 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile depozisyon süresi değiştirilerek PbTe filmleri büyütüldü. Sentezlenen bu filmlerin kristalografik özelliklerini belirlemek amacıyla XRD spektrumlarından yararlanıldı. Ancak 6 saatten daha kısa sürelerde büyütülen filmlerin XRD spektrumları, depozitin

düşük kalınlığa (kulometrik ölçümler ile belirlenen kalınlık yaklaşık olarak 10 nm) sahip olması nedeniyle substrat olarak kullanılan Au'nın (111) yönelimi haricinde herhangi bir pik içermediği gözlemlendi. Bu durumda kurşun tellürün elektrokimyasal oluşumunun PbS ve PbSe ile karşılaştırıldığında daha yavaş bir kinetiğe sahip olduğu söylenebilir.

Şekil 4.31'de farklı depozisyon zamanlarında hazırlanan örneklerin XRD spektrumları verilmiştir. (JCPDS-ICDD card 38-1435) ve (JCPDS-ICDD card 04-0784) sırasıyla PbTe ve Au'a ait standart kartlar olup, spektrumların analizinde ve mukayese edilmesinde kullanılmıştır. Şekil 4.31.a, tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde -620 mV'ta 0,001 M TeO₂, 0,32 M EDTA ve 0,3 M Pb(CH₃COO)₂ içeren çözeltiden 6 saat süre ile depozit edilen PbTe ince filmlerine ait 2,5 derece/dakika tarama hızı ve 0,05 derece tarama adımı ile alınan XRD spektrumunu göstermektedir. 6 saatlik bir süre ile Au(111) substrat üzerinde elektrokimyasal olarak büyütülen bu PbTe ince filminin XRD spektrumu, ikisi yüksek şiddete ve diğer ikisi de düşük şiddete sahip olmak üzere toplam dört kırınım piki içermektedir. Bu güçlü piklerden birisi PbTe'ün (200) düzleminden kaynaklanan $2\theta=27,6^\circ$ 'deki kırınım piki ve diğeri ise bu çalışmada substrat olarak kullanılan tek kristal forma sahip Au'nın (111) düzlemini gösteren $2\theta=38,2^\circ$ 'deki kırınım pikidir. $2\theta=39,5^\circ$ ve $57,1^\circ$ 'deki oldukça düşük şiddete sahip pikler ise sırasıyla PbTe'ün (220) ve (400) yönelimlerine ait kırınım pikleridir.

Şekil 4.31.b'de görüldüğü gibi, depozisyon zamanı 15 saate ulaştığında (220) ve (400) kırınımlarından kaynaklanan pikler kaybolurken, Au(111) kırınımından kaynaklanan pikin şiddeti azalır ve PbTe'ün (200) kırınımına ait pikin şiddeti ise artmaktadır. Bu durum filmdeki kristallerin, bu yönelimde büyümeyi tercih ettiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Ayrıca 6 ve 15 saatlik elektroliz sonucunda elde edilen PbTe filmlerine ait daha şiddetli ve daha dar XRD piki için belirlenen $0,368^\circ$ ve $0,178^\circ$ 'lik FWHM değerleri aynı zamanda depozisyon süresi arttıkça sentezlenen filmlerin daha büyük kristallerden oluştuğunu ifade etmektedir. Zamana bağlı olarak alınan AFM görüntüleri ve XRD spektrumları dikkate alındığında, iki boyutlu bir çekirdekleşme basamağından sonra yanal yönde devam eden bir büyüme ile PbTe ince filmlerinin

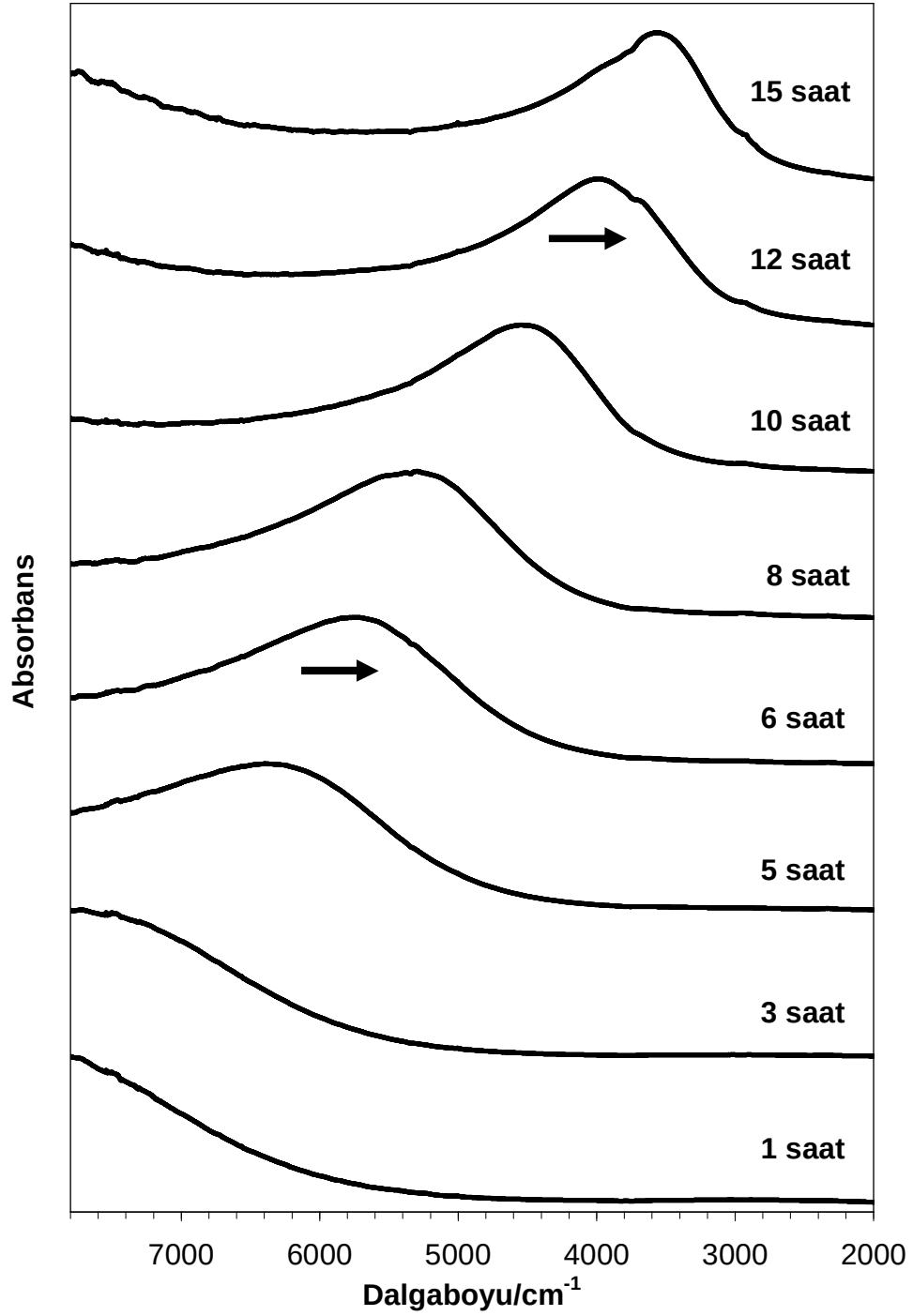
depozit olduğu sonucu çıkarılabilir. Ayrıca Au(111) substrat üzerinde farklı faza sahip kurşun tellür filmlerine veya metalik kurşun ve tellüre ait kırınım piklerinin gözlenmemesi geliştirdiğimiz bu yeni elektrokimyasal kodepozisyon metodu ile oldukça yüksek saflıkta PbTe filmlerin sentezlenebileceğini de göstermektedir.

4.4.4. PbTe’ün Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal olarak depozit edilen PbTe ince filmlerinin band aralığı enerjisi, refleksiyon-absorpsiyon FTIR (RA-FTIR) ölçümleri ile belirlendi. Farklı depozisyon zamanları için 7800-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilen PbTe’ün absorpsiyon spektrumları Şekil 4.32’de gösterilmektedir. Burada karşılaştırma amacıyla absorpsiyon maksimumları nisbi olarak yeniden ölçeklendirilmiştir. 1 ile 15 saat arasında büyütülen PbTe filmlerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon ölçümleri, ince filmlerde kuantum hapsolmeden kaynaklandığına inanılan, temel soğurma kıyıları (absorpsiyon piklerinin başladığı dalga sayısı değerleri) çok güçlü bir maviye kayma göstermektedir. 1, 3, 5, 6, 8, 10, 12 ve 15 saatlik sürelerde depozit edilen ince filmler için ölçülen soğurma kıyıların karşılık geldiği dalga sayıları sırasıyla 6760, 6360, 5240, 4830, 4430, 3870, 3060 ve 2660 cm^{-1} ’dir. Film kalınlığının artışıyla birlikte soğurma kıyıları 6760 cm^{-1} (1 saat)’den, yığın (bulk) materyallerin karakteristik değeri olan 2660 cm^{-1} (15 saat)’e doğru kaymaktadır. Kısacası bu durumda, depozisyon süresinin artışına paralel olarak PbTe ince filmlerinin hem absorpsiyon maksimumlarında ve hem de soğurma kıyılarındaki yüksek enerjili bölgeden (maviden) daha düşük enerjili bölgeye (kırmızıya) doğru bir kayma gözlenmektedir.

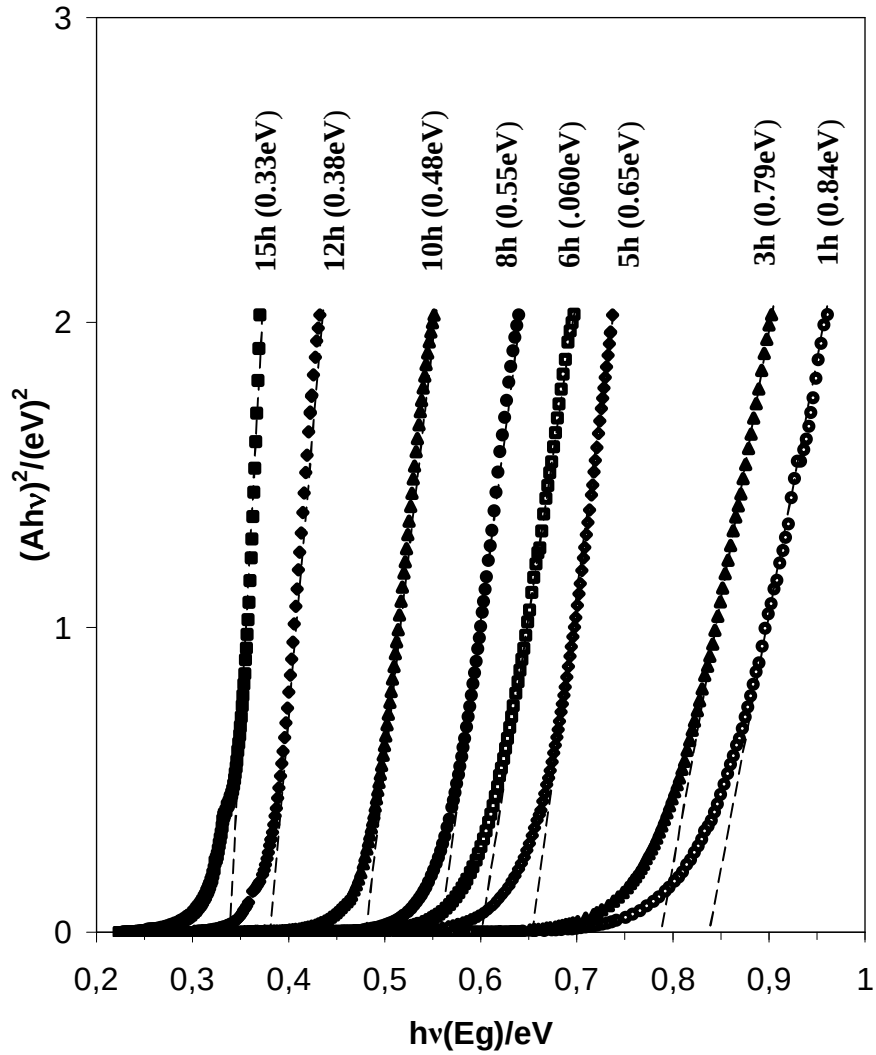
Depozisyon süresiyle birlikte kalınlıkları değişen PbTe filmlerinin band aralığı enerjisi değerleri, PbS ve PbSe ince filmlerindeki gibi $(Ah\nu)^2$ ’nin $h\nu$ ’ye karşı grafiğinden elde edilen eğrinin, lineer kısmının enerji eksenine $(h\nu)$ ekstrapolasyonu ile belirlendi (Şekil 4.33). Depozit edilen PbTe ince filmlerinin band aralığı enerji değerleri 1, 3, 5, 6, 8, 10, 12 ve 15 saat için sırasıyla 0,84, 0,79, 0,65, 0,60, 0,55, 0,48, 0,38 ve 0,33 eV olarak bulundu. Burada depozisyon süresi 1 saatten 15 saate değiştirildiğinde temel

soğurma kıyılarının dalga boyunun 4100 cm^{-1} band aralığı enerjisinin ise $0,51 \text{ eV}$ kayma gösterdiği açık olarak görülmektedir.



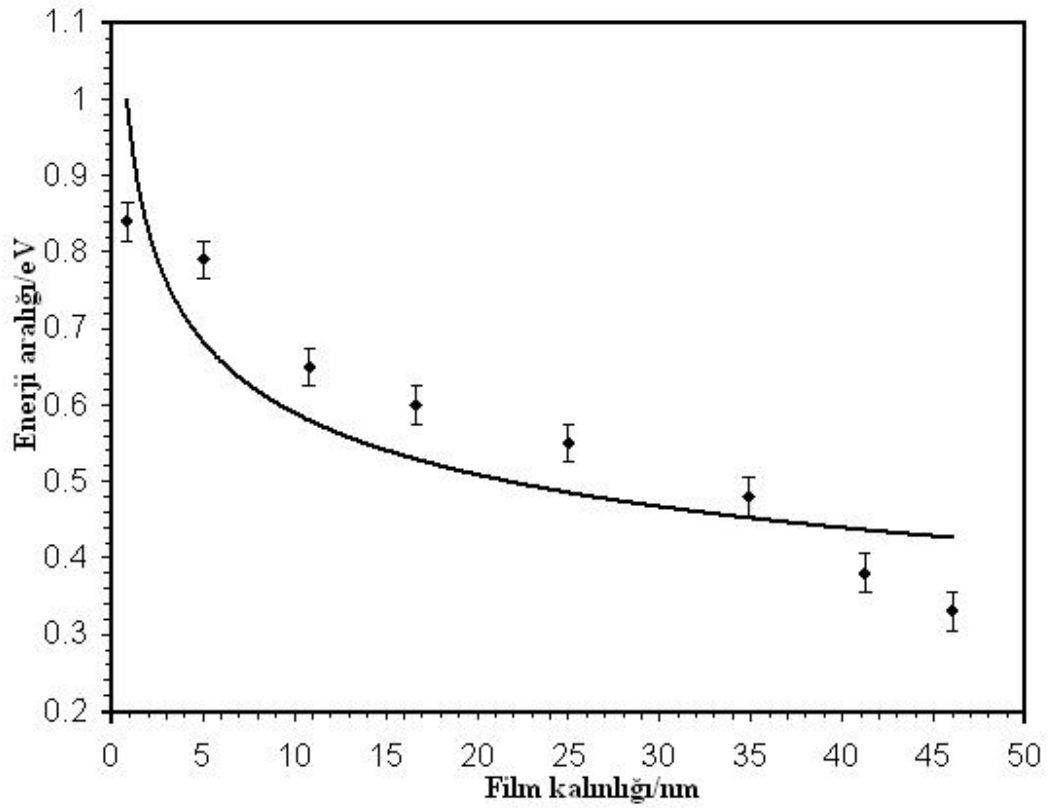
Şekil 4.32. Farklı depozisyon zamanlarında Au substratlar üzerinde depozit edilen PbTe filmlerinin refleksiyon-absorpsiyon FTIR spektrumları (RA-FTIRS).

Ayrıca 15 saat süre ile elektrokimyasal olarak depozit edilen filmlerin band aralığı enerjisinin (0,33 eV), daha önceden yığın PbTe'ün literatürde verilen band aralığı enerjisi değeriyle oldukça uyumlu olduğu görülür (Jdanov *et al.* 2004).



Şekil 4.33. PbTe'ün farklı depozisyon zamanları için $(Ahv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.

Bu sonuçlar materyallerin band aralığı enerjisinin direkt olarak film kalınlığı, diğer bir değişle depozisyon zamanı ile ilişkili olduğunu açıkça göstermektedir. Sentezlenen PbTe filmlerinin absorpsiyon spektrumunda meydana gelen belirgin maviye kayma, aşırı ince film kalınlığından kaynaklanan elektron-hol çiftinin kuantum hapsolmesinden ileri gelmektedir.



Şekil 4.34. PbTe’ün band aralığı enerjisinin film kalınlığına bağlı olarak değişimi.

Yüzey alanı bilinen bir elektrot üzerine farklı zamanlarda depozit edilen PbTe ince filmlerinin kalınlıkları, zamana bağlı olarak depozisyon esnasında devreden geçen yük miktarı kullanılarak hesaplandı. PbTe ince filmlerin kalınlığının bir fonksiyonu olarak deneysel olarak belirlenen band aralığı enerjileri değerlerine ait grafik Şekil 4.34’de verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi film kalınlığı band aralığı enerjileri ile eksponansiyel bir değişim göstermekte ve kalınlık ~ 46 nm’ye yaklaştığında elektrokimyasal olarak depozit edilen PbTe’ün band aralığı enerji değeri yığın değerine ulaşmaktadır. Kurşun tellür, PbSe (46 nm)’den daha büyük uyarma Bohr yarıçapına sahiptir. Bu değer yaklaşık olarak, PbTe ince filmlerinin kritik bulk kalınlığı için deneysel olarak elde edilen değerle oldukça uyumludur. Kısacası, film kalınlığı azaldıkça band aralığı enerji değerlerinde beklenen artış gözlenmektedir. Bu durum, PbTe ince filmlerinde kuantum hapsolme etkisinin, 46 nm’nin altındaki filmlerde gözlenebileceğinin de bir ifadesidir.

5. SONUÇ

PbS, PbSe ve PbTe ince filmleri Au(111) substrat üzerinde yeni ve pratik bir elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi ile büyütüldü ve X-ışınları kırınımı, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve yansıma-soğurma-FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. 0,1 M EDTA, 0,05 M Pb^{+2} ve 2 mM sülfür ihtiva eden asidik çözeltide (pH:4) potansiyelin -480 mV'da sabit tutulmasıyla elde edilen PbS ince filmlerinin depozisyonunun zamana bağlı gelişimi STM ve AFM teknikleriyle incelendi. Kısa süreli depozisyon için elde edilen STM incelemeleri, Au(111) tek kristal elektrot üzerinde PbS ince filmlerinin 2-boyutlu çekirdekleşme ve büyümesini açık bir şekilde gösterdi. PbS'e ait AFM incelemeleri Au(111) substrat üzerinde büyütülen filmin, (200) yönelimine sahip kübik yapının karakteristik özelliği olan kare teraslardan oluştuğunu gösterdi. Birbirlerini 45° 'lik açılarla kesen bu kare yüzeylerin daha önceden hiçbir elektrokimyasal metotla ulaşılamayan 1000 nm'lik büyüklüğe ve oldukça yüksek kristal özelliğe sahip olduğu belirlendi. AFM çalışmalarından elde edilen kübik PbS kristal yapılarının daha iyi anlaşılması amacıyla kurşun sülfür filmlerinin kristal yapıları X-ışınları kırınımı ile aydınlatıldı. Au(111) elektrotu üzerinde EDTA ile kompleksleştirilen kurşun ve sülfür iyonlarını içeren çözeltiden zamana bağlı olarak değişik kalınlıklarda depozit edilen PbS filmlerinin X-ışınları kırınım spektrumları karşılaştırıldı. Au(111) substrat üzerinde kısa süreli depozisyonlar için elde edilen spektrumun PbS'ün (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanan $2\theta=25,9^\circ$, $30,1^\circ$, $43,1^\circ$ ve $50,9^\circ$ 'de güçlü kırınım pikleri ve çalışmamızda substrat olarak kullandığımız tek kristal forma sahip altının (111) düzlemine ait $2\theta=38,2^\circ$ 'de güçlü bir kırınım piki içerdiği tespit edildi. Daha uzun süreli depozisyona ait XRD spektrumundan, PbS'ün (111), (220) ve (311) ve Au'n (111) kırınımından kaynaklanan yansıma piklerinin kaybolduğu ve PbS'ün (200) yönelimine ait pikinin şiddetinin artarak tek pik haline geldiği gözlemlendi. PbS ince filmlerinin kuantum hapsolme etkilerini açıklayabilmek amacıyla refleksiyon-absorpsiyon FTIR ölçümlerinden yararlanıldı. 5 dakikadan başlanarak beşer dakikalık aralıklarla substrat yüzeyine elektrodepozit edilen PbS ince filmlerinin absorpsiyon spektrumları alındı. Depozisyon süresiyle birlikte kalınlıkları değişen PbS filmlerinin

absorpsiyon maksimumunun (1290 nm'den) daha uzun dalga boylu bölgeye (1960 nm'ye) kaydığı gözlemlendi. Yine bu absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(Ah\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiğinin ekstrapolasyonu ile elde edilen band aralığı enerjilerinin, film kalınlığının artışına paralel olarak 0,87 eV'dan 0,41 eV'a kadar azalma gösterdiği tespit edildi. Kısacası, boyut küçüldükçe kuantum hapsolme etkisinin sonucu olarak elektrodepozit edilen PbS ince filmlerinin band aralığı enerjisi bulk değerine (0,41 eV) göre 0,46 eV'luk bir maviye kayma gösterdiği tespit edildi. Absorpsiyona karşılık kalınlık grafik edildiğinde ise PbS'ün yığın bant aralığı değerine, yaklaşık 19 nm kalınlığa gelince ulaştığı görüldü.

1,25 mM SeO_2 , 0,4 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,42 M EDTA ihtiva eden çözeltiden (pH:5) -330 mV'da elektrodepozit edilen PbSe ince filmlerine ait STM incelemeleri, tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde PbSe oluşumunun 3-boyutlu bir çekirdekleşme ve büyüme ile başladığını gösterdi. Artan film kalınlığı ile birlikte PbSe parçacıklarının boyutlarının giderek arttığı ve bir araya gelerek düzenli kristalin bir yapı oluşturdukları daha uzun sürelerle (30 dakika ve üzeri) ait AFM görüntüleri ile tespit edildi. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, EDTA ile kompleksleştirilen kurşun ve selenyum içeren çözeltide kısa süreli yapılan elektrolizle depozit edilen PbSe filmine ait XRD spektrumunun başlıca 6 pik içerdiği tespit edildi. Depozisyon süresindeki artışla birlikte PbSe'ün (111), (220), (311) ve (222) ve altının (111) refleksiyonundan kaynaklanan bu yansıma piklerinin şiddetinin azaldığı ve $2\theta=29,1^\circ$ 'de gözlenen kübik PbSe'ün (200) kırınımından kaynaklanan yansıma pikinin şiddetinin artarak tek pik haline geldiği gözlemlendi. Bu durum, PbSe ince filmlerinin depozisyon süresine paralel olarak tek bir yönelimdeki büyümeyi tercih ettiğini ifade etmektedir. Bu yeni elektrokimyasal yöntemle sentezlenen bileşik yarıiletken PbSe ince filmlerinin optiksel özelliklerini analiz etmek için refleksiyon-absorpsiyon FTIR (RA-FTIR) spektrofotometresinden yararlanıldı. Değişik kalınlıklara sahip PbSe ince filmlerinin absorpsiyon ölçümlerine göre depozisyon süresi kısaldıkça band aralığı enerji değerlerinde artış gözlemlendi. Buradaki ölçümlerde depozisyon süresi 15 dakikadan 2 saate değiştirildiğinde pik başlangıcının dalga sayısının 3010 cm^{-1} , band aralığı enerjisinin ise 0,37 eV'luk kayma gösterdiği açık bir şekilde tespit edildi. Band aralığı

enerjisi ile eksponansiyel olarak değişen PbSe film kalınlığının yaklaşık olarak 46 nm'ye ulaştığı kritik film kalınlığından sonra yığın enerji aralığı değeri olan 0,28 eV'a ulaşıldığı görüldü.

Termoelektrik özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çeken ve diğer kurşun kalkojenitlerin sentez yöntemlerinin bazılarıyla sentezlenemeyen PbTe' n depozisyonu geliştirdiğimiz bu yeni UPD temeline dayanan ko-depozisyon metodu ile gerçekleştirildi. 1 mM TeO₂, 0,32 M EDTA ve 0,3 M Pb(CH₃COO)₂ içeren çözeltide (pH:9) -620 mV'da depozit edilen PbTe ince filmlerinin, iki boyutlu çekirdekleşme ve büyüme mekanizmasını izlediği zamana bağlı olarak elde edilen STM ve AFM görüntüleri ile belirlendi. X-ışınları kırınımı çalışmalarında, 2 =27,60 'de kübik PbTe' n (200) yönelimine ait ve 2 =38,20 'de Au substratın (111) yöneliminden kaynaklanan güçlü kırınım pikleri gözlendi. Ayrıca bu spektrumda 2 =39,5  ve 57,1 'de gözlenen zayıf kırınımaların PbTe' n sırasıyla (220) ve (400) yönelimlerine ait olduğu belirlendi. PbTe film kalınlığının artışına bağlı olarak (200) yönelimindeki kırınım pikinin şiddetinin arttığı buna karşın (220) ve (400) yönelimlerine ait piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlendi. Bu durum, PbTe ince filmlerinin depozisyon süresine paralel olarak tek bir yönelimdeki büyümeyi tercih ettiğini ifade etmektedir. PbTe ince filmlerinin kuantum hapsolma etkilerini inceleyebilmek için Au levhalar üzerinde moleküler absorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Depozisyon süresine bağlı olarak değişik kalınlıklara sahip kurşun tellür ince filmlerinin RA-FTIR sonuçları, PbTe band aralığı enerji değerinin film kalınlığı arttı a azaldığını gösterdi. 1 ile 15 saat arasında büyütülen PbTe filmlerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon ölçümleri, ince filmlerde kuantum hapsolmadan kaynaklandığına inanılan, pik başlangıcında çok güçlü bir maviye kayma gösterdi. Temel soğurma kıyılarının dalga sayısının 4100 cm⁻¹, sentezlenen ince filmlerin band aralığı enerjisinin ise 0,51 eV'luk bir kayma gösterdiği belirlendi.

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.
- Alivisatos, A. P., 1996. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*. 271, 933.
- Aloisi, G. D.; Cavallini, M.; Innocenti, M., Foresti, M.L.; Pezzatini, G., Guidelli, R. 1997. In Situ STM and Electrochemical Investigation of Sulfur Oxidative Underpotential Deposition on Ag(111). *J. Phys. Chem. B* 101, 4774-4780.
- Alvarez-Rizatti, M., Jüttner, K. 1983. Electrocatalysis of oxygen reduction by UPD of lead on gold single-crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 144, 351-363.
- Andrews R.W., Johnson D.C., 1975. Voltammetric deposition and stripping of selenium(IV) at a rotating gold-disk electrode in 0.1M perchloric acid. *Anal. Chem.*, 47, 294.
- Andricacos, P.C., 1999. Copper On-Chip Interconnections A Breakthrough in Electrodeposition to Make Better Chips. *Interface*, 8, 32.
- Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., Dekker, C. 2001. Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science*, 294, 1317.
- Bakkers, E. P. A.M., Vanmaekelbergh, D. 2000. Resonant electron tunneling through semiconducting nanocrystals in a symmetrical and an asymmetrical junction. *Phys. Rev. B*, 62, R7743.
- Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J. 1985. *Standart Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York.
- Beaunier, L., Cachet, H., Cortès, R., Froment, M. 2002. Electrodeposition of PbSe epitaxial films on (111) InP. *Electrochemistry Communications*, 2, 508.
- Beaunier, L., Cachet, H., Cortès, R., Froment, M. 2000. Epitaxial electrodeposition of lead telluride films on indium phosphide single crystals. *J. Electroanal. Chem.*, 532, 215.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E., 1982. *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.
- Brus, L.E., 1991. Squeezing light from silicon. *Nature*, 353, 301.
- Cavallini, M., Aloisi, G., Guidelli, R. 1999. An in Situ STM Study of Selenium Electrodeposition on Ag(111). *Langmuir*, 15, 2993.
- Chen, C.H., Gewirth, A.A. 1992. Correlation of electrode surface structure with activity toward peroxide electroreduction for bismuth monolayers on gold(111). *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5439.
- Chen, C.H., Washburn, N., Gewirth A.A. 1993. In situ atomic force microscope study of lead underpotential deposition on gold (111): structural properties of the catalytically active phase. *J. Phys. Chem.* 97, 9754.

- Clavier, J., Faure, R., Guinet, G., Durand, R. 1980. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. *J. Electroanal. Chem.*, 107, 205.
- Cohen, M.L., Chou, M.Y. and Knight, W.D., 1987. Physics of metal clusters. *J. Phys. Chem.*, 91, 3141.
- Damoradara Das, V., Seetharama Bhat, K. 1990. *J. Mater. Sci.*, 1, 169.
- Dashevsky, Z., Balenchuk, A., Garstein, E., Shapoval, O. 2004. PbTe films grown by hot wall epitaxy on sapphire substrates. *Thin Solid Films*, 451, 256.
- Demir, U., Shannon, C. 1994. A Scanning Tunneling Microscopy Study of Electrochemically Grown Cadmium Sulfide Monolayers on Au(111). *Langmuir*, 10, 2794.
- Demir, U., Shannon, C. 1996. Electrochemistry of Cd at $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -S/Au(111): Kinetics of Structural Changes in CdS Monolayers. *Langmuir*, 12, 594.
- Efros, A.L., Ekimov, A.I., 1982. *Soviet Phys. Semicond.*, 16, 772.
- Engelsmann, K., Lorenz E. Schmidt, W.J. 1980. Underpotential deposition of lead on polycrystalline and single-crystal gold surfaces: Part I. Thermodynamics. *J. Electroanal. Chem.* 114, 1-10.
- Esaki, L., Tsu, R. 1970. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *IBM J. Res. Dev.* 14 61.
- Evans, D:H:, Oconnel, K.M., Pterson, R.A., Kelly, M.J. 1983. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 60, 290.
- Fainer, N.I., Cosinova, M.L., Rumyantsev, Y.M., Salman, E.G., Kuznetsov, F.A. 1996. Growth of PbS and CdS thin films by low-pressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates. *Thin Solid Films* 280, 16.
- Fischer, H. 1943. *Z. Electrochem.* 49, 343.
- 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.
- Fox, M. 2005. *Quantum Optics*. Oxford University Press.
- Frendler, J.H., Meldrum, F.C. 1995. The colloid-chemical approach to nanostructured materials. *Adv. Mater.*, 7, 607.
- Gadave, K. M., Jodgudri, S. A., Lokhande, C. D. 1994. Chemical deposition of PbS from an acidic bath. *Thin Solid Films*, 245, 1.
- Gao, X., Zhang, Y., Weaver, M.J. 1992. Observing surface chemical transformations by atomic-resolution scanning tunneling microscopy: sulfide electrooxidation on gold(111). *J. Phys. Chem.*, 96, 4156.
- Gichuhi, A., Bone, B.E., Demir, U., Shannon, C. 1998. electrochemistry of S adlayers at underpotetially deposited Cd on Au(111): Implications fort he electrosynthesis of high-quality CdS thin films. *J. Phys. Chem. B*, 102, 6499.
- Gobrecht, H., Liess, H. D., Tausend, A., 1963. Electrochemische Abscheidung von Metallseleniden. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 930.
- Gorer, S., Albu-Yaron, A., Hodes, G. 1995. Microstructure and morphology evolution in chemical solution deposited semiconductor films: 3. PbSe on GaAs vs. Si substrate. *Chem. Mater.* 7, 1243.
- Gorer, S., Albu-Yaron, A., Hades, G. 1995. Quantum Size Effects in Chemically Deposited, Nanocrystalline Lead Selenide Films. *J. Phys. Chem.*, 99, 16442.

- Green, M., Hanson, K.J., Lindau, I. 1990. STM Observations of the Underpotential Deposition and Stripping of Pb on Au(111) under Potential Sweep Conditions. *J. Electrochem. Soc.* 137, 3493-3498.
- 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.
- Hamelin, K. 1984. Underpotential deposition of lead on single crystal faces of gold: Part I. The influence of crystallographic orientation of the substrate. *J. Electroanal. Chem.* 165, 167-180.
- Harman, T.C., Taylor, P.J., Walsh, M.P., LaForge, B.E. 2002. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science*, 297, 2229.
- Harrison, J. A. and Thirsk, H. R., 1977. In *Electroanal. Chem.*, Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, New York, 5, 67.
- Hatchett, D. W., White, H.S. 1996. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver. *J. Phys. Chem.*, 100, 9854-9859
- 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.
- Henglein, A. 1989. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.*, 89, 1861.
- Hens, Z., Kooij, E.S., Allan, G., Grandidier, B., Vanmaekelbergh, D. 2005. Electrodeposited nanocrystalline PbSe quantum wells: synthesis, electrical and optical properties. *Nanotechnology*, 16, 339.
- Herrero, J., Guillen, C. 1991. Study of the optical transitions in electrodeposited CuInSe₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 69, 429.
- Heyrovsky, J., 1922. Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodu. *Chem. Listy*, 16, 256.
- Hodes, G., Manassen, J., Cahen, D. 1976. Photoelectrochemical Energy Conversion and Storage Using Polycrystalline Chalcogenide Electrodes. *Nature*, 261, 403.
- Hsieh, S., Gewirth, A.A. 2002. Poisoning the catalytic reduction of peroxide on Pb underpotential deposition modified Au Surfaces with iodine. *Surface Science*, 498, 147.
- Hsu, K.F., Loo, S., Guo, F., Chen, W., Dyck, J.S., Uher, C., Hogan, T., Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G. 2004. Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science* 303, 818.
- Huang, B.M., Lister, T.E., Stickney, J.L. 1997. Se adlattices formed on Au(100) studies by LEED, AES, STM and electrochemistry. *Surface Science*, 392, 27.
- Isshiki, M., Endo, T., Masumoto, K., Usui, Y. 1990. Epitaxial Growth of PbS Thin Films from Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* 137, 2697.
- Ivanou, D.K., Strelsov, E.A., Fedotov, A.K., Mazanik, A.V., Fink, D., Petrov, A. 2005. Electrochemical deposition of nanocrystalline PbSe layers onto p-Si(100) wafers. *Thin Solid Films*, 487, 49.
- Jacobsen, E., Sawyer, D.T. 1967. Electrochemical reduction of sulfur dioxide at a mercury electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 15, 181.
- Jackson, F., Berlouis, L.E.A., Rocabois, P. 1996. Layer-by-layer electrodeposition of cadmium telluride onto silicon. *J. Cryst. Growth*, 159, 200.
- Jarzabek G., Kublik Z., 1980. Cyclic and stripping voltammetry of Se(+4) and Se(-2) at carbon electrodes in acid solutions *J. Electroanal. Chem.*, 114,165.

- Jdanov, A., Pelleg, J., Dashevsky, Z., Shneck, R. 2004. Growth and characterization of PbTe films by magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering B*, 106, 89.
- Joo, J., Na, H.B., Yu, T., Yu, J.H., Kim, Y.W., 2003. Generalized and Facile Synthesis of Semiconducting Metal Sulfide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11100.
- Jungbluth, E.D. 1993. Semiconductors Gallium Nitride: Will It Impact Semiconductor Technology. *Laser Focus World*, 29(8), 33.
- Kannainen, T., Lindroos, S., Ihanus, J., Leskela, M. 1996. Growth of lead selenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique. *Journal of Materials Chemistry*, 6, 983.
- Kazacos, M.S., Miller, B., 1980. Studies in Selenious Acid Reduction and CdSe Film Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 127, 869.
- Kolb, D.M., 1978. Gerischer, H., Tobias, C.W.(Eds.) 1978. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, New York, p 125.
- Kolb, D.M., Schneeweiss, M:A. 1999. *Scanning Tunneling Microscopy for Metal Deposition Studies*. The Electrochemical Society Interface.
- Kroger, F.A. 1978. Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds. *J. Electrochem. Soc.*, 125, 2028.
- Lay, M.D., Varazo, K., Stickney, J.L. 2003. Formation of Sulfur Atomic Layers on Gold from Aqueous Solutions of Sulfide and Thiosulfate: Studies Using EC-STM, UHV-EC, and TLEC. *Langmuir*, 19, 8416-8427.
- Lay, M.D., Stickney, J.L. 2004. EC-STM Studies of Te and CdTe atomic Layer Formations from a Basic Te Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 151 (6), C431-C435.
- Lide, D.R. 1996-1997. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 77th ed, Boca Raton.
- Lister, T. E., Stickney, J. L., 1996. Formation of the first monolayer of CdSe on Au(111) by electrochemical ALE. *Appl. Surf. Sci.* 107, 153.
- Lokhande, C.D. 1987. Pulse Plated Electrodeposition of CuInSe₂ Films. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1727.
- 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 Science*, 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. Crystal Growth*, 271, 55.
- Mayer, D., Dretschkow, Th., Ataka, K., Wandlowski, Th., 2002. *J. Electroanal. Chem.*, 000, 1-16.
- Meldrum, F.C., Flath, J., Knoll, W. 1997. Chemical Deposition of PbS on Self-Assembled Monolayers of 16-Mercaptohexadecanoic Acid. *Langmuir*, 13, 2033.
- Meldrum, F.C., Flath, J., Knoll, W. 1999. Formation of patterned PbS and ZnS films on self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 348, 188.

- Milazzo, G., Caroli, S. 1978. Tables of Standart Electrode Potentials. John Wiley and Sons, Chiester.
- Molin, A.N., Dikumar, A.I. 1995. electrochemical deposition of PbSe thin films from aqueous solutions. Thin Solid Films, 265, 3.
- Mondal, A., Mukherjee, N., Bhar, S.K., Banerjee, D. 2006. An electrochemical technique to deposit thin films of PbTe. Thin Solid Films, 515, 1255.
- Mortimer, C.E. 1997. Modern Üniversite Kimyası. Çağlayan Kitabevi.
- 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.
- Naves, P.M., Gonzaga, T.N., Monte, A.F.G., Dantas, N.O. 2006. Band gap energy of PbS quantum dots in oxide glasses as a function of concentration. Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 3633.
- Nosaka, Y. 1991. Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles: an application. J. Phys. Chem. 95,5054.
- 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.
- Oh, I., Gewirth, A.A., Kwak, J. 2001. Electrocatalytic Dioxygen Reduction on Underpotentially Deposited Tl on Au(111) Studied by an Active Site Blocking Strategy. Langmuir 17, 3704.
- Oh, I., Gewirth, A.A., Kwak, J. 2003. Electrocatalytic dioxygen reduction on underpotentially deposited Pb on Au(111) studied by an active site blocking strategy. Journal of Catalysis 213, 17–22.
- Oliveira, G.M., Barbosa, L.L., Broggi, R.L., Carlos, I.A. 2005. J. Electroanal. Chem. 578, 15-158.
- Oyamatsu, D., Kuwabata, S., Yoneyama, H. 1999. Underpotential deposition behavior of metals onto gold electrodes coated with self-assembled monolayers of alkanethiols. J. Electroanal. Chem., 473, 59.
- Öznülür, T., Demir, U. 2002. Formation of Bi₂S₃ thin films on Au(111) by electrochemical atomic layer epitaxy: kinetics of structural changes in the initial monolayers. J. Electroanal. Chem., 529, 34.
- Panicker, M.P.R., Knaster, M., Kröger, F.A., 1978. Cathodik Deposition of CdTe from Aqueus Electrolytes. J. Electrochem.Soc., 125, 566.
- Pietryga, J.M., Schaller, R.D., Werder, D., Stewart, M.H., Klimov, V.I., Hollingsworth, J. A. 2004. Pushing the Band Gap Envelope: Mid-Infrared Emitting Colloidal PbSe Quantum Dots. J. Am. Chem. Soc., 126, 11752.
- Pramanik, P., Biswas, S., Basu, P.K., Mondal, A. 1990. A chemical method for the deposition of semiconducting lead selenide thin film. J. Mater. Sci. Lett. 9,1120.
- Rajeshwar, K. 1992. Electrosynthesized thin films of group II-VI compound semiconductors, alloys and superstructures. Adv. Mater. 4, 23.
- Rao, G.S.R., Reddy, S.J., 1985. Cyclic voltammetry and chronoamperometry of selenium and tellurium. Acta Chimica Hungarica, 118, 241.

- Saloniemi, H., Kanninen, T., Ritala, M., Leskelä, M. 1998. Electrodeposition of PbTe thin films. *Thin Solid Films* 326, 78.
- Saloniemi, H., Kanninen, T., Ritala, M., Leskelä, M., Lappalainen, R. 1998. Electrodeposition of lead selenide thin films. *J. Mater. Chem.*, 8, 651.
- Saloniemi, H., Kemell, M., Ritala, M., Leskelä, M. 2000. Electrochemical quartz crystal microbalance and cyclic voltammetry studies on PbSe electrodeposition mechanisms. *J. Mater. Chem.*, 10, 519.
- Saloniemi, H. 2000. Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films. VTT Publications, p423.
- Saloniemi, H., Kemell, M., Ritala, M., Leskelä, M. 2000. PbTe electrodeposition studied by combined electrochemical quartz crystal microbalance and cyclic voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 482, 139.
- Sayed, S.M., Juttner, K. 1983. Electrocatalysis of oxygen and hydrogen peroxide reduction by UPD of bismuth on poly- and mono-crystalline gold electrodes in acid solutions. *Electrochim. Acta* 28,1635.
- Schmitt-Rink, S., Chemla, D.S., Miller, D.A.B., 1987. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 35, 8113.
- Schultze, J.W., Dickertmann, D. 1976. Potentiodynamic desorption spectra of metallic monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb adsorbed at (111), (100), and (110) planes of gold electrodes. *Surface Science*, 54, 489-505.
- Sharon, M., Ramaiah, K.S., Kumar, M., Neumann-Spallart, M., Levy-Clement, C. 1997. Electrodeposition of lead sulphide in acidic medium. *J. Electroanal. Chem.*, 436, 49.
- Singh, J., 2003. Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures. Cambridge University Press.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.
- Somorjai, G.A. 1994. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, Newyork.
- 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.
- Stickney, J. L., 2001. Alkire, R.C., Kolb, D.M.(Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, 1.
- Strelsov, E.A., Osipovich, N.P., Ivashkevich, L.S., Lyakhov, A.S., Sviridov, V.V. 1997. electrochemical deposition of PbSe, PbTe and PbSeTe films. *Russ. J. Appl. Chem.*, 70, 1651.
- Strelsov, E.A., Osipovich, N.P., Ivashkevich, L.S., Lyakhov, A.S., Sviridov, V.V. 1998. Electrochemical deposition of PbSe films. *Electrochimica Acta*, 43, 869.
- Streltsov, E. A., Osipovich, N. P., Ivashkevich, L. S., Lyakhov, A. S. 1999. Effect of Cd(II) on electrodeposition of textured PbSe. *Electrochimica Acta*, 44, 2645.
- Suntola, T., Simpson, M., 1990. Atomic Layer Epitaxy. Blackie, Chapman &Hall
- Switzer, J.A., Kothari, H.M., Bohannon, E.W. 2002. Thermodynamic to kinetic transition in epitaxial electrodeposition. *J. Phys. Chem. B.*, 106,4027.
- Takahashi, M., Ohshima, Y., Nagata, K., Furuta, S. 1993. Electrodeposition of PbS films from acidic solution. *J. Electroanal. Chem.*, 359, 281.

- Takahashi, S., Aramata, A., Nakamura, M., Hasabe, K., Taniguchi, M., Taguchi, S., Yamagishi, A. 2002. *Surf. Sci.*, 512, 37-47.
- Sze, S. M., 1981. *Physics of Semiconductor Device*, New York, Wiley Interscience Publication, 848.
- Tauc, J., 1974. *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum, New York, p. 159.
- Thielsch, R., Böhme, T., Reiche, R., Schläfer, D., Bauer, H.D., Böttcher, H. 1998. Quantum-size effects of PbS nanocrystallites in evaporated composite films. *NanoStructured Materials*, 10, 131.
- Trasatti, S., Jaksic, M.M. 2000. *Electrochim. Acta* 45 (25), 4047-4083. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochim. Acta* 45 (25), 4047-4083.
- 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.
- Toney, M.F., Howard, J.N., Richer, J., Borges, G.L., Gordon, J.G., Melroy, O.R., Yee, D., Sorensen, L.B. 1995. Electrochemical Deposition of Copper on a Gold Electrode in Sulfuric Acid: Resolution of the Interfacial Structure. *Phys. Rev. Lett.* 75, 4472.
- Torimoto, T., Takabayashi, S., Mori, H., Kuwabata, S., 2002. Photoelectrochemical activities of ultrathin lead sulfide films prepared by electrochemical atomic layer epitaxy. *J. Electroanal.Chem.* 522, 33.
- Urban J. J., Talapin, D.V., Shevchenko, E.V., Murray, C.B., 2006. Self-Assembly of PbTe Quantum Dots into Nanocrystal Superlattices and Glassy Films. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3248.
- Vaidyanathan, R., Stickney, J.L., Happek, U. 2004. Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE). *Electrochimica Acta*, 49, 1321.
- Vericat, C., Andreasen, G., Vela, M.E., Salvarezza, R.C. 2000. Dynamics of Potential-Dependent Transformations in Sulfur Adlayers on Au(111) Electrodes. *J. Phys. Chem. B.* 104(2), 302-307.
- Vericat, C., Vela, M.E., Gao, J., Salvarezza, R.C. 2004. Sulfur electroadsorption on Au(111). *Electrochimica Acta*, 49, 3643.
- Vertegel, A.A., Shumsky, M.G., Switzer, J.A. 1999. Epitaxial Electrodeposition of Lead Sulphide on (100)-Oriented Single-Crystal Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 3169.
- Villegas, I., Stickney, J.L. 1992. Preliminary Studies of GaAs Deposition on Au(100), (110), and (111) Surfaces by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy. *Electrochem. Soc.*, 139, 686.
- Wang, Y., Suna, A., Mahler, W., Kasowski, R.. 1987. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *Journal of Chemical Physics*, 87, 7315.
- 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.
- Wise, F.W. 2000. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. *Acc. Chem. Res.*, 33, 773.
- Xiao, F., Yoo, B., Ryan, M.A., Lee, K.H., Myung, N.V. 2006. Electrodeposition of PbTe thin films from acidic nitrate baths. *Electrochimica Acta*, 52, 1101.
- Yoffe, A. D., 1993. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advances in Physics*, 42, 173.
- Yoon, H. A., Materer, N., Salmeron, M., VanHove, M. A., Somorjai, G. A. 1997. Coverage-dependent structures of sulfur on Pt(111) studied by low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM). *Surf. Sci.*, 376, 254-266.
- Yoon, H. A., Salmeron, M., Somorjai, G. A. 1998. An LEED and STM study of the structures formed by sulfur on the Rh(111) surface. *Surf. Sci.*, 395, 268-279.
- Zhang, J. Z., 2000. Interfacial charge carrier dynamics of colloidal semiconductor nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 7239.
- Zimin, S.P., Preobrazhensky, M.N., Zimin, D.S., Zaikina, R.F., Borzova, G.A., Naumov, V.V. 1999. Growth and properties of PbTe films on porous silicon. *Infrared Phys. Technol.* 40, 337.
- Zogg, H., Maissen, C., Masek, J., Hoshino, T., Blunier, S., Tiwari, A. N. 1991. Photovoltaic infrared sensor arrays in monolithic lead chalcogenides on silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, 6, C36.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1994 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1998 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’de Analitik Kimya bilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2001 yılında tamamladı. 2001 yılında aynı üniversite de doktora öğrenimine başladı. Çalışmaları halen devam etmektedir.

YAYIN LİSTESİ

1. Öznülür, T., Erdoğan, İ., Şişman, İ., Demir, Ü. “Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE Method” *Chemistry of Material*, **2005**, 17, 935-937.
2. Öznülür, T., Erdoğan, İ., Demir, Ü., “Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of ZnS Thin Films: A New Approach for ZnS Codeposition” *Langmuir*, **2006**, 22, 4415-4419.
3. Öznülür, T., Demir, Ü. “Formation of Bi₂S₃ thin films on Au(111) by electrochemical atomic layer epitaxy: kinetics of structural changes in the initial monolayers” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 529, 34-42