

**BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN ve
NANOTELLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Proje No: 107T398

Yrd. Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN
Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

EKİM 2009
SAKARYA

ÖNSÖZ

Günümüzde sağlam, güvenilir, küçük boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyetli, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutuculara duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Özellikle yeni ve daha küçük boyutta imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışına yaydığı ısının bertaraf edilmesi için alternatif soğutma cihazlarına gereksinim ve talep yoğundur. Termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen yarıiletkenlerdir. Yapılan çalışmalar söz konusu yarıiletkenlerin termoelektrik özelliklerinin, boyutlarının ince film ya da daha küçük boyutlara getirilmesiyle arttığını göstermektedir. Bu bilgiler ışığında bu çalışmanın ilk aşamasında $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ termoelektrik ince filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde sensörlerin yapımında da yarıiletkenler karşımıza çıkmaktadır. Söz konusu sensörlerde ışığa duyarlı direncin fabrikasyonu için genellikle CdS kullanılmaktadır. Öte yandan bir boyutlu (1 D) yarıiletken nanotellere olan ilgi de onların elektronik ve optik cihazlarda potansiyel kullanım alanları bulması sebebiyle artmaktadır. Bu uygulamalarda kullanım alanı oldukça yaygın olacağı öngörülen CdS yarıiletken nanotellerinin yerinin nedeni önemli olduğu açıktır. Bu noktada söz konusu çalışmanın ikinci aşamasında ise CdS yarıiletken nanotellerinin anodik alümina membran (AAM) kalıplarında elektrodepozisyonu yapılmıştır.

Gerek termoelektrik ince filmlerin ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$), gerekse CdS nanotellerinin sentezinin ise ekonomik ve ekolojik bakımdan (elektrokimyasal yöntemle) gerçekleştirilmesi ise milli menfaatlerimizle uyuşması sebebiyle söz konusu materyaller elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Karakterizasyon için ise SEM, TEM, EDS, XRD ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

Söz konusu çalışmalar bir proje kapsamında yapılmış olup, tamamıyla TÜBİTAK (TBAG) tarafından desteklenmiştir. Proje ekibi olarak verilen destekten ötürü söz konusu kuruma teşekkürü bir borç addetmekteyiz. Ayrıca proje süresince değerli fikirlerinden yararlandığımız Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya ABD Başkanı Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e de teşekkür ederiz. Ayrıca proje çalışmalarında bursiyer olarak çalışan Arş. Gör. E. BULUT, M. BİÇER ve H. HÖSE'ye de yapmış oldukları katkılardan ötürü teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLO ve ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÖZET ve ABSTRACT.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Elektrokimya.....	6
2.1.1. Giriş.....	6
2.1.2. Elektrokimyasal Sistemlerin Bileşenleri.....	8
2.1.2.1. Elektrokimyasal hücre.....	8
2.1.2.2. Elektrotlar.....	11
2.1.2.3. Potansiyostat.....	18
2.1.3. Elektrokimyasal Teknikler.....	19
2.1.3.1. Voltametri.....	19
2.1.3.1.1. Voltametride uyarma sinyalleri.....	20
2.1.3.1.2. Akım-potansiyel grafikleri.....	20
2.1.3.1.3. Dönüşümlü voltametri.....	21
2.1.3.2. Elektroliz.....	23
2.2. Yarıiletkenler.....	24
2.2.1. Giriş.....	24
2.2.2. Yarıiletken Maddelerin Sınıflandırılması.....	27
2.2.3. Termoelektrik Materyaller.....	30
2.2.3.1. Termoelektrik materyallerin yapısı.....	30
2.2.3.2. Verimlilik ölçümü.....	33
2.2.4. Cadmiyum Tabanlı Yarıiletkenler.....	35

2.2.5. Yarıiletkenler ve Nanoteknoloji.....	37
2.3. Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin ve Nanotellerin Sentez Yöntemleri	40
2.3.1. Giriş.....	40
2.3.2. Bileşik Yarıiletken Materyal Üretim Metotları	41
2.3.2.1. Kimyasal buhar depozisyonu.....	42
2.3.2.2. Moleküler ışın epitaksi.....	43
2.3.2.3. Atomik tabaka epitaksi.....	44
2.3.2.4. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi.....	45
2.3.2.5. Elektrokimyasal sentez tekniği.....	47
2.3.2.6. Kodepozisyon tekniği.....	56
BÖLÜM 3.	
GEREÇ VE YÖNTEM.....	60
3.1. Gereçler.....	60
3.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan gereçler.....	60
3.1.2. Kullanılan reaktifler.....	61
3.2. Deneysel Kısım.....	63
3.2.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ince filmlerinin yapısı.....	63
3.2.2. CdS nanotellerinin yapısı.....	65
3.3. Filmlerin ve Nanotellerin Karakterizasyonu.....	67
3.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	67
3.3.2. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD).....	74
3.3.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS).....	79
3.3.4. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM).....	80
3.3.5. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis).....	81
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	83
4.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Yapısı için Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları ve İnce Filmlerinin Karakterizasyonu.....	83
4.1.1. Au(111) elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	83
4.1.2. Bizmutun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	84

4.1.3. Tellürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	86
4.1.4. Bi-Te sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	89
4.1.5. Selenyumun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	91
4.1.6. Bi-Te-Se sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	97
4.1.7. Bi ₂ Te _{3-y} Se _y ince filmlerinin kimyasal kompozisyonu ve kristal yapısı	99
4.1.8. Bi ₂ Te _{3-y} Se _y ince filmlerinin morfolojisi.....	103
4.2. CdS Nanotellerinin Sentezi için Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları ve Nanotellerin Karakterizasyonu.....	110
4.2.1. Kadmiyumun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	110
4.2.2. Sülfürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	113
4.2.3. CdS sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	115
4.2.4. CdS nanotellerinin kimyasal kompozisyonu ve kristal yapısı	118
4.2.5. CdS nanotellerinin morfolojisi.....	121
4.2.6. CdS nanotellerinin optik özellikleri.....	124
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	126
REFERANSLAR.....	129
EKLER	
EK1. KÖSE H., BİÇER M., TÜTÜNOĞLU Ç, AYDIN A.O., ŞİŞMAN İ., “The underpotential deposition of Bi ₂ Te _{3-y} Se _y thin films by an electrochemical co-deposition method” Electrochimica Acta 2009, 54, 1680–1686.....	146
EK2. KÖSE H., BİÇER M., AYDIN A.O., ŞİŞMAN İ.,“ Elektrokimyasal Bir Yöntemle Bi ₂ Te _{3-y} Se _y İnce Filmlerinin Sentezi” 23. Ulusal Kimya Kongresi AP-042, 2009.....	153
EK3. BİÇER M., AYDIN A.O., ŞİŞMAN İ., “Electrochemical synthesis of CdS nanowires by underpotential deposition in anodic alumina membrane templates” Electrochimica Acta 2010, 55, 3749–3755.....	154
TÜBİTAK Proje Özet Bilgi Formu.....	161

TABLO ve ŞEKİL LİSTELERİ

Tablo 2.1.	Şekil 2.6'daki abc düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi.....	17
Tablo 2.2	Bazı elementlere ait spesifik direnç değerleri.....	25
Tablo 4.1.	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmi için gözlenen d mesafelerinin Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 standart d değerleriyle karşılaştırılması.....	103
Şekil 2.1.	İki elektrotlu bir elektroliz hücresi.....	9
Şekil 2.2.	Kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre, hücre standı ve elektrotlar	11
Şekil 2.3.	Standart hidrojen referans elektrot	12
Şekil 2.4.	Doygun kalomel elektrot	14
Şekil 2.5.	Bir gümüş-gümüş klorür referans elektrot	14
Şekil 2.6.	Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi	16
Şekil 2.7.	Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller	17
Şekil 2.8.	Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	18
Şekil 2.9.	Dönüşümlü voltamerede zamana bağlı potansiyel değişimi.....	20
Şekil 2.10.	Tipik bir voltamogram gösterimi	22
Şekil 2.11.	İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji-düzey bant diyagramları.....	26
Şekil 2.12.	Yarıiletken türleri	28
Şekil 2.13.	n-tipi yarıiletken	29
Şekil 2.14.	p-tipi yarıiletken	29
Şekil 2.15.	Bir termoelektrik soğutucu modülü.....	31
Şekil 2.16.	Termoelektrik materyal yapısı ve işlevleri.....	32
Şekil 2.17.	Boyutlarına bağlı olarak yarıiletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine karşı grafikleri.....	38
Şekil 2.18.	Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.19.	MBE tekniği ile gerçekleştirilen büyüme prosesi	44
Şekil 2.20.	Otomatik akışlı elektrodepozisyon sistemi şeması).....	46
Şekil 2.21.	Au(111) substratı üzerinde ECALE yöntemiyle oluşturulan CdS bileşik yarıiletkeninin şematik gösterimi.....	47
Şekil 2.22.	Bir substrat üzerinde metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları	48

Şekil 2.23.	ΔG_c logaritmasının $1/2 \eta$ 'nin logaritmasına karşı grafiği	51
Şekil 2.24.	Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram.....	52
Şekil 2.25.	a) Volmer-Weber (üç boyutlu) b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) c) Frank-Van der Merwe (tabaka-tabaka büyüme).....	55
Şekil 2.26.	Potansiyel altı depozisyon ve yığın depozisyon şeması	56
Şekil 2.27.	CdS 'ün upd bölgesinde kodepozisyon yöntemiyle sentezi.....	58
Şekil 3.1.	AAM'nin hazırlanışı ve CdS nanotellerinin elektrodepozisyonu.....	66
Şekil 3.2.	Elektron-numune etkileşiminin gösterimi.....	69
Şekil 3.3.	SEM cihazının kolon görüntüsü.....	71
Şekil 3.4.	Elektron kaynağı.....	72
Şekil 3.5.	SEM cihazının çalışma prensibi.....	73
Şekil 3.6.	Bir x-ışını tüpü.....	75
Şekil 3.7.	Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.....	77
Şekil 3.8.	Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	78
Şekil 3.9.	Bir EDS dedektörünün bileşenleri.....	79
Şekil 3.10.	TEM'in sistematik yapısı.....	81
Şekil 4.1.	Au(111) elektrotunun 1,0 M H ₂ SO ₄ içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	84
Şekil 4.2.	Au(111) elektrotu üzerinde 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ çözeltisinin 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	85
Şekil 4.3.	2 mM TeO ₂ ve 0,1 M HNO ₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	86
Şekil 4.4.	2 mM TeO ₂ ve 0,1 M HNO ₃ içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	87
Şekil 4.5.	Au(111) elektrotu üzerinde 2 mM TeO ₂ çözeltisinin 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	88
Şekil 4.6.	Au(111) elektrotu üzerinde eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ ve 2 mM TeO ₂ sisteminin 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	90

Şekil 4.7.	3 mM SeO ₂ çözeltisinin Au(111) elektrotuyla upd ve opd bölgesinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	92
Şekil 4.8.	Farklı konsantrasyondaki SeO ₂ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde upd bölgesinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	94
Şekil 4.9.	Farklı konsantrasyondaki SeO ₂ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde opd bölgesinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	96
Şekil 4.10.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ , 2 mM TeO ₂ ve 0,3 mM SeO ₂ sisteminin Au(111) elektrotu ile farklı dönüşüm potansiyellerinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	98
Şekil 4.11.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ , 2 mM TeO ₂ ve 0,3 mM SeO ₂ sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen Bi ₂ Te _{3-y} Se _y filminin EDS spektrumu.....	100
Şekil 4.12.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ , 2 mM TeO ₂ ve 0,6 mM SeO ₂ sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen Bi ₂ Te _{3-y} Se _y filminin EDS spektrumu.....	101
Şekil 4.13.	2 saat süreyle -0,02 V'ta Au(111) substratı üzerinde büyütülen Bi ₂ Te _{3-y} Se _y filminin XRD difraktogramı.....	102
Şekil 4.14.	2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ + 2 mM TeO ₂ ve 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ + 2 mM TeO ₂ + 0,3 mM SeO ₂ ihtiva eden çözeltilerden -0,02 V'ta yapılan 1'er saatlik depozisyon sonunda edilen Bi ₂ Te ₃ (a) ve Bi ₂ Te _{3-y} Se _y (b) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	104
Şekil 4.15.	Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ , 2 mM TeO ₂ ve 0,3 mM SeO ₂ sisteminden farklı depozisyon sürelerinde ve -0,02 V'ta depozit edilen Bi ₂ Te _{2,7} Se _{0,3} ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat.....	105

Şekil 4.16.	Eşit hacimde karıştırılan 3,5 mM Bi(NO ₃) ₃ , 2,5 mM TeO ₂ ve 0,8 mM SeO ₂ sisteminden farklı depozisyon sürelerinde ve -0,02 V'ta depozit edilen Bi ₂ Te _{3-y} Se _y ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 1 saat ve (b) 2 saat.....	107
Şekil 4.17.	-0,05 V'ta (a)1 ve (b) 2 saatlik depozisyon sürelerinde 2,5 mM Bi, 2 mM Te ve 0,3 mM Se içeren çözeltilerden elektrodepozit edilen Bi ₂ Te _{3-y} Se _y ince filmlerinin SEM görüntüleri	108
Şekil 4.18.	a) Boş membranın SEM görüntüsü. b) 2,5 mM Bi(NO ₃) ₃ , 2 mM TeO ₂ ve 0,3 mM SeO ₂ içeren çözeltilerden -0,02 V'ta 10 saat süresince yapılan depozisyon sonrası elde edilen dolu membranın kısmen çözünmesiyle elde edilen Bi ₂ Te _{2,7} Se _{0,3} nanotellerinin SEM görüntüsü.....	109
Şekil 4.19.	10 mM CdSO ₄ ve 0,1 M KCl içeren çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	111
Şekil 4.20.	10 mM CdSO ₄ ve 0,1 M KCl içeren çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	112
Şekil 4.21.	0,1 M EDTA ve 10 mM CdSO ₄ içeren çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	113
Şekil 4.22.	2 mM Na ₂ S.9H ₂ O içeren pH'ı 4 olan çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	114
Şekil 4.23.	2 mM Na ₂ S.9H ₂ O içeren pH'ı 4 olan çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	115
Şekil 4.24.	pH'ı 4 olan ve 0,1 M EDTA içeren 2 mM Na ₂ S (a) ve 10 mM CdSO ₄ (b) çözeltileri içerisindeki Au(111) elektrotları üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması	116
Şekil 4.25.	pH'ı 4 olan ve 0,1 M EDTA içeren 2 mM Na ₂ S (a) ve 10 mM CdSO ₄ (b) çözeltileri içerisindeki Au/AAM/CdS elektrotları üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	117
Şekil 4.26.	a) pH'ı 4 olan 0,1 M EDTA ve 10 mM CdSO ₄ içeren çözelti içerisindeki Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram. b) Cd-Au(111) elektrotunun aynı çözelti içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. c) Cd-Au(111) elektrotunun asetat/asetik asit	

	tampon çözeltisi (pH 4,0) içerisindeki dönüşümlü voltamogramı.....	118
Şekil 4.27.	pH'ı 4 olan ve 10 mM CdSO ₄ , 0,1 M EDTA ve 2 mM Na ₂ S içeren çözeltiden 6 saat süreyle -0,50 V'ta depozit edilen CdS nanotellerinin EDS spektrumu	119
Şekil 4.28.	6 saat süreyle -0,50 V'ta amorf AAM substratı üzerinde büyütülen CdS nanotellerinin XRD spektrumu.....	120
Şekil 4.29.	pH'ı 4,0 olan 10 mM CdSO ₄ , 0,1 M EDTA ve 2 mM Na ₂ S içeren çözeltiden 6 saat süresince -0,50 V'ta depozit edilen CdS nanotellerin SEM görüntüleri: Au/AAM (a), Au/AAM/CdS (b), Au/AAM/CdS yapısının 0,1 M NaOH'te 10 (c) ve 15 dakika (d, e) kısmen çözüldükten sonraki hali.....	122
Şekil 4.30.	pH'ı 4 olan 10 mM CdSO ₄ , 0,1 M EDTA ve 2 mM Na ₂ S sisteminden 6 saat süresince -0,50 V'ta AAM üzerine depozit edilen CdS nanotellerinin tamamen çözüldükten sonraki TEM görüntüleri	123
Şekil 4.31.	CdS nanotellerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu	125

ÖZET

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmleri Au(111) substratları üzerinde elektrokimyasal kodepozisyon metodu kullanılarak oda sıcaklığında sentezlendi (25 °C). Bi, Te ve Se'un potansiyel altı depozisyon (upd) potansiyelleri ile örtüşen kodepozisyon potansiyelleri dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlendi. Filmler 0,1 M HNO_3 , 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 içeren çözeltideki Au(111) elektrotuna uygulanan -0,020 V'ta (Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrotuna karşı) elde edildi. İnce filmlerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanıldı. XRD ve EDS sonuçları filmlerin yaklaşık $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ bileşiminde ve tek fazlı olduğunu göstermiştir. SEM çalışmaları, filmlerin homojen ve mikron büyüklüğünde kristallerden oluştuğunu göstermiştir.

CdS nanotelleri ise oda sıcaklığında (25 °C) yine upd esaslı elektrokimyasal kodepozisyon metoduyla anodik alümina membranın (AAM) porlarında sentezlendi. Nanotel dizileri pH 4'te CdSO_4 , EDTA ve Na_2S ihtiva eden bir çözeltiden büyütüldü. X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) nanotel dizilerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Sentezlenen nanotellerin çapları 90 nm ve boyutları 7 μm 'den daha büyük uzunluktadır. XRD sonuçları -0,5 V'ta elektrodepozit edilen nanotellerin, tercihli olarak (110) yönelimindeki hegzagonal kristal yapısında olduklarını göstermektedir. EDS analizleri Cd ve S'ün 1/1 oranında bir stokiyometriye sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca nanoteller kuantum alan etkisinden dolayı UV-Vis spektrumunda 488 nm'de absorpsiyon piki vermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrodepozisyon, Yarıiletken, İnce film, Nanotel, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, CdS

ABSTRACT

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films were grown on Au(1 1 1) substrates using an electrochemical co-deposition method at 25 °C. The appropriate co-deposition potentials based on the underpotential deposition (upd) potentials of Bi, Te and Se have been determined by the cyclic voltammetric studies. The films were grown from an electrolyte of 2.5mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2mM TeO_2 , and 0.3mM SeO_2 in 0.1M HNO_3 at a potential of -0.02V vs. Ag|AgCl (3M NaCl). X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to characterize the thin films. XRD and EDS results revealed that the films are single phase with approximate composition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. SEM studies showed that the films are homogeneous and have micronsized granular crystallites.

Cadmium sulfide (CdS) nanowires were electrosynthesized within the pores of the anodic alumina membranes (AAM) using underpotential deposition (UPD) through an electrochemical co-deposition at room temperature (25 °C). The nanowire arrays were grown from an aqueous solution of CdSO_4 , ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and Na_2S at pH 4. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-visible absorption spectroscopy, and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to characterize the nanowire arrays. The diameters of nanowires are 90 nm, and the lengths are up to 7 μm . XRD result revealed that the electrosynthesized nanowires deposited at -500 mV (vs Ag/AgCl) have a preferential orientation along (110) direction for hexagonal crystal. EDS analyses indicate that the atomic ratio of Cd to S is close to 1:1 stoichiometry. UV-visible absorption measurements show a blue-shifted absorption at 488 nm because of the quantum confinement at low dimensions.

Key words: Electrodeposition, Semiconductor, Thin film, Nanowire, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, CdS

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yarıiletken malzemelerin üretimi, 1940'ların sonlarına doğru Bell Laboratuvarı araştırmacıları tarafından transistörün bulunmasıyla başlamıştır. Yarıiletken teknolojisi ile birlikte bilgisayarların hızında ve bellek sığasında büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Transistörün bulunmasından günümüze yarıiletken işleme tekniklerindeki gelişmeler, birim alan başına devre eleman yoğunluğunun her iki yılda katlanarak devam etmektedir. Günümüzde sensörlerin yapımında da yarıiletkenler karşımıza çıkmaktadır. Söz konusu sensörlerde ışığa duyarlı direncin fabrikasyonu için genellikle kullanılan malzemeler, yüzeye gelen ışık ile direnci değişen CdS 'dir. Bileşik yarıiletken tek kristal ince filmlerin sentezi günümüzde hem teknolojik hem de bilimsel bakımdan optoelektroniklerdeki ve yüksek verimli güneş pillerindeki birçok uygulamalarından dolayı çok önemlidir (Weller 1993). Bazı bileşik yarıiletkenler ise termoelektrik materyal özelliği gösterirler. Bilindiği üzere termoelektrik materyaller, bir nesnenin sıcaklığını elektrik enerjisine çevirerek çevredeki sıcaklık ne olursa olsun, nesne sıcaklığını dengede tutarlar. Termoelektrik materyaller, küçük bir ısı pompası gibi çalışan yarı iletkenlerdir. Bizmut tabanlı yarıiletkenler yaygın olarak kullanılan termoelektrik materyallerdendir (Ohta 1990).

Ancak söz konusu materyallerle ilgili çalışmalar onların daha çok boyutu ile ilgilidir. Çünkü boyutları küçültülen materyallerin elektronik özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden günümüzde inorganik nanomateryaller (metal, yarıiletken ya da yalıtkan), önemli kimyasal araştırma alanlarından biridir (Murphy 2002). Bu çalışmalar günümüzde yeni bir alanın, yani nanoteknolojinin doğmasını sağlamıştır. Örneğin, yığın bant aralığı enerjisi 2.40 eV olan CdS ince film halinde elde (elektrodepozisyon ile) edildiğinde bant aralığı enerjisi (boyutunun küçülmesinden dolayı) 2.70 eV gibi bir değere ulaşabilmektedir (Shannon 2002). Nanoteller halinde (kimyasal sentez yoluyla) elde edilen CdS ise daha büyük bant aralığı enerjilerine (3.25 eV) çıkabilmektedir (Maity 2006). Bu teknoloji sayesinde gelecekte nanocihazların minimum boyutu, basit şekli ve yüksek performansı gibi avantajlarından dolayı çok büyük ölçekli entegrasyon sistemlerinde, entegre optik sistemlerinde, otomatik sistemlerde, mikro hava taşıtlarında ve iletişim sistemlerinde kullanılacağı beklenmektedir (Xiang 2004).

Günümüzde süspanse haldeki kolloidal yarıiletken nanokristallerin üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur (Henglein 1988). Oysa süspanse haldeki nanokristaller, eğer iletken

ya da yarıiletken katı yüzeylere immobilize edilmezlerse hiçbir şekilde teknolojik uygulamalarda kullanılamazlar (Hsiao 1997). Bu durum, filmlerin ve katı haldeki nanokristallerin önemini ayrıca ortaya koymaktadır.

İnce filmlerin kalitesi epitaksiyel olup olmamalarına bağlıdır. Epitaksi (Sze 1981), tek kristal substrat üzerine tek kristal filmlerin oluşumudur. O halde epitaksiyel filmler yüksek kalitededir. Görüldüğü gibi epitaksiyel filmler için tek kristal depozitin yanı sıra tek kristal substrat da gereklidir. Neticede gerek substratın tek kristal olması gerekse uygulanan metodun özelliği gereği filmler tek kristal halde büyürlerse teknolojiye kullanım alanı bulurlar.

Termoelektrik materyaller ısıyı elektrik enerjisine direkt çevirebilen özel bir yarıiletken türüdür (Li 2008). Bizmut tabanlı yarıiletkenler; termoelektrik jeneratörler (Ohta 1990), soğutucular (Hava 1985) ve optik depo sistemleri (Lou 1982) gibi termoelektrik aygıtlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bi_2Te_3 ve türevi olan bileşikler, özellikle n-tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ve p-tipi $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, oda sıcaklığında çalışan termoelektrik soğutucularda kullanılan en iyi performans gösteren termoelektrik materyaller olarak düşünülmektedir (Ioffe. 1957, Frari 2005). $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve yığın formda iken bu bileşikler en etkili termoelektrik materyal olma özelliğini hala sürdürmektedir (Gonzalez 1990). Öte yandan termoelektrik cihazların performansı materyalin değer katsayısına (ZT) bağlıdır. Termoelektrik ince film materyaller, termoelektrik yığın materyaller ile karşılaştırıldığında ZT artışıyla birlikte muazzam bir faaliyet sahası sunmaktadır (Zhu 2005).

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların hazırlanmasında çok sayıda ince film oluşturma metodu kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) (Boyer 1992), kimyasal buhar depozisyonu (CVD) (Venkasubramanian 1997), flaş buharlaştırma (Foucaran 1998), koevaporasyon (birlikte buharlaştırma) (George 1985) ve püskürtme (Heinrich 2001) gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu metotlar genellikle vakum altında yapılan ve reaktantlar ile substratların ısıtılmasıyla bileşik oluşumunu gerçekleştiren termal metotlardır. Bununla beraber, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi düşük maliyeti ile oda sıcaklığı ve basıncında çalışabilirliği nedeniyle vakum tabanlı metotlara bir alternatif olmaktadır. Ayrıca, termoelektrik materyallerin kompozisyonu elektrodepozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.

Atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniği kullanılarak yüzey sınırlı reaksiyonlar yoluyla ince filmler oluşturulabilir. Elektrokimyasal yüzey sınırlı reaksiyonlar genellikle potansiyelaltı depozisyon (upd) olarak kabul edilmektedir (Kolp 1978). Stickney ve grubu tarafından geliştirilen elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE), bir depozisyon dönüşümü oluşturmak için kullanılan ALE'nin ilkeleri ile upd kombinasyonu sonucu oluşmaktadır (Stickney 1991). Bu yöntemde, metalik ve metalik olmayan elementlerin her birinin kendi upd potansiyellerine göre potansiyel değişimi yapılarak bir ECALE dönüşümü içinde bileşimin tek tabakası oluşturulmaktadır. Bununla beraber, bu metot çok zaman alıcıdır ve her bir depozisyon işleminin ardından substrat yıkandığı için çok miktarda atık su açığa çıkmaktadır. ECALE ile otomatikleştirilmiş depozisyon sistemleri bu tür problemlerin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir (Stickney 2002). Bu metot şimdiye kadar CdTe (Gregory 1991), CdS (Demir 1994), ZnSe (Pezzadini 1999), GaAs (Villegas 1992), PbSe (Vaidyanathan 2004), Bi₂S₃ (Öznülür 2002), Bi₂Te₃ (Zhu 2005), ZnS/CdS (Torimoto 2000) ve Hg_(1-x)Cd_xTe (Venkatasamy 2007) ince filmlerini elde etmek için geniş bir şekilde uygulanmıştır.

Bu yöntemlerden başka, bir çözelti içerisindeki türleri eşzamanlı olarak depozit edebilen kodepozisyon metodu belki de en yaygın elektrodepozisyon metodudur (Panicker 1978). Son zamanlarda, Demir ve arkadaşları tarafından Pb²⁺ ve S²⁻ içeren bir çözülden Pb ve S'ün upd potansiyelinde kodepozisyonuna dayanan yeni elektrodepozisyon metodu geliştirilmiştir (Öznülür 2005). Yeni ortaya konulan bu metoda, potansiyel altı kodepozisyon diyebiliriz. Bu metot ile şimdiye kadar PbS (Öznülür 2005), ZnS (Öznülür 2006), CdS (Şişman 2007), PbTe (Erdoğan 2009) ve Sb₂Te₃ (Erdoğan 2009) ince filmlerinin sentezi yapılmıştır.

Bi₂Te_{3-y}Se_y'ün yığın termoelektrik uygulamaları için Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} kompozisyonunun uygun olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (Rowe 1995). Bununla birlikte Bi₂Te_{3-y}Se_y ince filmleri (Michell 2003, Bu 2007, Zimmer 2007), nanotelleri (Gonzalez 1990) ve nanotüplerinin (Li 2008) elektrokimyasal sentezine yönelik az sayıda çalışma mevcuttur. Diğer taraftan, gerek ECALE gerekse her bir elementin potansiyel altı depozisyonunun (upd) gerçekleştirildiği kodepozisyon metoduyla Bi₂Te_{3-y}Se_y ince filmlerinin oluşumu üzerine hiçbir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmanın ilk aşamasında, Au(111) substratı üzerinde Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} ince filmlerinin potansiyel altı kodepozisyonu ve çalışma koşulları araştırılmıştır.

Çalışmalara temel teşkil eden uygun kodepozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenmiştir. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Buna göre söz konusu filmlerin tek fazlı polikristal yapıda olduğu ve stokiyometrilerinin $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ şeklinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca elde edilen SEM sonuçlarına göre filmlerin tanecik şeklindeki kristallerden oluştuğu ve bu kristallerin de artan depozisyon süresiyle büyüdüğü tespit edilmiştir.

CdS oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip bir II–VI yarıiletken olduğundan dolayı doğrusal olmayan optik materyaller, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, elektronik ve optoelektronik aletlerde geniş uygulamalara sahiptir (Peng 2003). CdS yarıiletken nanotellerinin sentezine dair literatürde çok farklı yöntemler mevcuttur. Günümüzde 1D CdS nanoyapılarının sentezi, kalıp destekli elektrokimyasal sentez (Routkevitch 1996), lazerle aşındırma (Anikin 2002), buhar-sıvı-katı (Barrelet 2003), kolloidal misel (Xiong 2002) ve solvotermal (Xu 2005) metotlar gibi metotlarla yapılmaktadır.

CdS nanotellerinin anodik alimüna membranın (AAM) porlarında elektrokimyasal depozisyon ile sentezinin kolay uygulanması, düşük maliyeti ve kontrollü büyüme gibi avantajları vardır (Routkevitch 1996, Xu 2000). Dahası, süzgeç ya da filtre amaçlı ticari olarak satılan AAM, farklı çaplar ve onlarca μm uzunluklar gibi değişik boyutlarda olabilmektedir.

CdS ince filmlerinin sentezinde her bir elementin tabaka tabaka depozitinin (upd) sağlandığı ECALE yöntemi depozit kalitesi bakımından başarılı olup, zaman ve çözelti kaybı bakımından uygun değildir. Buna karşın oldukça geniş oranda kullanılan kodepozisyon yönteminde ise genellikle metalin upd'sine uyulurken, ametalin upd'si dikkate alınmamıştır. Ayrıca depozisyon çözeltisinin kompozisyonu ve depozisyon potansiyeli önemli iki kriter olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların yanı sıra depozisyonun, hem elektrokimyasal hem de kimyasal sağlandığı metotlar da vardır (Li 2005). Kodepozisyon metodu, eğer depoziti oluşturan her iki elementin upd'sine (her iki elementin atomik tabakalarını elde etmek için) uyulduğu takdirde ve depozisyon çözeltisinin pH'sı ve kompozisyonu ayarlandığı takdirde, diğer metotlara alternatif olacak bir metottur.

Söz konusu çalışmanın ikinci aşamasında altın kaplı farklı por çaplarına sahip AAMler üzerinde CdS nanotellerinin upd esaslı elektrokimyasal ko-depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Literatürde henüz nanotellerin gerek ECALE, gerekse upd esaslı elektrokimyasal ko-depozisyon metoduyla sentezine dair bir çalışma mevcut değildir. CdS nanotellerinin depozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri çalışmaları ile belirlenmiştir. Elde edilen CdS nanotellerinin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), UV-vis adsorpsiyon spektroskopisi ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Buna göre 90 nm çapında ve yaklaşık 10 µm uzunluğunda elde edilen nanotellerin (110) yönelimine sahip hegzagonal kristal yapısında olduğunu ortaya koymuştur. Öte yandan boyutları küçüldüğünden dolayı söz konusu nanotellerin kuantum alan etkisi gösterdikleri de tespit edilmiştir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. ELEKTROKİMYA

2.1.1. Giriş

Elektrokimya kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanır (Erdik 2002). Genel anlamda elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenmeyükseltgenme) reaksiyonlarını detaylı olarak incelemektedir. Kimyasal değişme ve elektrik enerjisi arasındaki ilişki teorik olduğu kadar pratik öneme de sahiptir. Kimyasal reaksiyonlar pillerde gerçekleştirilerek elektrik enerjisi elde edilebildiği gibi, elektrik enerjisi elektroliz hücreleri aracılığı ile kimyasal enerjiye dönüştürülebilir. Bazı metallerin rafinasyonu (elektroliz) veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da (elektrodepozisyon) elektrokimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir.

Elektroanalitik kimya, bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerini inceleyen bir grup kalitatif ve kantitatif yöntemi kapsamaktadır. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına kadar ulaşabilmektedir. Ayrıca, maddelerin arayüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri hakkında bilgiler vermektedir (Skoog 1998).

Elektroanalitik yöntemler, elektriksel büyüklüklerin ölçümünde akım ve potansiyelin kimyasal parametrelerle ilişkisini ele almaktadır. Genel olarak bakıldığında, elektrik enerjisi ve kimya arasındaki karşılıklı etkileşimle ilgili olmaktadır. Bu alanda yapılan elektriksel ölçümler; çevresel kontrolün gerektirdiği analizleri ve endüstriyel kalite kontrol analizlerini de içeren geniş bir uygulama alanında analitiksel amaçlar için kullanılmaktadır (Wang 2001).

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

—Elektroanalitik yöntemler seçici yöntemlerdir. Elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin bir yükseltgenme ya da indirgenme basamağı için spesifiktir.

—Elektrokimyasal reaksiyonların hızı kontrol edilebilir.

—Elektrokimyasal yöntemler kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiviteleri hakkında bilgi verir.

—Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar diğerlerine göre daha ucuz olup reaksiyonlar kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

—Çevreyi kirletici atıklar çok daha azdır.

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

—Reaksiyonlar için özel hücre gerekmektedir.

—Elektrokimyasal reaksiyonlar kimyasal reaksiyonların aksine heterojen reaksiyonlardır.

—Reaksiyon ortamında kullanılan elektrolitin işlem sonunda geri kazanımı bazen çok zor olmaktadır.

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

—Kalitatif analizler,

—Çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilen kantitatif analizler,

—Elektrot-reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesi,

—Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi,

—Kütle aktarımı ve adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,

—Standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi,

—Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların denge sabitlerinin bulunması,

—Difüzyon katsayısının belirlenmesi (Skoog 1998).

Elektroanalitik teknikler temelde potansiyometrik ve potansiyostatik olmak üzere iki temel prensibe dayanmaktadır. Her iki türde de en azından elektrokimyasal hücreyi teşkil eden iki elektrot ve elektrolit çözeltisi gerekmektedir. Potansiyometri pratik uygulamalarda büyük öneme sahip olan statik bir tekniktir. Çeşitli iyon-tanım prosesleri tarafından kontrol edilen olaylar için yüksek seçicilik vermesi amacıyla farklı membran materyalleri geliştirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan potansiyometrik problemler; protonlar ya da kalsiyum, florür ve kompleks örneklerdeki potasyum iyonları gibi iyonik türlerin tespiti için uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Potansiyostatik (potansiyel kontrollü) teknikler ise dinamik şartlara dayalı tekniklerdir. Burada, elektrot potansiyeli elektron transfer reaksiyonunu üretmek için kullanılır ve oluşan akım ölçülür. Potansiyometrik bir uygulama olan pH-metreyle çözeltideki protonlar ölçülebilmektedir. Buna karşılık potansiyostatik tekniklerde elektrot-çözelti arayüzeyinde yük-transfer prosesleri (redüksiyon ve/veya oksidasyon) gerçekleştirilir (Wang 2001).

2.1.2. Elektrokimyasal Sistemlerin Bileşenleri

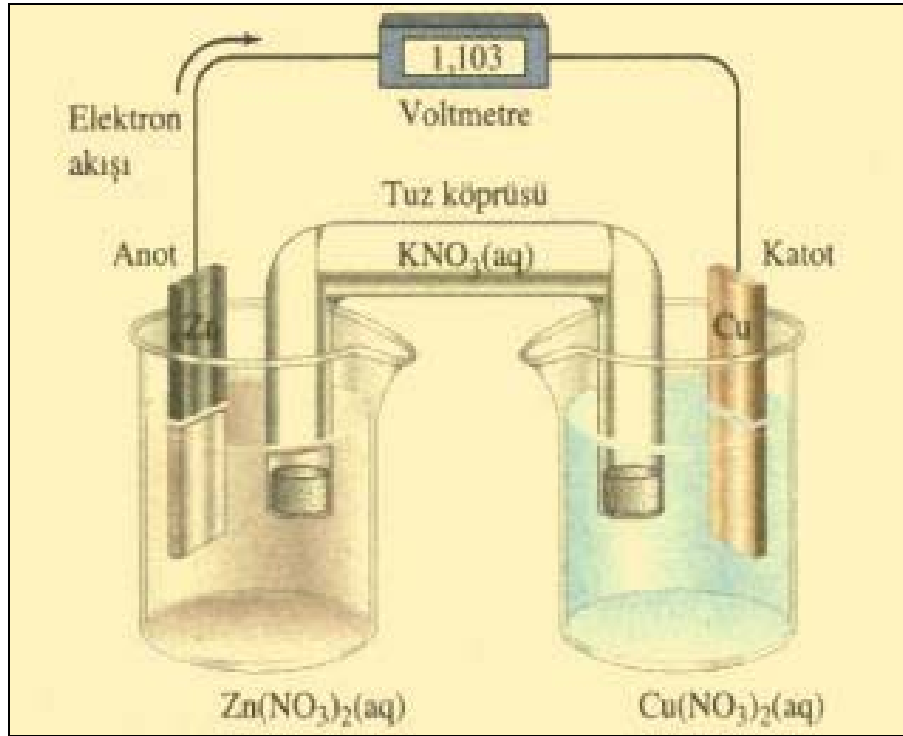
Elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal dönüşümlerin yapıldığı elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. İşlem yapılacak madde, çözücü, elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan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

2.1.2.1. Elektrokimyasal hücre

Bir elektrokimyasal hücre her biri uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış katot ve anot elektrot olarak adlandırılan iki iletken ibarettir. Bir hücrede bir akım oluşabilmesi için, elektrotların bir metalle dış bağlantılarının yapılması, çözeltiler arasında birinden diğerine iyon geçişine imkân verecek bir temas olması ve her iki elektrotta elektron aktarım reaksiyonunun gerçekleşmesi gerekmektedir (Skoog 1998).

Anotta yükseltgenme reaksiyonu, katotta ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Elektrokimyasal bir sistemde elektroaktif madde yükseltgen ya da indirgen olarak davranabilir. Yükseltgen, kuvvetli elektron ilgisine sahip ve bu yüzden karşısındaki türden elektron alma eğilimi olan maddedir. İndirgen ise karşısındaki maddeye kolayca elektron

vereabilen türdür. Elektrokimyasal reaksiyon, güç kaynağının pozitif ucuna anodun, negatif ucuna da katodun bağlanmasıyla gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücrelerin çoğunda, reaktifler arasındaki doğrudan reaksiyonun önüne geçmek amacıyla anot ve katot ayrı çözeltilere daldırılır. Şekil 2.1’de görüleceği üzere ayrı hücrelerdeki anot ve katot bölmeleri cam ya da plastikten yapılmış bir tuz köprüsü vasıtasıyla dışarıdan birleştirilmektedir.



Şekil 2.1. İki elektrotlu bir elektroliz hücresi

Tuz köprüsünün amacı; hücrenin iki yarısının içeriklerini birbirinden ayrı tutmak, elektriksel iletkenliği sayesinde elektrik devresini tamamlayarak hücrenin çalışmasını sağlamaktır. Tuz köprüsünde genellikle KCl, NH_4NO_3 , KNO_3 gibi tuz çözeltileri kullanılarak iki hücre arasındaki iyon dengesi kurulur (Atkins 2001, Gündüz 1999). Bu tuzlardan birinin çözeltilisini içeren tuz köprüsü iki yarı hücre arasında bağlantıyı sağladığında, iki daldırma sınırında oluşacak sıvı bağlantı gerilimleri küçük ve birbirine ters yönde oluşur. Dolayısıyla sıvı bağlantı gerilim değeri en aza indirilmiş olur.

Elektrokimyasal hücrede elektrot reaksiyonu, bir metal veya yarıiletken ile çözelti arasındaki faz sınırı olarak ifade edilen arayüzeyde elektron aktarımıyla meydana gelen heterojen kimyasal bir değişimdir (Şişman 2006). Elektrokimyasal hücreler ya galvanik ya da

elektrolitiktir. Galvanik veya voltaik hücreler elektrik enerjisi üreten pillerdir. Bu hücrelerde elektrotlardaki reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir. Fakat bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır (Skoog 1996). Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek elektrik yükünü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşıması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların taşınması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar. Metallerde sıcaklık arttıkça örgüdeki metal iyonlarının titreşimi arttığından elektronların hareketi engellenir ve direnç artar. Çözeltilerde ise direnç, iyonların hareketinin engellenmesiyle ortaya çıkar. İyon çiftlerinin oluşumu, iyonların çözücü molekülleriyle sarılması ve çözücü moleküllerinin birbirleriyle etkileşmesi elektrik iletimini engelleyen direncin ortaya çıkmasına neden olan faktörlerdir (Skoog 1996, Seinko 1976).

İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemez. Çünkü bütün potansiyel ölçüm aletleri, sadece potansiyeldeki farkları ölçtüğünden dolayı tek bir elektrotla mutlak potansiyelin ölçümü mümkün değildir. Bunun için potansiyel farkını ölçen bir cihazdan çıkan bir iletken söz konusu elektrotla bağlanır. Ancak bu iletken, elektrotun bulunduğu çözeltiyle temas edeceği için ikinci bir yarı-hücre gibi davranacaktır. Bu ikinci yarı reaksiyon nedeniyle belirlenmek istenen yarı-hücre potansiyelinin mutlak değeri ölçülemez. Yarı hücre potansiyeli ancak belli bir karşılaştırma elektrotuna göre ölçülebilir. Bu amaçla kullanılan karşılaştırma elektrotu standart hidrojen elektrot (SHE) adı verilen elektrottur (Skoog 1998).

Uygulanan potansiyele göre hem anot hem de katot olarak kullanılabilen elektrotlar da mevcuttur. Bu sebeple iki elektrotlu iki ayrı yarı-hücre yerine içerisinde uygun bir elektrolit, hem anot gibi hem de katot gibi çalışabilen bir çalışma elektrotu, devreyi tamamlayan bir karşıt elektrot ve yukarıda bahsedilen bir referans elektrot bulunan üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır. Üç elektrotlu hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrotu olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin

çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak bu hücreler, basit veya karmaşık olabilir.

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



Şekil 2.2. Kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre, hücre standı ve elektrotlar

Elektrokimyasal bir reaksiyon değişik hücrelerde gerçekleştirilebilir. Hücre seçiminde oksijenin kolayca indirgenmesi sebebiyle genellikle açık tip hücreler yerine kapalı tip hücreler tercih edilir. Hatta çözülmüş oksijenin de bozucu etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücrelerde azot ve argon gibi inert gazların varlığında çalışılmaktadır (Wang 2001, Şişman 2006).

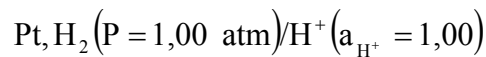
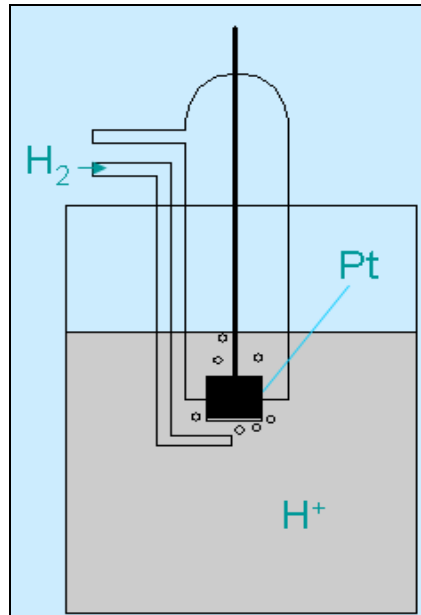
2.1.2.2. Elektrotlar

Elektrokimyasal sistemlerde yarı-hücre reaksiyonlarının meydana geldiği iletken sistemlere elektrot denilmektedir (Gündüz 1999). Üç elektrotlu bir hücrede; referans, çalışma ve karşıt olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır (Skoog 1998).

Referans elektrotlar: Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektrotlardan birinin sabit ve değeri bilinen bir yarı-hücre potansiyeline sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. İdeal bir referans elektrot tersinir olmakla beraber zamanla değişmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline geri döner ve sıcaklık değişiminden çok az etkilenir (Skoog 1998, Ives 1961).

Referans elektrotun potansiyeli, potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alınır. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır.

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



Şekil 2.3. Standart hidrojen referans elektrot

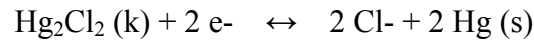
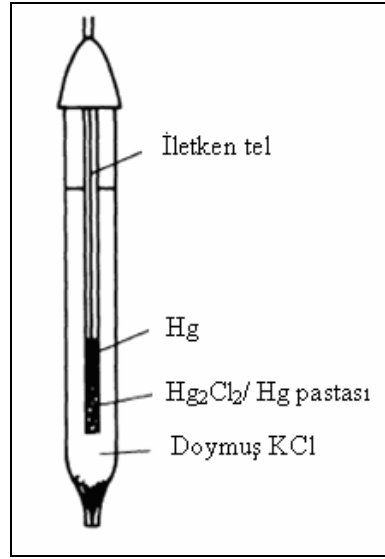
Platin levha, reaksiyonda doğrudan rol oynamaz, sadece elektron alıcısı olarak görev yapar. Platin yüzeyindeki potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonunun aktivitesi ve çözeltiyi doyurmak için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. Platin levhayı platinleme işlemi H_2PtCl_6 'ün hızlı kimyasal veya elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşan ince parçacıklar halindeki platin tabakası ile metalin kaplanması işlemidir.



Geleneksel olarak bu elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda tam sıfır volt olarak kabul edilir. Uygun şartlar altında hidrojen elektrot elektrokimyasal olarak tersinirdir (Brett 1993, Şişman 2006,).

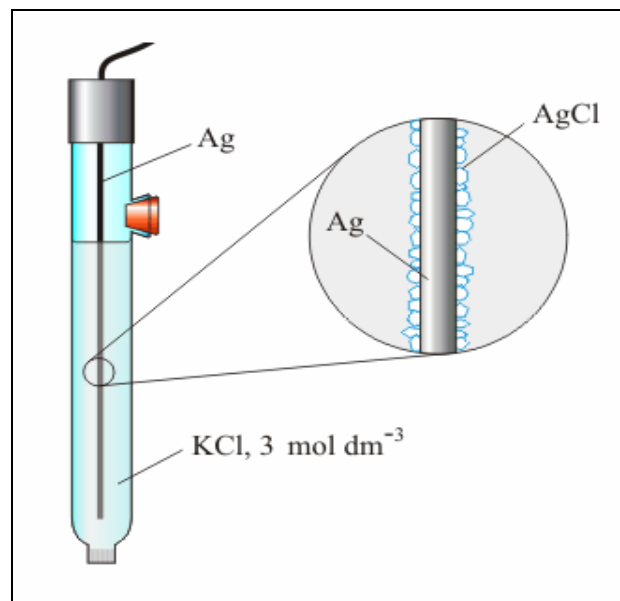
Potansiyel ölçümlerinde kullanılan standart hidrojen elektrot (SHE), temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Ayrıca bir referans elektrotun potansiyeli zamanla değişmemeli yani içinden küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmalıdır (Skoog 1998).

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 doymun kalomel referans elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl). Bunlardan doymun kalomel elektrotlar, civa (I) klorür (kalomel) ile doymun potasyum klorür çözeltisiyle temasta olan civa havuzundan ibarettir. Bu sistem en altta civa, üstte kalomel (Hg_2Cl_2) ve bunun üstünde de belli konsantrasyonda KCl çözeltisinden oluşmaktadır (Berkem 1971). Platin tel diğer iletkenle temas sağlamak üzere civaya batırılmıştır ve ikinci elektrolite uzanan tuz köprüsü devreyi tamamlamaktadır. Doymun kalomel elektrotun 25 °C'deki potansiyeli 0,24 V'tur. Şekil 2.4'te elektrot reaksiyonu ile birlikte doymun bir kalomel elektrot örneği şematik olarak gösterilmektedir (Brett 1993).



Şekil 2.4. Doygun kalomel elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu ise bir gümüş telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymun bir çözeltiye daldırılmasıyla hazırlanmaktadır. Seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir gümüş tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanırsa gümüş tele sıkıca bağlanmış ince bir gümüş klorür tabakası elde edilir. Bu şekilde hazırlanmış bir gümüş-gümüş klorür referans elektrot örneği Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bir gümüş-gümüş klorür referans elektrotu

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



Elektrot potansiyeli ise

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

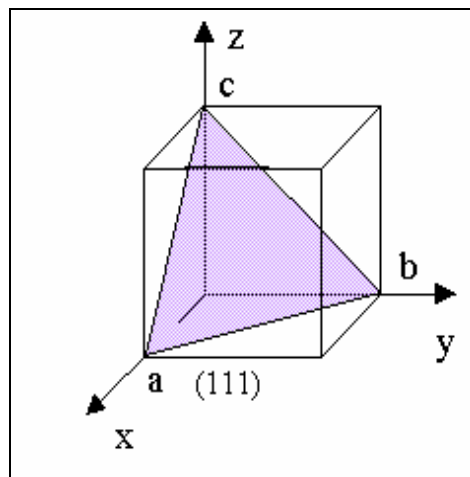
eşitliği ile verilmektedir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli 25 °C’de standart hidrojen elektrota karşı 0,199 V olarak verilmiştir. Gümüş-gümüş klorür ve doymuş kalomel referans elektrot için çözeltildeki potasyum klorürün molar konsantrasyonu elektrot potansiyelini etkiler. Örneğin, kalomel elektrot için KCl molar konsantrasyonu 1,0 M olarak alındığında 25 °C’deki gerilimi 0,280 V olmaktadır. Kalomel elektrotlarla 60 °C’nin üzerinde çalışılmazken, gümüş-gümüş klorür elektrotlar ile çalışılabilir.

Çalışma ve karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu (WE), elektrokimyasal türlerin reaksiyonlarının gerçekleştiği ve bu reaksiyonların incelendiği elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Karşıt elektrot (CE) ise devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Çalışma elektrotundaki elektron transferi neticesinde oluşan akım, faradayik akım olarak tanımlanır. Karşıt elektrotta elektroliti teşkil eden iyonlardan kaynaklanan küçük bir akım (faradayik olmayan akım) gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez.

Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değiştirilebilmelidir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede yukarıda da değinildiği üzere çalışma elektrotu; redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği anot materyali olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1977). Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa,

karbon, gümüş, platin ve altın gibi metaller kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılmaktadır. Katot olarak kullanılan çoğu metaller, oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılmazlar (Lund 1983). Bunlardan altın metali, (111) düzlemine sahip tek kristal formunda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll 1989). Dolayısıyla Au(111) elektrotu laboratuvar şartlarında kolayca hazırlanabilmektedir.

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



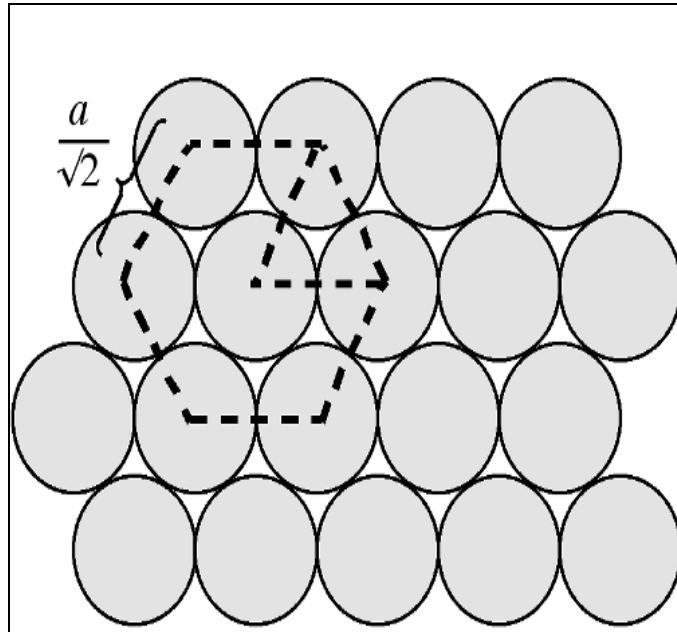
Şekil 2.6. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi

Kübik yapıdaki düzlemlere ait indislerin belirlenmesi Çizelge 2.1'deki bir örnekle açıklanmaktadır. Küpün herhangi bir köşesi veya istenilen bir atom merkez noktası olarak alınabilir. Kafes parametresi birim uzunluk ($a=1$) olarak alınır (Sayar 1960).

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

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

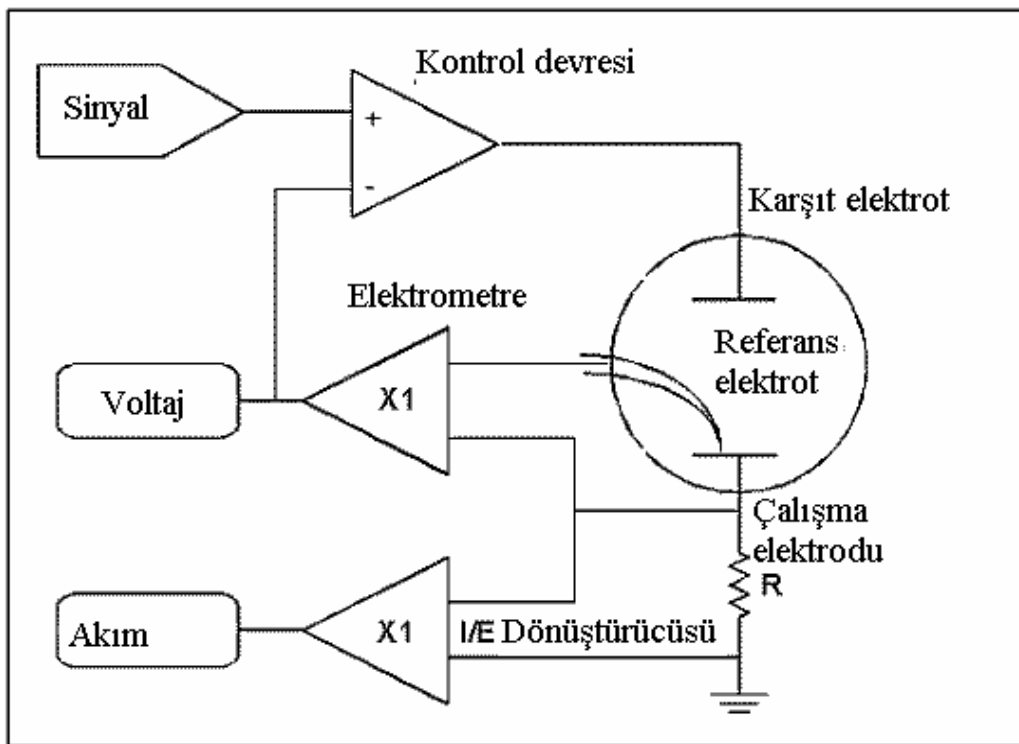
Sonuçta abc düzlemi (111) indisleri ile gösterilir. Birbirine paralel olan bütün düzlemler aynı indislere sahiptir. Miller indisleri (hkl) bir düzlemi veya bu düzleme paralel düzlemleri gösterir. Şekil 2.7'de yüzey merkezli kübik (111) yüzeyinin geometrik modeli gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü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



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

2.1.2.3. Potansiyostat

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analizör cihazı, referans elektrotu karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Şekil 2.8’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan modern bir cihazın bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir (Wang 2001). Elektrokimyasal hücrede potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözeltiye daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır.



Şekil 2.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

Sinyal kaynağı, entegrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir. Yani sinyal ilk olarak kontrol devresine gelir. Referans elektrotu içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki ($>10^{11}\Omega$), devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır. Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrotu ise bir potansiyel izleyicisi (elektrometre) bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiç akım çekmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve

referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu işlem süresince bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Wang 2001, Izutsu 2002, Şişman 2006).

2.1.3. Elektrokimyasal Teknikler

2.1.3.1. Voltametri

Voltametri, bir çalışma mikroelettrotunun polarize olduğu şartlar altında, çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Wang 2001). Voltametriye polarizasyonu sağlamak için çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetrekare ve bazılarında ise birkaç mikrometrekare olarak alınır.

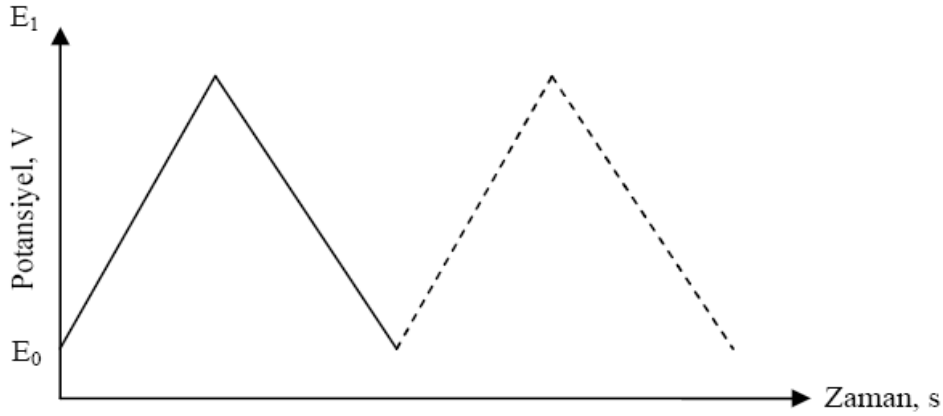
Voltametri, 1920'lerin başlarında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunan ve voltametrimin özel bir türü olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrimin önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikroelettrotu olarak damlayan civa elektrotunun kullanılmasıdır.

Voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron transfer mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan çok sayıda ürünün tayini voltametri ile mümkün olabilmektedir. Voltametrimin sıvı kromatografisi ile birleştirilmesiyle çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılacak güçlü sistemler geliştirilmiştir. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra

adsorpsiyon işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir (Bard 1980, Cassidy 1992).

2.1.3.1.1. Voltametriye uyarma sinyalleri

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



Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametriye zamana bağlı potansiyel değişimi

Potansiyel taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilirse, bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Potansiyel taraması sıklıkla ilk taramanın sonunda sona ermesine rağmen, birçok sayıda taramaya devam edilebilir (Compton 2007).

2.1.3.1.2. Akım-potansiyel grafikleri

Elektrokimyasal bilgiler çoğunlukla, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım değerlerinin ölçüldüğü akım-potansiyel eğrileri (voltamogram) adı verilen grafikler şeklinde verilir (Malachuk 1969). Referans elektrotun potansiyeli esas alınarak, çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde artırılırken ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon

potansiyeline ulaştığında, elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşur. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli pozitif yönde taranırken ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaşırsa anodik akım oluşur (Compton 2007).

2.1.3.1.3. Dönüşümlü voltametri

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

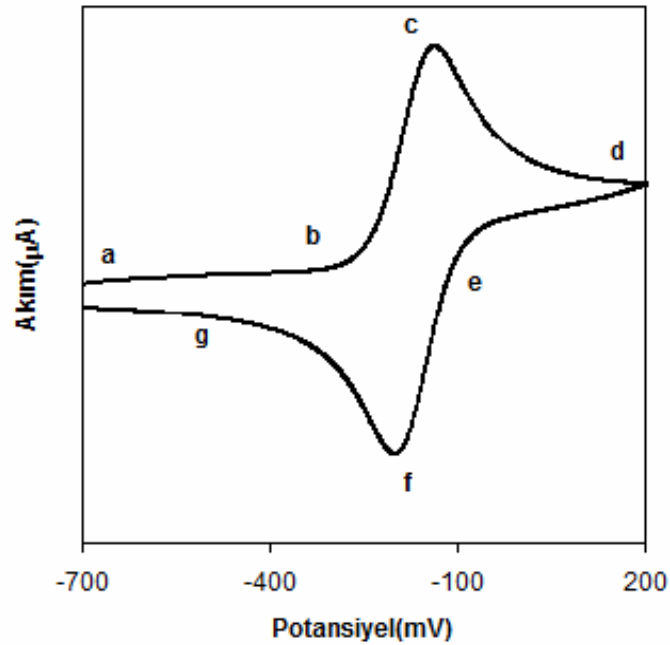


İleri yöndeki taramada bir elektroredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile oluşmuştur. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı (I_{pa}) katodik pik akımına (I_{pc}) eşit olur. Eğer çözeltide yalnız oksidant maddesinin bulunduğu ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyonun bulunmadığı kabul edilirse, tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Kissinger 1983). Bir elektrokimyasal reaksiyon için Randles-Sevcik eşitliği,

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

şeklindedir. I_p , pik akımı (amper); n , transfer edilen elektronların sayısı; A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Pik akımı tarama hızı ile doğru orantılı olarak artmasına rağmen pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır ve dönüşüm potansiyeli ile tarama sayısına bağımlıdır.

Dönüşümlü bir elektrot reaksiyonu için anodik pik potansiyeli (E_{pa}) ile katodik pik potansiyeli (E_{pc}) arasında $(0,059/n)$ V değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E_0) eşittir. Gerçek deneylerde tek elektron transferi için beklenen 59 mV, çözeltinin gösterdiği direnç ve verinin elektronik veya matematiksel düzenlenmesi nedeniyle oluşan küçük bozulmalar sonucu nadiren gözlenmektedir. Tarama hızı sabit olduğunda I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanarak nicel analiz yapılabilir. Dönüşümlü bir voltamogram için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı yaklaşık olarak $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$ olup, tarama hızının arttırıldığı durumlarda bile bu oran değişmemektedir (Izutsu 2002).



Şekil 2.10. Tipik bir voltamogram gösterimi

Dönüşümlü voltametrimin bir örnek üzerinde açıklanması amacıyla Şekil 2.10'da tipik bir voltamogram gösterilmiştir. Bu voltamogram -700 mV ile $+200$ mV arasında 50 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel -700 mV'tan başlanıp b noktasına ulaşınca kadar tarandığında herhangi bir akım gözlenmemektedir. Demek ki A maddesinin yükseltgenmesi için gerekli potansiyel bu aralıkta değildir. Ayrıca bu aralıkta indirgenip yükseltgenecek herhangi bir tür bulunmamaktadır. Potansiyel b noktasına gelince A türünün A^+ türüne yükseltgenmesi nedeniyle bir anodik akım gözlenir. Akımın maksimum olduğu c noktasına kadar A türünün yüzey derişimi giderek azalırken akımda ani bir artış meydana gelir. Daha sonra akım, difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesi

sonucu hızla azalır. d noktasında tarama yönü çevrildiğinde bu defa reaksiyon tersine döner. Yani A^+ türü A türüne indirgenir. Dolayısıyla f noktasında bir katodik akım gözlenir. Yine aynı şekilde difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesine paralel olarak g noktasına kadar akım azalır (Wang 2001).

2.1.3.2. Elektroliz

Elektroaktif maddenin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelendikten sonra maddenin verdiği reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınması, ayrıca deney şartlarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz; akım kontrollü ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemlerden akım kontrollü elektroliz deneysel olarak basit olmakla beraber daha önceleri tercih edilen bir metottur. Günümüzde ise akım kontrollü elektroliz tek ürünlü reaksiyonlarda ve kompleks olmayan sistemlerde kullanılmaktadır. Eğer birden fazla elektron transfer basamağının söz konusu olduğu kompleks sistemler mevcutsa seçici reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi uygulanmaktadır.

Akım kontrollü elektroliz: Akım kontrollü elektroliz, değişken voltaj kaynağı veya değişken direnç kullanılarak anot ile katot arasından sabit doğru akımın geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrottan oluşan iki elektrotlu sistem kullanılır. Elektroliz olayı toplam bir reaksiyon olarak gösterilebilir.



Bu redoks reaksiyonu için Nernst denklemine göre oksidant konsantrasyonu zamanla azalacaktır. Buna bağlı olarak potansiyel de zamanla değişecektir. Ortamdaki oksidant tamamen tüketildiğinde potansiyel kısa bir süre için sabit değerde kalıp negatif değerlere doğru kayma gösterecektir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln[Red]/[Ox] \quad (2.7)$$

Ancak, bir sistemde birden fazla ürün farklı potansiyellerde oluşuyorsa bu yöntem ile seçici bir elektroliz gerçekleştirmek çok güçtür. Örneğin, sistem iki tane redoks sistemi ihtiva ediyor olabilir. Eğer bu redoks sistemlerinin potansiyelleri birbirine çok yakın ise elektrolizi sona erdirmek ve seçici reaksiyon yapmak mümkün olmayabilir. Böyle bir dezavantaja sahip olsa da, sabit akım elektrolizi reaktiflerin elektrokimyasal metotla oluşturulup ortamdaki reaktantlarla reaksiyona girmesinde çok kullanılır.

Potansiyel kontrollü elektroliz: Bu yöntemde potansiyostat yardımıyla elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon gerçekleştirilir. Bu sistemde çalışma ve karşıt elektrotun yanı sıra referans elektrot da kullanılmaktadır. Elektroliz sırasında potansiyostat anot ile katot arasındaki toplam voltaj farkını sabit tutmak için devamlı olarak voltajı ayarlar. Böylece, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyeli istenilen bir değerde daima sabit tutulur. Bunun sonucu olarak seçici bir reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır.



Yukarıdaki reaksiyona göre zamanla yüzeye gelen oksidant miktarı azalacağından akım düşecek ve reaksiyon bitecektir. Nernst denkleminde göre elektroaktif maddelerin konsantrasyonları reaksiyona göre zamanla değişecektir. Bu yöntem ile elektrot potansiyellerinin uygun bir şekilde kontrol edilmesi ve istenilen elektrokimyasal depozisyonlar, ayırmalar ve/veya sentezler kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir (Izutsu 2002).

2.2. YARIİLETKENLER

2.2.1. Giriş

Atom merkezinde bir çekirdek ile çekirdek etrafındaki farklı enerji düzeylerinde hareket eden ve negatif elektrik yüküne sahip olan elektronlardan meydana gelmektedir (Lagowski 2004). Bir etkiye ile atomdan ayrılan elektronların bir devre içerisindeki hareketi elektrik akımını meydana getirir. Elektronların her madde içerisindeki hareketi aynı değildir (Piprek 2003).

Elektronların hareketine göre maddeler iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler şeklinde üçe ayrılmaktadır (Zeren 1999). İletken maddeler elektrik akımını iyi ileten

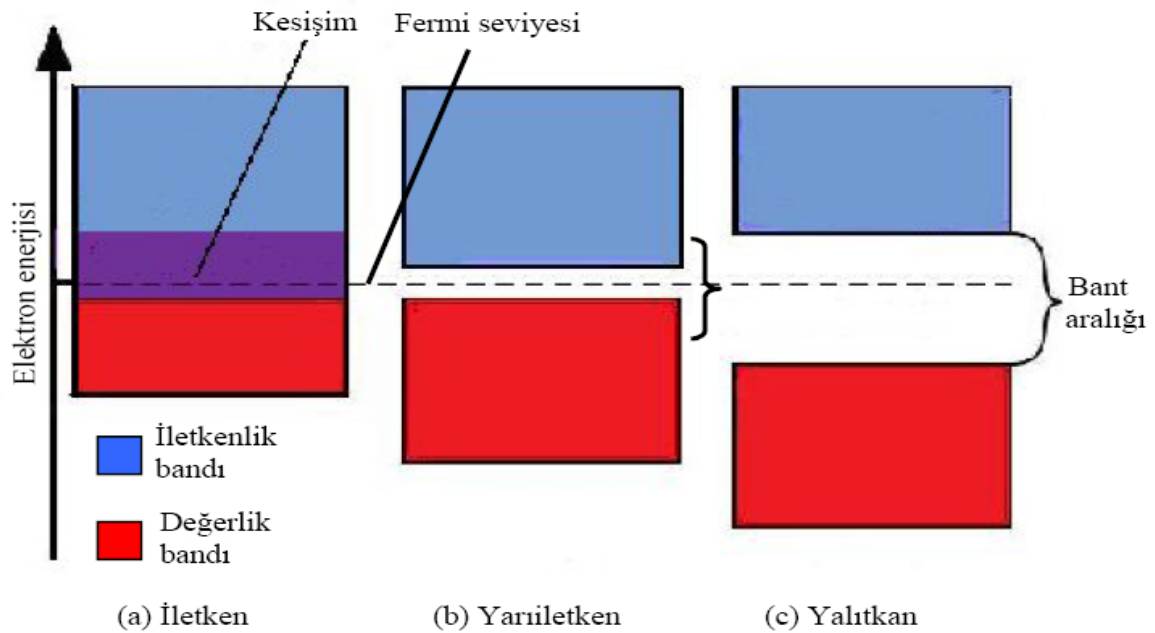
maddelerdir. İletken madde atomlarının en dış enerji düzeyindeki elektronlar atoma zayıf bir şekilde bağlı bulunmaktadır. Isı, ışık ve elektriksel etki altında bu elektronlar kolaylıkla atomdan ayrılabilirler. En dış orbitalde bulunan bu elektronlara değerlik elektronları denilir (Chang 2006). Metaller, elektrik ve ısı iletkenlikleri çok iyi olduğu için iletken sınıfını teşkil ederler. Atomları bir değerlik elektronuna sahip olan geçiş metalleri iyi birer iletkenidir. Buna örnek olarak altın, gümüş, bakır gösterilebilir. Atomlarında 2 ve 3 değerlik elektronu olan demir ve alüminyum metalleri pratik hayatta çok yaygın olarak kullanılan iletkenlerdir. Bunlardan alüminyum metali gümüş, altın ve bakır kadar iyi birer iletken olmamasına rağmen, birtakım endüstriyel özellikleri nedeniyle kablo yapımında kullanılmaktadır (Terem 1965). Tablo 2.2’de bazı elementlere ait spesifik direnç değerleri verilmiştir (Lide 2005, Dean 1999). Tabloda görüldüğü gibi, iletkenlikle ters orantılı olarak değişen spesifik direnç değerleri yukarıdan aşağıya doğru artmaktadır. Buna bağlı olarak, elementlerin iletkenlikleri direnç artışına paralel olarak azalmaktadır.

Tablo 2.2. Bazı elementlere ait spesifik direnç değerleri

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

Isıtılan veya belirli dalga boylarında ışığa maruz bırakılan metaller enerji yayar. Metaller metal özelliği veren ve metal kristalini oluşturan güç, atomları birbirine bağlayan metalik bağıdır. Metallerin değerlik elektronlarının az olması ya da boş orbitallerinin çok olması, birbiriyle etkileşime giren atom sayısının çok olmasına imkân verir. Böylece her bir atomun değerlik elektronu komşu atomların çevresinde boş orbitaller bulur ve bu boş orbitallerde dolaşarak atomları birbirine bağlar. Diğer bir ifadeyle, metal atomlarını kristal içerisinde bir arada tutan kuvvet yönlenmemiş bir çeşit ortaklaşa kullanılan elektronların oluşturduğu bağıdır. Bu bağa da metalik bağ denilmektedir (McMurry 2003).

Metalik bağ oluşumunu molekül orbital kuramı ile açıklamak mümkündür. Bu kurama göre metal atomları birbiriyle etkileştiğinde aynı sayıda düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaller (değerlik bandı) ve yüksek enerjili anti-bağlayıcı moleküler orbitaller (iletkenlik bandı) oluşur (Zeren 1999, Sato 1998). Elektronlar her ne kadar düşük enerjili orbitale girmeyi tercih etseler de yan yana gelebilen atomlar çok sayıda olacağı için söz konusu bantlar birbirine girer ve kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar. İletken sınıfını teşkil eden bu bant Şekil 2.11.a'da gösterilmektedir. Böyle bir bant enerji bakımından süreklilik göstereceği için, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronunun çok düşük sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden diğerine rahatlıkla geçebileceği aşikârdır.



Şekil 2.11. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji-düzyer bant diyagramları

Metallerdeki değerlik elektronları bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için elektrik iletkenliğini çok iyi sağlayabilmektedir. Bir metalin bir ucundan elektronlar gönderildiğinde giriş noktasındaki elektronların bir kısmı yeni gelen elektronlarla yer değiştirir. Yer değiştiren elektronlar komşu elektronları ileriye iterek yeni konumlar alır ve bu etki metal boyunca iletilerek elektronlar diğer uçtan dışarı atılınca kadar devam eder ki böylece akım iletilmiş olur (Ün 1968). Ancak metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalmaktadır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlar, aralarından geçmeye çalışan elektronların hareketini engeller. Ayrıca rasgele hareket etmekte olan ve enerjileri sıcaklıkla artan elektronların belirli bir doğrultuda yönlendirilmeleri zorlaşmaktadır.

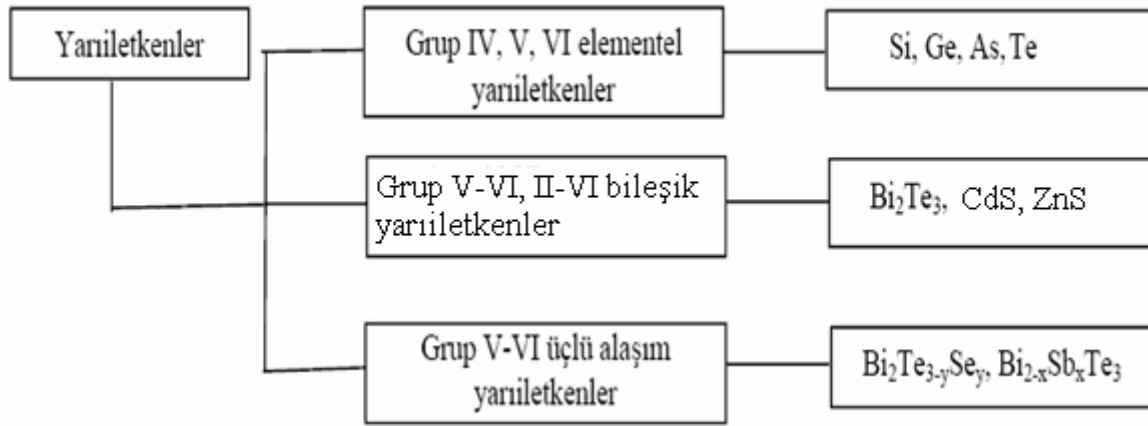
Metallerin aksine ametaller yalıtkandır. Şekil 2.11.c'de görüldüğü gibi iletken maddelerde örtüşen bantlar yalıtkan maddelerde örtüşmez. Yalıtkan özellik gösteren elementlerde enerji düzeyleri elektronlarla hemen hemen dolu durumdadır. Dolayısıyla, elektronların değerlik bandı içinde serbestçe hareket edebilme imkânı olmadığı gibi, bir üst düzeydeki bant ile örtüşmesi de mümkün olmayacağından iletkenlik bandına geçemezler. Kısaca yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden bir bant aralığı ile ayrılmış durumdadır.

Yarıiletkenlerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında Şekil 2.11.b'deki gibi fakat daha dar bir bant aralığı mevcuttur. Bu enerji aralığı elektronların ancak ısı enerjisi olarak aşabilecekleri kadardır. Diğer bir deyişle, yarıiletkenlerin çoğu 0 K'de yalıtkan gibi davranırken, 298 K'de (oda sıcaklığında) iletken gibi davranır. Dolayısıyla metallerin aksine yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artar (Şişman 2006). Sonuç olarak, uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı boşluklar, değerlik bandında kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket etmelerini sağlar. Bu şekilde iletkenlik bandına geçen elektronlar da elektriksel iletkenliği sağlamış olur (Gerischer 1997).

2.2.2. Yarıiletken Maddelerin Sınıflandırılması

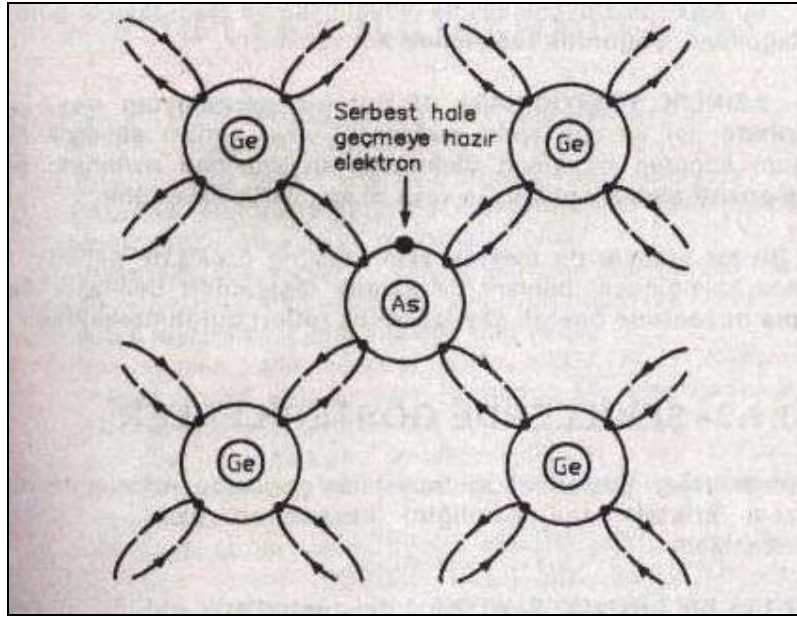
Yarıiletkenlerin öz dirençleri (oda sıcaklığında) 10^{-2} ile 10^9 ohm.cm arasındadır. Buna karşılık, öz direnci 1014 ohm.cm den büyük olan maddeler yalıtkan sınıfında kabul edilmektedir. Bant aralığı genişliğine göre ise, yaklaşık olarak 0–4 eV arasındaki bant aralığı

değerlerine sahip olan maddeler yarıiletken kabul edilmektedir. Yarıiletkenler genellikle üç ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır ki böyle bir sınıflandırma Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Organik yarıiletkenler hariç tutulmuş olan bu sınıflandırma sadece inorganik elementleri kapsamaktadır (Şişman 2006).



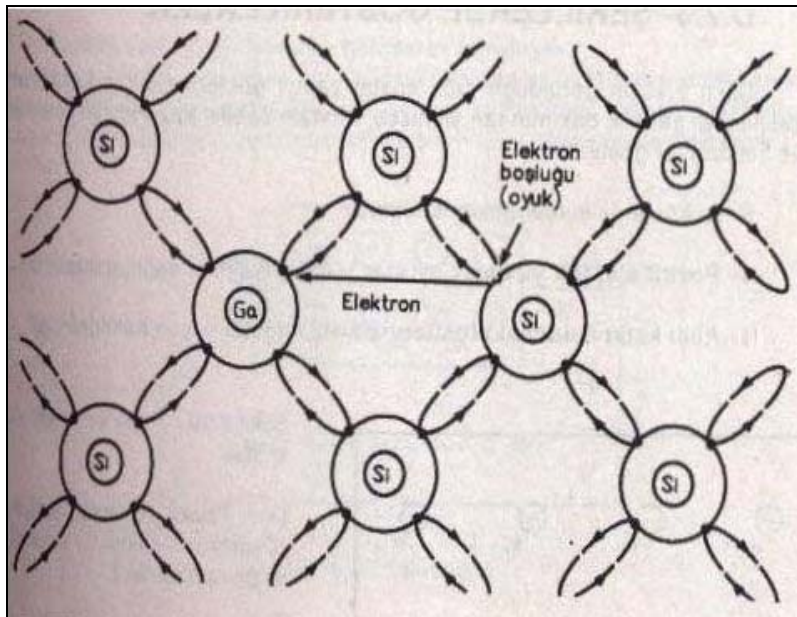
Şekil 2.12. Yarıiletken türleri

Bazı katkı maddeleri ve örgü bozuklukları bir yarıiletkenin elektrik özelliklerini çok şiddetli etkiler. Katkılama (doplama) işlemi sonucuna göre n-tipi ve p-tipi adı verilen iki farklı yarıiletken türü elde edilebilir. Örneğin, Ge elementinin içine periyodik cetvelin V. grup elementlerinden As ilave edilirse, her arsenik atomu, bir Ge atomunun yerini alacak ve 4 elektronuyla kovalent bağ teşkil edecektir. Ancak, beşinci değerlik elektronu serbest kalıp iletkenliği sağlayacaktır. Şekil 2.13’de n-tipi bir yarıiletkenin oluşumu gösterilmiştir. Bu katkılama işleminde iletkenlik (-) yük ile temin edildiği için oluşan yarıiletkene n-tipi denilmektedir (McMurry 2003).



Şekil 2.13. n-tipi yarıiletken

Eğer Si elementinin içine III. grup elementlerinden Ga ilave edilirse, her galyum atomu bir Si atomunun yerini alacaktır. Galyumda kovalent bağ için 3 elektron mevcuttur ve komşu atomdan bir elektron kopararak bağ oluşturur. Böylece komşu atomda elektron hareketini sağlayacak bir boşluk (hole) oluşacaktır. Bu durum ise yapıya pozitif bir yük kazandıracığı için Şekil 2.14'teki katkılama işlemi sonucunda p-tipi yarıiletken oluşmaktadır (Korving 2002).



Şekil 2.14. p-tipi yarıiletken

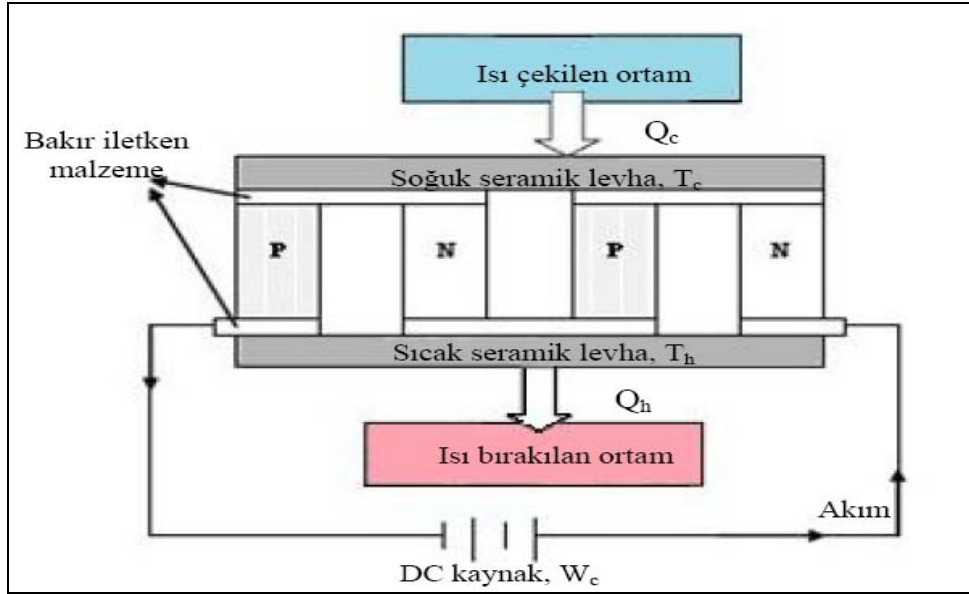
2.2.3. Termoelektrik Materyaller

Günümüzde sağlam, güvenilir, küçük boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyette, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutuculara duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Özellikle yeni ve daha küçük boyutta imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışına yaydığı ısının bertaraf edilmesi için alternatif soğutma cihazlarına gereksinim ve talep yoğunudur. Termoelektrik materyaller askeri ve elektronik uygulamalardan bireysel soğutma ihtiyacına kadar birçok alanda kullanılan ve ısı pompası özelliği olan cihazlardır (Riffat 2003, Chung 2003).

Termoelektrik materyaller, ısı pompaları ve güç jeneratörleri uygulamalarına benzer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yeni materyaller ile geleneksel olarak kullanılan bütün soğutucular ve güç jeneratörleri yapımında kullanılabilir. En azından daha küçük boyutta soğutucular elde edilebilir (Vining 2001). Bu materyallerde başarılı performans birleşimi, güç yoğunluğu ve hızın, çeşitli teknolojik uygulamalara önderlik etmesi beklenilmektedir. Bu uygulamalara örnek olarak; bir çip üzerinde termokimya uygulamaları, DNA mikrodizileri, fiber-optik anahtarlar ve mikroelektrotermal sistemler verilebilir. Termoelektrik aygıtların performansı ZT şeklinde ifade edilen değer katsayısı ile ölçülmektedir. Z materyallerin termoelektrik özelliklerini ortaya koyan bir değerdir ve T mutlak sıcaklık olmaktadır (Venkatasubramanian 2001).

2.2.3.1. Termoelektrik materyallerin yapısı

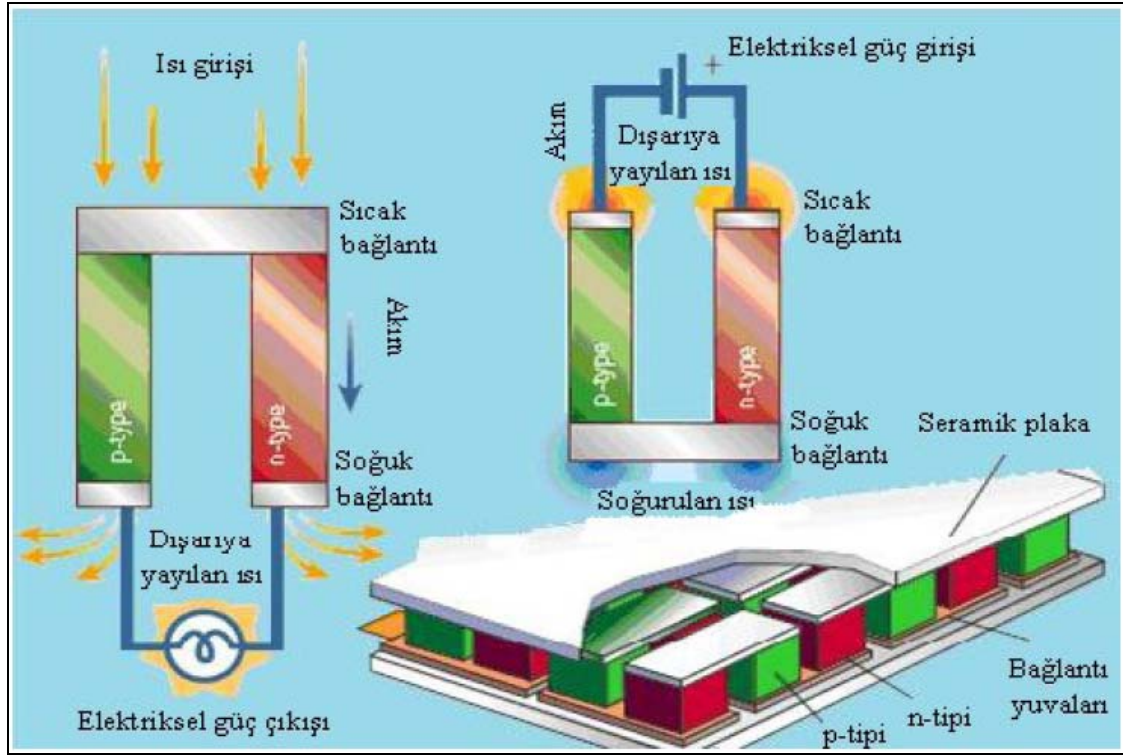
Termoelektrik materyal temelde bir n-tipi ve bir p-tipi yarıiletken çiftinden meydana gelmiştir. Termoelektrik soğutma, n-tipi ve p-tipi yarıiletken metal çiftlerinden oluşmuş bir veya daha çok parçadan doğru akımın geçirilmesi ile elde edilir. n-tipi ve p-tipi termoelemanlar elektriksel olarak seri, ısıl olarak paralel olacak şekilde seramikler arasında bağlanırlar. Bu sistem ile akımın yönüne bağlı olarak ısıtma veya soğutma elde edilebilir. Şekil 2.15'den de görüleceği gibi soğutma durumunda, doğru akım n-tipi yarıiletkenden p-tipine geçmektedir.



Şekil 2.15. Bir termoelektrik soğutucu modülü

Akım, düşük enerji seviyesindeki p-tipi yarıiletken malzemeden yüksek enerji seviyesine geçtiğinde soğutulacak ortamdaki ısı çekerek soğutma meydana getirmektedir. Dolayısıyla termoelektrik modül ısı pompası vazifesi de görür. Termoelektrik soğutucularda yüksek termoelektrik verimi ve uygun sıcaklık aralığı nedeniyle Bi_2Te_3 alaşımı ve türevleri yaygın şekilde tercih edilmektedir (Riffat 2003). Alt ve üst plakalarda seramik malzeme kullanılır. Böylece ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık ve mekanik mukavemet sağlanır (Godfrey 1996).

Metal tellerden oluşan termoçiftler ucuz ve güvenilir olup, sıcaklık ölçmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir termoçift iki farklı tel ya da yarıiletkenin katılımıyla tamamlanan ve bağlantı noktalarındaki sıcaklığın ölçümünde kullanılan basit bir elektrik devresidir. Bu iletkenler devreye katıldığında sıcaklık farklılıklarından kaynaklanan bir voltaj oluşturur. Fakat termoçiftler sadece voltaj oluşturmaktan daha fazlasını yapabilir. Isı motoru operatörü gibi ısıyı elektrik enerjisine dönüştürebilir (Seebeck etkisi) ya da elektrik enerjisini soğutabilir (Peltier etkisi). Yani elektrik akımının devreden geçirilmesiyle ısı kaybı oluşturulabilir ve termoçiftler soğutucu görevini üstlenir. Şekil 2.16'da termoelektrik materyallerin gerçekleştirebileceği aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Termoelektrik materyal yapısı ve işlevleri

Termoçiftler Şekil 2.16'da elektriksel güç üretmek amacıyla ya da elde edilen elektriksel güçten yararlanarak ortamı soğutmak amacıyla kullanılabilir. Enerji dönüşümünün verimliliği termoelektrik materyallerin (n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin) geometrisinden çok elektriksel ve termal özellikleri ile belirlenmektedir. Şekil 2.16'da gösterildiği üzere modern termoelektrik aygıtlar binlerce ayrı termoçiftten oluşabilir. Elde edilen bu aygıtların elektriksel ve termal özellikleri spesifik uygulamalarla uygun hale getirilebilir. Bu spesifik uygulamalar serilerdeki termoçiftlerin sayısı ayarlanarak ve geometrik faktörler değiştirilerek yapılır. Venkatasubramanian ve çalışma grubu tarafından geliştirilen yeni termoelektrik materyaller var olan termoelektrik teknolojinin daha yaygın kullanımı için ana basamağı oluşturmaktadır (Venkatasubramanian 2001).

Termoelektrik materyallerden oluşan bir sistem yüksek performans gösterebilir, fakat performansını etkileyen önemli bir etken söz konusudur. Şekil 2.16'da gösterilen bu etken, verimliliği sınırladığı için problem olarak tanımlanan ve kendileri aktif materyal olan n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerden oluşmuş bağlantılardır. n-tipi yarıiletkende akım, elektronların akmasıyla taşınırken; p-tipi yarıiletkende akım, pozitif yüklü boşluklar ile taşınmaktadır. Her iki türde de termoçiftin çalışması için üstesinden gelinmesi gereken bir elektriksel direnç

mevcuttur. Ayrıca her bir yarıiletken ayağı ısıyı direkt olarak aygıtın içinden iletir. Bu da bir cihazın erişebileceği (soğutucu için) ya da sürdürebileceği (güç jeneratörü için) sıcaklık farkını sınırlayan bir durumdur. Uygulamaya bağlı olan bu kayıplar, kullanılabilir voltaj ya da soğutucudan herhangi birini üretmek için her bir ayağın kabiliyetini düşürür.

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

Geçtiğimiz on yıl içerisindeki maliyet indirimleri, tüketici ürünlerinde termoelektrik (Peltier) soğutucuların tanınmasına neden olmuştur. Araba çakmaklarında da kullanışlı olan bu tüketici ürünleri; buzu daha az piknik sepetleri ve iklim kontrollü (soğumuş veya ısınmış) araba koltuklarıdır. Örneğin, gücünü yalnızca ısıdan alan bir kol saati, kol ısısından yararlanarak çalışabilecektir (Vining 2001).

2.2.3.2. Verimlilik ölçümü

Tam anlamıyla tasarlanmış bir termoçiftin nasıl etkili bir materyal olacağı boyutsuz termoelektrik değer katsayısı olarak bilinen ve genellikle ZT şeklinde yazılan materyal özelliklerinin birleşimi ile ölçülmektedir. ZT , verimliliğin kısaltılmışı olarak düşünülebilir. ZT tanımı, hiç enerji dönüşümü olmadan ve tam bir aygıt kurmadan tek bağlantı üzerinde ölçüm yapabilme avantajına sahiptir. ZT sonsuza doğru arttığı zaman termoelektrik aygıt olağan Carnot verimlilik limitine asimptotik olarak yaklaşır. Sonuç olarak termoelektrik aygıtların performansı, materyalin değer katsayısına (ZT) bağlıdır. ZT değeri aşağıdaki denklemlerle bulunmaktadır.

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho K_T} \quad (2.9)$$

Burada α , T , ρ ve KT sırasıyla, Seebeck katsayısı, mutlak sıcaklık, elektriksel özdirenç ve toplam termal iletkenliği göstermektedir. Z materyal katsayısı; örgü termal iletkenliği (K_L), elektronik termal iletkenlik (K_e) ve taşıyıcı hareketlilik (μ) terimleri ile ifade edilebilir. Ayrıca verilen taşıyıcı yoğunluk (p) ve α ile ilişkili olarak 2. bir eşitlik elde edilmiştir. Burada bozulmamış yarıiletkenlerde Lorenz numarası (L_0) yaklaşık olarak $1,5 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ olmakla beraber, q elektronik yük ve σ elektriksel iletkenliktir.

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{K_L + K_e} = \frac{\alpha^2}{\left(\frac{K_L}{\mu p q} \right) + L_0 T} \quad (2.10)$$

Genellikle bütün materyaller çok küçük değer katsayısına sahiptir. Bu durumda “termoelektrik materyal” terimi muhtemelen $ZT > 0,5$ olan materyaller için kullanılmalıdır. Yaklaşık 40 yıldır, en iyi termoelektrik özelliklere sahip olduğu bilinen materyallerin ZT değerleri 0,75 ve 1,0 arasında belirlenmiştir. Fakat Venkatasubramanian ve grubu tarafından yapılan çalışma çok ilginç bir raporla sonuçlanmıştır. Bu raporda $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ yarıiletkenlerinin ince filmlerinde ZT değeri 2,4 olarak ölçülmüştür. Yarıiletkenlerin değişen tabakaları ile oluşan bir süperörgü halindeki bu materyallerin alışılmadık yapıları sayesinde böyle yüksek ZT değerlerini sağlayabileceği görülmektedir. Oda sıcaklığında alınan önceki ZT değerleri, Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 tabanlı bir yarıiletken yığın alaşımından elde edilmiştir. Görülmektedir ki, süperörgü yapısı ısı taşıyıcı fononların (kristal kafesinin kuantize titreşimleri) transferini önleyerek, akım taşıyıcı elektronların (ve boşlukların) transferini arttıracaktır. Her iki etki de ZT değerini arttırmaktadır (Venkatasubramanian 2001).

Modern cihazların yapımında en çok yararlanan termoelektrik materyal türleri Bi_2Te_3 ve türevi olan bileşikler olup özellikle n- tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ve p-tipi $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, oda sıcaklığında çalışan termoelektrik soğutucularda kullanılan en iyi materyaller olarak düşünülmektedir (Frari 2005). Bu bileşikler $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve yığın (bulk) formda en etkili termoelektrik materyal olma özelliğini hala sürdürmektedir (Gonzalez 2003). Termoelektrik yığın materyalleri ile karşılaştırıldığında, termoelektrik ince film materyalleri ZT değerini arttırarak muazzam bir faaliyet sahası sunmaktadır (Zhu 2005). Belirli alaşımlar için ZT değerinin arttırılması ile K_L değerinin μ değerinden daha çok azalması sağlanabilir (Ioffe 1957). Yaklaşık 40 yıl önce yapılan bir çalışmada, 300 K sıcaklıkta p-tipi $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x \approx 1$)

için ZT değeri 0,75 olarak belirtilmiştir (Wright 1958). Ardından 300 K civarında termoelektrik materyallerin ZT değeri için birtakım gelişmeler sağlanmıştır. 300 K ve 2 GPa hidrostatik basınç altında $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ alaşımı için $ZT > 2$ şeklinde tahmin edilmiştir. Benzer bir çalışmada ise, 300 K'de p-tipi $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ alaşımı için herhangi bir yığın termoelektrik materyaldeki en yüksek ZT değeri $\sim 1,14$ olarak belirlenmiştir (Ettenberg 1996, Polvani 2001). Alaşım oluşumuna dayalı olan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ve $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ termoelektrik materyallerinin ZT değeri, oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1'dir (Xiao 2007).

Değer katsayısı ZT ile ölçülen materyal özelliklerinin, günümüzdeki modern materyallerden 2,5 kat daha iyi olduğu, birden fazla metot ile doğrulanmıştır. Ölçümler sonucunda bu materyallerin oda sıcaklığında kullanışlı olduğu da ispatlanmıştır. Bu teknolojinin gelişi uzun zaman almıştır ve güvenilir biçimde kullanılması da zaman alacaktır. Sonuç olarak bu teknoloji gelişimini hala sürdürmektedir ve giderek verimliliği artacaktır (Vining 2001).

2.2.4. Cadmiyum Tabanlı Yarıiletkenler

n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin dış yüzeylerine birer elektrot bağlandığında diyot olarak kullanılmaktadır. Normalde diyot hiçbir gerilim kaynağına veya devreye bağlı değilken yukarıda anlatıldığı gibi oluşan dâhili potansiyel engelinden dolayı yalıtkan, yani akım geçirmeyen durumdadır. Eğer diyot doğru polarizasyon ile gerilim kaynağına bağlanırsa yani diyotun + (anot) ucu gerilim kaynağının + ucuna ve diyotun - (katot) ucu da gerilim kaynağının - ucuna bağlanırsa diyot iletme geçer yani üzerinden akım geçirmeye başlar. Bunun tersine diyot ters polarize edilirse yani anoduna gerilim kaynağının - ucu ve katoduna gerilim kaynağının + ucu bağlanırsa diyot ters bağlı olarak yalıtkan olarak kalır ve üzerinden akım geçirmez. Sonuç olarak diyot bir anahtar gibi davranır. Doğru yöndeki bağlantıda akım geçirir ve ters bağlantıda ise kapalı anahtar görevi görür ve akım geçirmez. Günümüzde bilgisayarların işletim sistemleri mantık kapısı (logic gate) adı verilen elemanlara dayanmaktadır. Bu elemanlar, entegre denilen bütünleşik yapıların içerisinde yer alırlar ve her türlü elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılırlar. Yapıları da yarıiletken elemanlardan (diyot ve transistör gibi) oluşmaktadır.

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

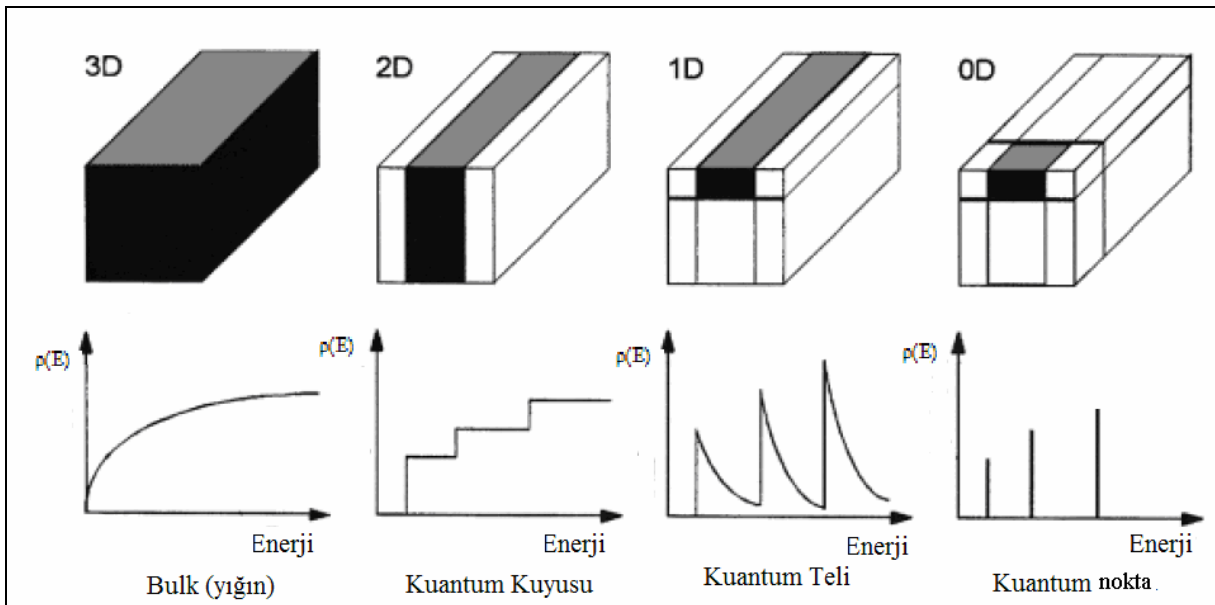
Günümüzde sensörlerin yapımında da yarıiletkenler karşımıza çıkmaktadır. Gün ışığı–hareket sensörleri, infrared algılayıcı ile ışığa duyarlı direncin uygun elektronik elemanlarla bir araya gelmesinden oluşur. Bu sensörler hareket eden cisim algılayarak, devreyi açıp kapamaya yarayan anahtarlardır. Söz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

Özetle CdS oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip bir II–VI yarıiletken olduğundan dolayı doğrusal olmayan optik materyaller, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, elektronik ve optoelektronik aletlerde geniş uygulamalara sahiptir (Peng 2003).

2.2.5. Yarıiletkenler ve Nanoteknoloji

Söz konusu bileşik yarıiletkenlerin tek kristal ince filmlerinin sentezi günümüzde hem teknolojik hem de bilimsel bakımdan optoelektroniklerdeki ve yüksek verimli güneş pillerindeki birçok uygulamadan dolayı çok önemlidir. 2000 yılında Fizik alanında Nobel ödülü kazanan Zhores I. Alferov bunu “artık modern katı-hal fiziği yarıiletken heteroyapılar olmadan düşünülemez” şeklinde güzel bir şekilde açıklamaktadır (Alferow 2001). Özellikle periyodik cetvelin II-VI gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin dedektörler, güneş pilleri ve fotovoltaikler gibi cihazlarda kullanıldığı belirtilmiştir (Ede 2001, Ozaki 1996, Duffy 2000, Peter 1999, Tuskova 1997, Gamboa 1999). Ancak söz konusu bileşik yarıiletken ve termoelektrik materyallerle ilgili çalışmalar daha çok bunların boyutu ile ilgilidir. Çünkü boyutları değiştirilen materyallerin elektronik özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden günümüzde 1 ile 100 nm arasındaki boyutlara sahip inorganik nanomateryaller (metal, yarıiletken ya da yalıtkan) kimyasal araştırma alanlarının en önemlileri durumundadır (Murphy 2002). Son yıllarda yapılan çalışmalar ise, 10 nm'nin altındaki çaplara sahip, oldukça küçük nanopartiküllerin yapımı ve karakterizasyonu üzerinedir (Henglein 1988). Bu çalışmalar günümüzde yeni bir alanın, yani nanoteknolojinin doğmasını sağlamıştır. Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ile bu boyutlarda fonksiyonel malzemelerin, araçların ve sistemlerin geliştirilmesi ile üretimidir. Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı kusurları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi kimya biliminin de nanoteknolojiye yönelmesini sağlamıştır. Bu teknoloji sayesinde nanocihazların minimum boyutu, basit şekli ve yüksek performansı gibi avantajlarından dolayı gelecekte çok büyük ölçekli entegrasyon sistemlerinde, entegre optik sistemlerde, otomatik sistemlerde, robotlarda, mikro hava taşıtlarında ve iletişim sistemlerinde kullanılması beklenmektedir (Xiang 2004). Söz konusu nanopartiküllerin bant aralıklarının, yığın (bulk) bant aralığı değerlerinden büyük olması, başka bir deyişle partikül boyutu azaldıkça bant aralığı değerlerinin artması bunların en önemli özelliğidir. Buna göre, bir yarıiletkenin boyutunun değiştirilmesiyle elektronik yapısı yani bant aralığı değiştirilebilir. Boyutun, orbitallerin enerjisi üzerine yaptığı bu etki “kutudaki tanecik” modeli ile açıklanmaktadır (Bruss 1986).

Bu modele göre bir elektron içeren kutu en küçük kutudur ve enerji seviyeleri birbirine göre en uzaklarda yer alır. Şöyle ki bir katı maddenin bantları, aynı katının atomik enerji seviyelerinin merkezi civarındadır ve bantların genişliği en yakın komşusuyla arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlıdır. Moleküler kristallerde en yakın komşu etkileşimi zayıf olduğundan katıdaki bantlar dardır ve sonuç olarak nanokristal düzeyde iken optik ve elektriksel özelliklerde çok büyük değişim beklenmez. Materyalin boyutu arttıkça önce bandın merkezi sonrada sınırları genişler. Buna göre metallerde Fermi seviye bandın merkezinde ve ilgili enerji seviye aralığı oldukça dar olduğundan çok küçük boyutlarda bile elektriksel ve optik özellikler süreklilik gösterir (Cohen 1987). Yarıiletkenlerde ise Fermi seviye, sınırları düşük enerjili optik ve elektriksel özelliklere sahip bantların arasındadır. Bundan dolayı, on binlerce atom büyüklüğüne sahip yarıiletkenlerde dahi optik uyarılmalar materyalin boyutuna bağlıdır. Boyut küçüldükçe elektronik uyarılmalar yüksek enerjilere kayar ve osilatör direnci çok küçük geçişlere kadar yoğunlaşır. Bu kuantum hapsolme, Şekil 2.17'de gösterildiği gibi elektronik hallerin yoğunluğundaki değişmelerin sonucu olarak ortaya çıkar (Alivisatos 1988). Bir kuantum kuyusundaki elektron ve boşluk çiftleri, en düşük kuantum seviyesinde (taban durumu) bulunacaktır. Özetle, elektron-boşluk çiftinin osilatör direnci, klasik kuantum fiziğine göre boyut küçüldükçe artacaktır. Nanopartiküllerin göstermiş olduğu bu özelliğe kuantum alan etkisi denilmektedir.



Şekil 2.17. Boyutlarına bağlı olarak yarıiletken materyallerin seviye yoğunluklarının ($\rho(E)$) enerjilerine karşı grafikleri

Tanecikler doğal olarak sadece yarı iki boyutlu bir sistem olan kuyu içinde hareket edebileceklerdir. Boyut küçüldükçe söz konusu seviyeler birbirinden ayrılacak ve belirgin hale gelecektir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki optik geçişler ise sadece bu sınırlı enerjilerde meydana gelecektir. Partikül boyutunun en önemli özelliği, tanecik boyutunun azalması ile birlikte kuantum alan etkisinin görülmesi ve elektronik absorpsiyon ile emisyon spektrumlarının önemli derecede mavi absorpsiyon dalga boyuna kaymasıdır. Bu elektronik absorpsiyon ve emisyon spektrumlarıdaki bariz farklılıklar, özellikle partikül boyutunun Bohr yarıçapından daha küçük olduğu durumlarda göze çarpmaktadır (Alivisatos 1988).

Şekil 2.17’de, yığın materyalin (3 boyutlu) enerjisinin sürekli olduğu ve boyutları gittikçe küçülen (2, 1 ve 0 boyutlu) materyallerin enerjilerinin giderek kesikli hale geldiği (kuantlaştığı) açıkça görülmektedir. Nanopartiküllerin erime noktaları, partikül büyüklüğüne bağlıdır ve yığın erime sıcaklığına göre önemli derecede daha küçüktür (Goldstein 1992).

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

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

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

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

2.3. BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN ve NANOTELLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

2.3.1. Giriş

İnce kristal filmler ya da tabakalar substratın örgüsü tabaka örgüsünü etkileyecek şekilde kristal substratlar üzerinde büyütülebilir (Tood 2001). İnce filmlerin kalitesi epitaksiyel olup olmamalarına bağlıdır. Epitaksi tanımı değişkenlik gösterse de odaklandığı nokta tek kristal substrat üzerine tek kristal filmlerin oluşumudur (Sze 1981, Stickney 2001). O halde epitaksiyel filmler yüksek kalitededir. Görüldüğü gibi epitaksiyel filmlerin hazırlanmasında tek kristal depozisyonun sağlanabilmesi için tek kristal substrata ihtiyaç vardır.

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

Yarıiletken aygıtlarda kullanılan film, bir yüzeyde ya da yüzey yakınında büyütüldüğü için yarıiletken film üretiminde kullanılan substratların yüzey özellikleri aygıtların karakteristiğini etkilemektedir. Çünkü birçok depozit substratın yönelimine uyarak büyüme gösterir. Bazen de büyüme kinetiğine bağlı olarak farklı yönelimde büyüme meydana gelebilir. Sonuç olarak, substratın tek kristal olması ve uygulanan metodun özelliği sebebiyle filmler tek kristal yapıda büyüme gösterdikleri oranda teknolojiye kullanım alanı bulmaktadır.

Öte yandan küçülen boyutuyla elektronik özellikleri değişebilen yarıiletken nanomateryallerle ilgili çalışmalar da son yıllarda giderek artmaktadır. Özellikle CdS nanotellerinin sentezine dair literatürde çok farklı yöntemler mevcuttur. Günümüzde bir boyutlu (1D) CdS nanoyapılarının sentezi, kalıp destekli elektrokimyasal sentez (Routkevitch 1996), lazerle aşındırma (Anikin 2002), buhar-sıvı-katı (Barrelet 2003), kolloidal misel (Xiong 2002) ve solvotermal (Xu 2005) metotlar gibi metotlarla yapılmaktadır.

CdS nanotellerinin anodik alimüna membranın (AAM) porlarında elektrokimyasal depozisyon ile sentezinin kolay uygulanabilmesi, düşük maliyetli ve kontrollü büyüme gibi avantajları vardır (Routkevitch 1996, Xu 2000). Dahası, süzgeç ya da filtre amaçlı ticari olarak satılan AAM, farklı çaplar ve onlarca µm uzunluklar gibi değişik boyutlarda olabilmektedir.

2.3.2. Bileşik Yarıiletken Materyal Üretim Metotları

Yüksek kaliteli termoelektrik aygıtların oluşturulmasında birçok ince film sentez yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler ışın epitaksi (MBE) (Boyer 1992), kimyasal buhar depozisyonu (CVD) (Venkatasubramanian 1997) ve atomik tabaka epitaksi yöntemleri başta gelmektedir. Genelde bu metotlar, vakum altında yapılan ve reaktantlar ile substratların ısıtılmasıyla bileşik oluşumunu gerçekleştiren termal metotlardır. Bununla beraber, ince filmlerin elektrokimyasal sentezi düşük maliyeti ile oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında çalışabilir olması nedeniyle vakum tabanlı metotlara bir alternatiftir. Ayrıca bu yöntem ile elektrodepozisyon çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak termoelektrik materyallerin bileşimi kolaylıkla kontrol edilebilir. Günümüzde bileşik yarıiletken ince filmleri sentezlemek amacıyla kullanılmakta olan pek çok metot mevcuttur.

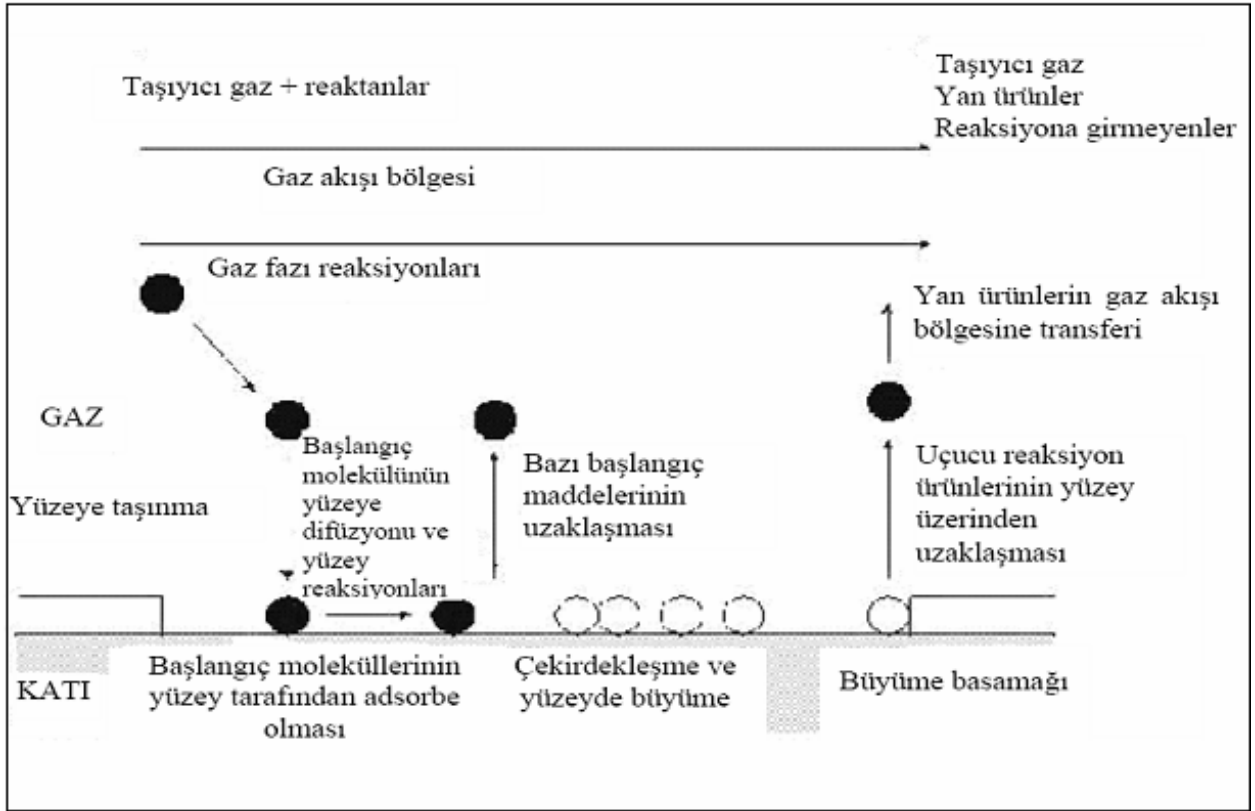
2.3.2.1. Kimyasal buhar depozisyonu

Kimyasal buhar depozisyonu (CVD) bir kimyasal reaksiyon prosesi olup, nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. İnce film oluşturma açısından CVD, çok saf, yoğun ve ince taneli depozitlerin oldukça yüksek depozisyon hızlarında yapılmasına imkan veren kompleks bir yöntemdir. Özellikle plazma desteği ile kompleks şekilli parçaların kaplanması ve üretilmesine imkan verir. CVD metalik, seramik ve yarıiletken depozit üretiminin çok yaygın yapıldığı bir tekniktir (Sato 1995).

Bu metotta bir veya birden fazla gazın sıcak bir substrat üzerinde ayrıştırılmasıyla kararlı bir katı ürün oluşturulur. CVD prosesinin yürüyüş basamakları Şekil 2.18'de şematize edilmiştir (Nielsen 1964). Şekilde gösterilen kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür.

- Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve substrat üzerine taşınması,
- Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı,
- Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi,
- Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı,
- Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi (Nozik 1998).

CVD yöntemi bileşim kontrolünün kolay olması ve yüksek büyüme oranı gibi avantajlarının yanı sıra, 800–1000 °C gibi yüksek sıcaklıklar gerektirmesi gibi bir dezavantaja sahiptir (Fainer 1996).



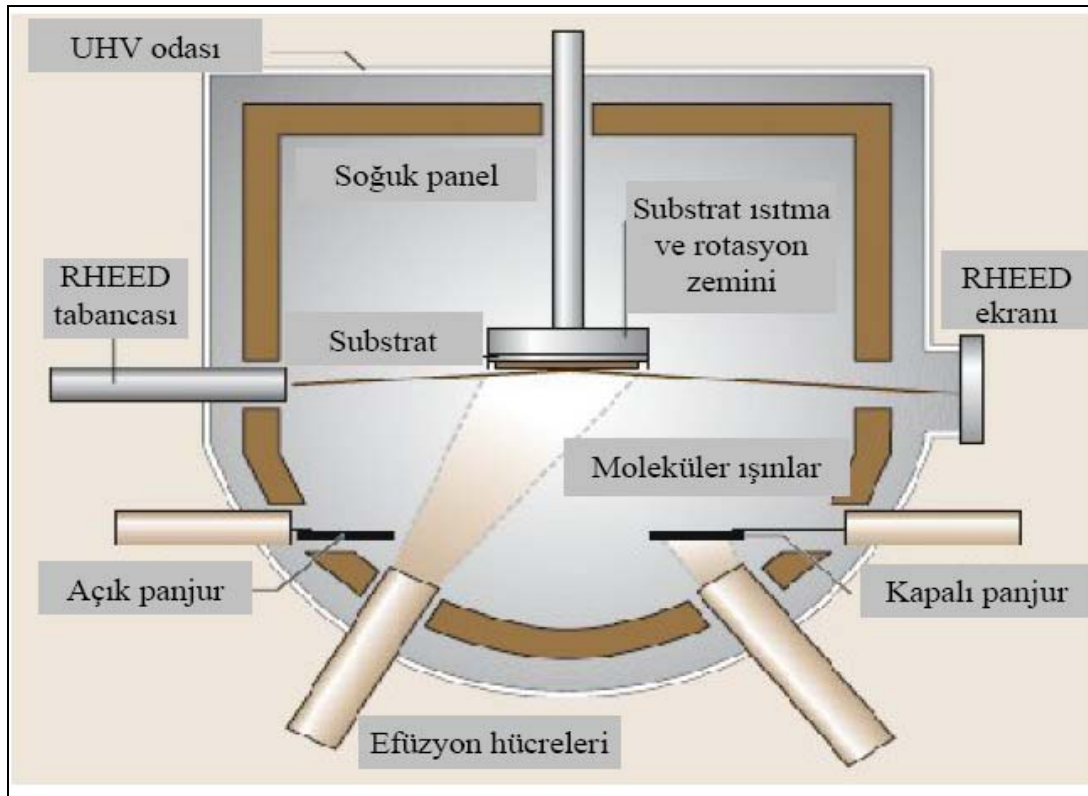
Şekil 2.18. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi

2.3.2.2. Moleküler ışın epitaksi

Moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi yarıiletken, metal ve yalıtkanların ince epitaksiyel tabakalarının büyütülmesinde kullanılan gelişmiş bir tekniktir (Yasan 2004, Cho 1985). Bu metotta epitaksiyel büyüme, kaynak materyallerin moleküler ve atomik ışın demetleri ile substrat yüzeyi arasındaki reaksiyonlar sonucu meydana gelir. Ayrıca bu metot ultra yüksek vakum ortamında sistemin belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Proses, kullanılan materyal kaynaklarının doğasına (katı, gaz, organometalik) göre farklı adlar alabilir. Katı prekursor kaynağı genel olarak erime noktasının üzerine kadar efüzyon hücrelerinde (Knudsen hücreler) ısıtılır. Bu ısıtma işlemi, kaynak materyalin atomları termoiyonik emisyon ile vakum odasındaki hücreye kaçana kadar devam ettirilir. Kaynak materyallerinin ışın akışı buhar basıncının bir fonksiyonudur ve böylece sıcaklıkla kontrol edilebilir (Yasan 2004). MBE sistemlerinin kullanılabilirliğini geliştirmek için yerinde karakterizasyon yapan yansımali yüksek enerji elektron kırınımı (RHEED) gibi bir mekanizma kullanılmaktadır. RHEED sisteminde elektron ışınları 5–50 keV'luk bir enerjiyle Şekil 2.19'da görüldüğü gibi direkt olarak substratın üzerine gönderilmektedir. Elektronlar

sonra epitaksiyel tabakanın yüzeyi tarafından kırınıma uğrar. Bu da şiddeti ayarlanmış ışınların floresan ekranında belirmesini sağlar (Capper 2006).

MBE tekniğinde, substrat normal olarak 400–800 °C arasında değişen sıcaklıklarda vakum ortamında tutulur. Bu sıcaklık aralığı diğer proseslere nispeten daha düşük bir değerdedir. Yarıiletken ve dopant atomları substrat yüzeyine buharlaştırılır. AlGaAs gibi üçlü bileşik kompleksleri, kristal bileşiminde arzu edilen ani değişikliklerin olduğu GaAs gibi substratlar üzerinde büyütülebilir. Bu yapılar lazer diyotlar gibi optiksel aygıtlarda oldukça faydalıdır.



Şekil 2.19. MBE tekniği ile gerçekleştirilen büyüme prosesi

2.3.2.3. Atomik tabaka epitaksi

Atomik tabaka epitaksi (ALE) tekniği bir depozitin her bir tabakasını oluşturmak için yüzey sınırlı reaksiyonların kullanımına dayanmaktadır. Böylece her bir depozisyon işlemi sonunda bir atomik tabakadan fazlası depozit edilmeyecek ve sonuçta yapı iki boyutlu tabakalar halinde büyüyecek, yani film epitaksiyel olacaktır. Aynı zamanda bu teknikle

çevrim sayısına göre istenilen kalınlıklarda filmler de elde edilmektedir. Moleküler ışın epitaksi (MBE) (Cheon 1997) metodu aslında atomik tabaka epitaksi (ALE) (Ahonen 1980) tekniğinin bir uygulamasıdır.

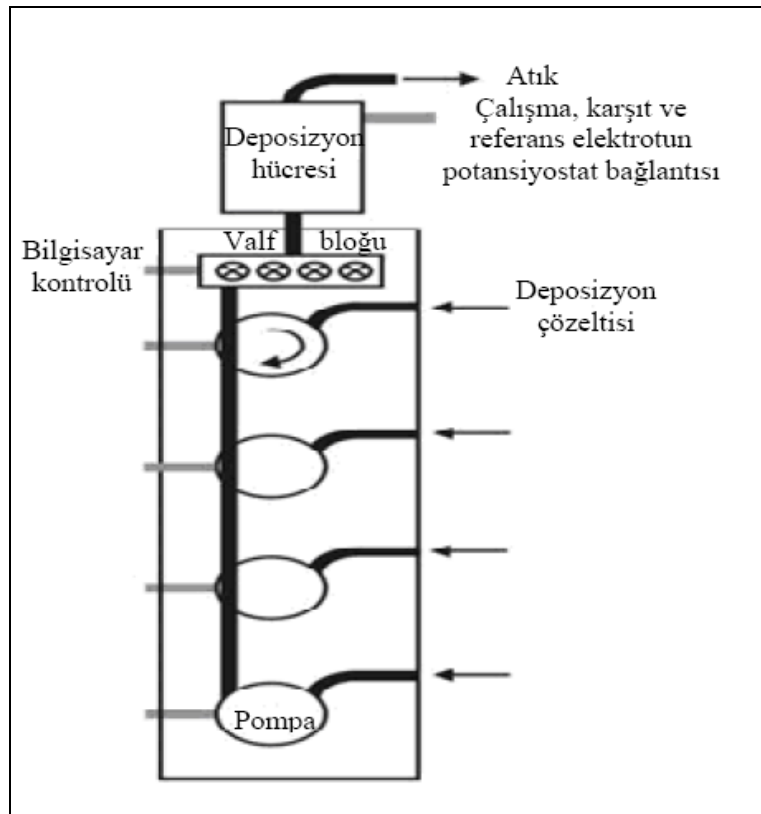
MBE tekniğinde epitaksiyel büyüme gerçekleşmesi için, diğer bir deyişle yüzey sınırlı reaksiyonların kontrol edilebilmesi için depozisyon genellikle yüksek sıcaklıklarda ve yüksek vakum altında yavaş bir şekilde yapılır. Ama yüksek sıcaklıklarda yapılan depozisyon esnasında tabakalar arası difüzyon olacağı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

2.3.2.4. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi

Elektrokimyasal tekniklerden bir diğeri de Stickney ve grubu tarafından bulunan, elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE) olarak bilinen metottur (Stickney 1991). ECALE yönteminin temeli, ALE yöntemindeki gibi, bir depozitin her bir atomik tabakasını oluşturan yüzey sınırlı reaksiyonlara dayanmaktadır. Elektrokimyadaki yüzey sınırlı reaksiyonlar ise potansiyel altı depozisyonlar (upd) olarak bilinmektedir. Buna göre ECALE metodu ALE'nin elektrokimyasal analogudur. Diğer bir deyişle, ECALE, upd ve ALE'nin bir kombinasyonudur.

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

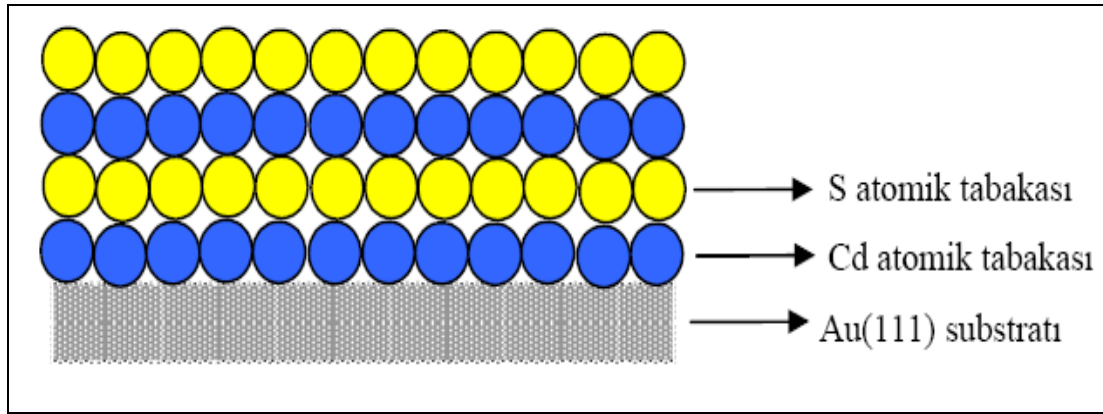
oluşturulan film kalınlığının kesin kontrolünün sağlanabilmesi gibi özelliklerden dolayı da diğer sentez yöntemlerinden ayrılır [113]. Ancak, ECALE’de depozisyon işlemi süresince elektrotun farklı iki çözeltiliye daldırılması, birinden çıkarılıp diğerine batırılmasından önce elektrotun her seferinde yıkanması işlemi; zaman, potansiyel ve çözeltili (veya saf su) kaybına yol açmaktadır. Şekil 2.20’de gösterilen ECALE ile otomatikleştirilmiş depozisyon sistemleri bu tür problemlerin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir (Flowers 2002, Stickney 2001).



Şekil 2.20. Otomatik akışlı elektrodepozisyon sistemi

Bu metot şimdiye kadar, CdTe (Gregory 1991), CdS (Demir 1994), ZnSe (Pezzatini 1999), GaAs (Villages 1992), PbSe (Vaidyanathan 2004), Bi₂S₃ (Öznülür 2002), Bi₂Te₃ (Zhu 2005), ZnS/CdS (Torimoto 2000) ve Hg_(1-x)Cd_xTe (Venkatasamy 2007) ince filmlerini elde etmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Tabaka tabaka depozisyonun gerçekleştirildiği ECALE yöntemine örnek olarak CdS ince filminin oluşumu Şekil 2.21’deki gibi şematize edilebilir (Şişman 2006). Burada CdS tek tabakaları çıplak Au(111) elektrotu üzerinde Cd atomlarının tek atomik tabakasının potansiyel altı depozisyonunu (upd) izleyen (Cd- Au(111) yüzeyinde) S’ün tek atomik tabaka upd’si ile sağlanır. Yani Cd’un potansiyel altı

elektroreduksiyonu, S²⁻'ün potansiyel altı elektrooksidasyonu ile ardışıktır. Buradaki tek atomik tabakalardan ibaret yapı ilk tabaka olarak adlandırılır. Aynı yöntemle tabaka sayısı giderek artırılarak istenilen kalınlığa sahip ince film halinde bileşik yarıiletken sentezi mümkündür. Bu metotta, atomik tabakaların sırasıyla depozitlenmesiyle iki boyutlu filmler oluşturulmaktadır. Elde edilen filmlerin tavlama (anneal) işlemine tabi tutulmadan kristallendiği alınan XRD verileriyle de kanıtlanmıştır.



Şekil 2.21. Au(111) substratı üzerinde ECALE yöntemiyle oluşturulan CdS bileşik yarıiletkeninin şematik gösterimi

2.3.2.5. Elektrokimyasal sentez tekniği

Bu metotlara alternatif olarak ince film sentezinde kullanılan elektrokimyasal sentez ve elektrodepozisyon tekniğinin ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında araba tamponlarında, dekoratif kaplamada ve metal kontaklarında kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. Son zamanlarda ise oldukça büyük ölçekli entegrasyon (ULSI) çiplerinin yüksek kalitedeki bakır ara bağlantıları, Si üzerinde elektrokimyasal olarak yapılmaktadır (Andricacos 1999). Bir elementel depozitin kalitesi depozisyon oranının, yüzey difüzyonunun, değişen akımın ve substrat yapısının bir fonksiyonudur. Bu fonksiyonlar ideal şartlarda olmasa da bir bileşik ince filmin elektrodepozisyonunda stokiometriyi düzgün filmler oluşabilmektedir. İdeal şartlar altında kütle transfer ve akım oranları ayarlanabilirse birebir stokiometriye sahip bileşikler elde edilir (Stickney 2001, Harrison 1977).

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

anodik bir film oluşturmak için elektrotun oksidasyonu ve anyonlarla ardışık reaksiyonu ile katı bir fazın oluşumunu sağlayarak meydana gelir. Bu tür elektrot prosesleri elektrokristalizasyonla açıklanır. Genel anlamıyla elektrokristalizasyon, difüzyonla yüzeye gelen çözelti iyonlarının elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturmasıdır. Şekil 2.22’de şematize edilen ve 7 aşamadan oluşan elektrokristalizasyon basamakları şu şekilde sıralanabilir (Harrison 1977).

-Elektrot yüzeyine çözültideki iyonların difüzyonu

-Elektron transferi

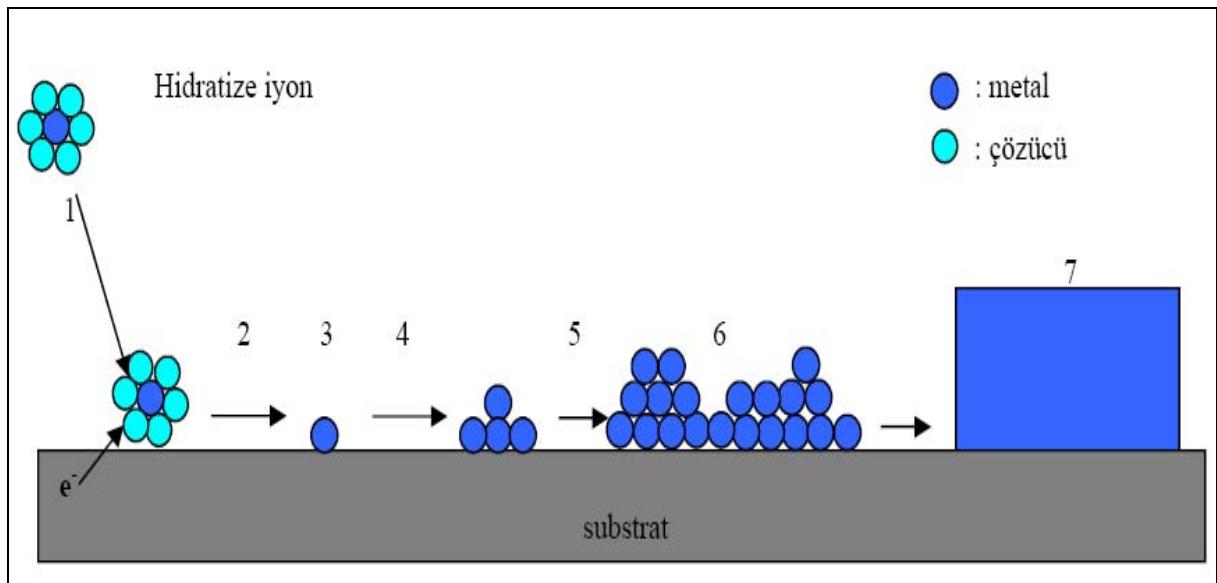
-Çözücü moleküllerinin kısmen ya da tamamen sıyrılması sonucu atomların yüzeyde adsorplanması

-Adsorplanan atomların yüzey difüzyonu

-Tamamen düz veya yabancı bir yüzey üzerinde kritik çekirdekleri oluşturmak için adsorplanan atomların kümeleşmesi

-Çekirdek etrafında adsorplanan atomların birleşmesi

-Depozitin kristalografik ve morfolojik özelliklerinin gelişimi



Şekil 2.22. Bir substrat üzerinde metal iyonunun elektrokristalizasyon basamakları

Bu proseste, buhar fazından homojen çekirdekleşmede olduğu gibi çekirdek ile elektrot arasındaki temas alanı çok küçüktür ve elektrot üzerinde küçük küresel damlacıklar oluşur. Eğer elektrot prosesi genel olarak aşağıdaki reaksiyon şeklinde ise dengedeki elektrot potansiyeli (E_e) Nernst eşitliği ile verilir.



$$E_e = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{(Red)}{(Ox)} \quad (2.13)$$

Başka bir deyişle elektrot üzerindeki bir yüzey fazı ve onunla temasta bulunan bir çözelti fazı arasındaki denge, dönüşümlü elektrot potansiyeli (E_e) ile tanımlanabilir. Şayet söz konusu denge potansiyelinden daha büyük bir potansiyel (aşırı potansiyel, η) elektrota uygulanırsa elektrokristalizasyon meydana gelir. Söz konusu potansiyelin uygulandığı depozisyona da aşırı potansiyel depozisyonu (opd) denilmektedir. Yani elektrokristalizasyonun gerçekleşmesini sağlayan yürütücü kuvvet, elektrot potansiyelinin aşırı potansiyel olarak bilinen denge değerinden sapması ile sağlanır.

$$\eta = E - E_e$$

$$(2.14)$$

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

$$\frac{a_{ads}}{a_{ads}^*} = \exp \left[- \frac{nF\eta}{RT} \right] \quad (2.15)$$

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

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta G_{\text{yığın}} + \Delta G_{\text{yüzey}} \quad (2.16)$$

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

$$\Delta G_{\text{yüzey}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.17)$$

$$\Delta G_{\text{yığın}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.18)$$

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

$$\Delta G_v = \frac{nF\eta}{V} \quad (2.19)$$

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

$$\Delta G_v = \frac{nF\rho\eta}{M} \quad (2.20)$$

(2.17), (2.18) ve (2.20) ifadeleri, denklem (2.16)'da yerine konulacak olursa, ΔG_{net} için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta G_{\text{net}} = \frac{4\pi r^3 \rho n F \eta}{3M} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.21)$$

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.

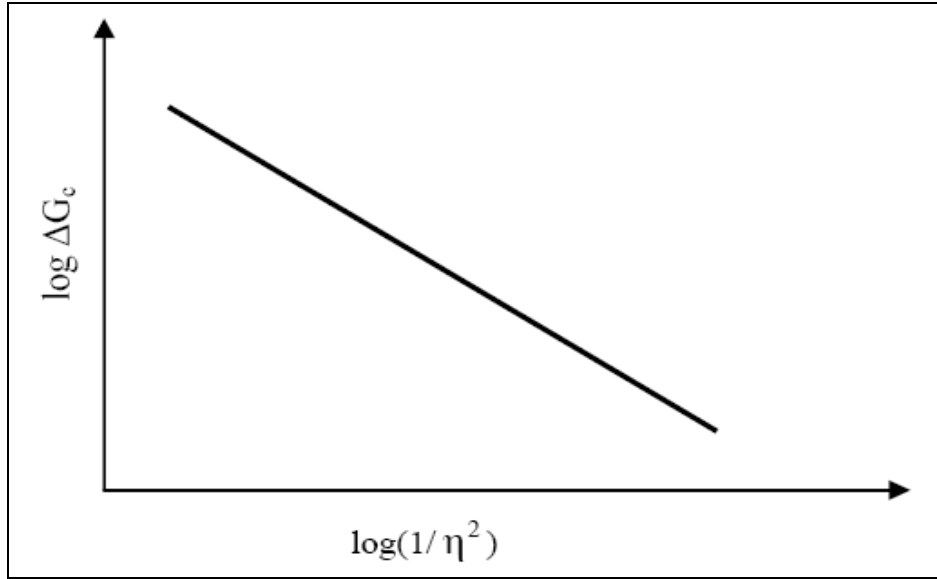
Yüzey üzerinde sabit boyutta oluşan ve gelişme gösteren ilk çekirdek yarıçapı kritik yarıçap (r_c) olarak tanımlanır. Çekirdekler sabit bir şekilde geliyorsa çekirdek yarıçapı kritik yarıçaptan büyük olmalıdır. Kritik yarıçap r_c 'den daha küçük yarıçapa sahip merkezler bu yüzden kararsızdır. Enerji bariyerinin aşıldığı bir sistemde sıcaklık düzensiz olarak değişiyorsa, çekirdek yarıçapı kritik yarıçaptan büyük olacaktır. Bu yüzden ΔG_c homojen çekirdek için aktivasyon enerjisi olarak düşünülür. Burada kritik yarıçap ve kritik serbest enerji aşırı potansiyele bağlıdır. Denklem (2.20)'nin diferansiyeli, serbest enerji eğrilerindeki maksimumlar için gerekli olan ifadeleri vermektedir.

$$\Delta G_c = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\pi \rho^2 n^2 F^2 \eta^2} \quad (2.22)$$

$$r_c = \frac{-2M\gamma}{nF\eta} \quad (2.23)$$

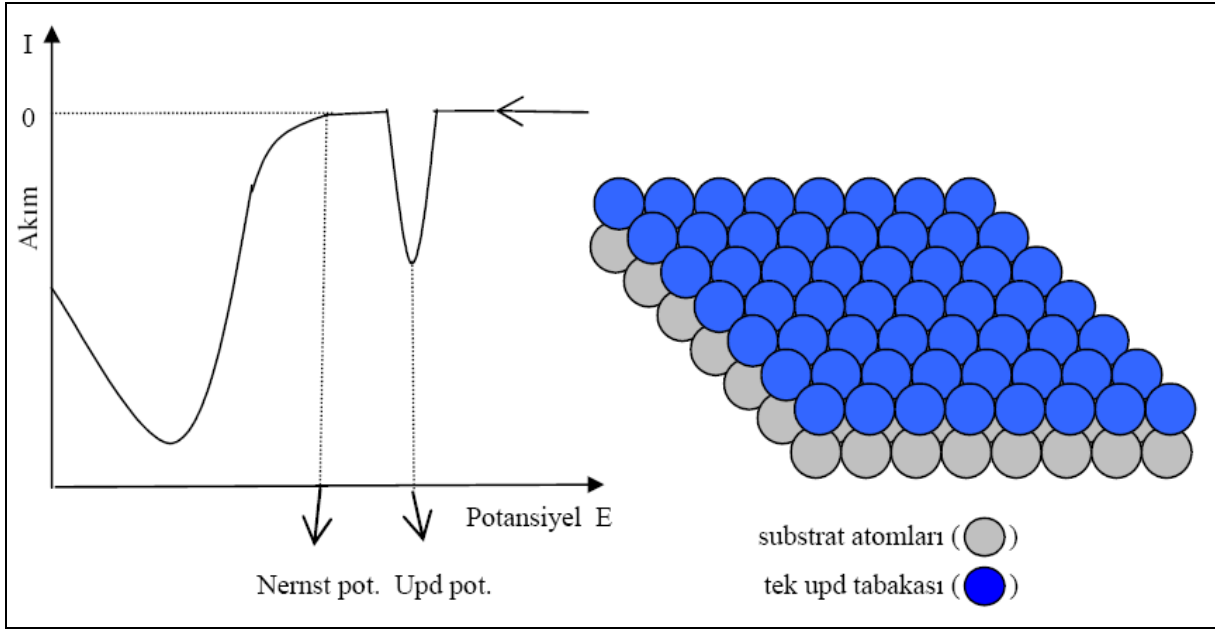
Burada, ΔG_c ve r_c sırasıyla kritik çekirdeğe ait kritik serbest enerji ve kritik yarıçaptır.

Elektrokimyasal çekirdekleşmenin klasik teorisine göre serbest aktivasyon enerjisi, (Şekil 2.23'de de görüldüğü gibi) aşırı potansiyelin tersinin karesine bağlı olmaktadır. Bu durum bir metal için elektrot (veya Nernst) potansiyelinden daha negatif potansiyellerin uygulanması demektir.



Şekil 2.23. ΔG_c logaritmasının $1/2 \eta$ 'nin logaritmasına karşı grafiği

İlk olarak Kolb'ün ortaya attığı düşünceye göre bir metal için yukarıdakinin aksine Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde elektrodpozisyon gerçekleşebilmektedir. Buna göre bir metalin yabancı bir metal substrat üzerinde Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde bir atomik tabakasının depozisyonuna potansiyel altı depozisyon (upd) denir (Kolb 1991). Görüldüğü gibi Nernst potansiyelinden daha negatif potansiyelerde substrat üzerine depozit olan metal atomları Şekil 2.22'deki gibi üst üste gelerek üç boyutlu bir yığın (bulk) oluştururken, upd potansiyelinde yapılan depozisyon neticesinde substrat üzerinde metalin sadece tek atomik tabakasından ibaret iki boyutlu depoziti oluşmaktadır. Şekil 2.24'de upd potansiyelinde gerçekleşen tek atomik tabakalı depozisyon gösterilmiştir (Şişman 2006). Ancak bu noktada upd'nin bazı metaller için hala söz konusu olmadığını, fakat bazı ametaller (S, Te) için geçerli olduğunu söylemek gerekir. Upd yüzey sınırlı bir mekanizma olduğu için metal atomları sadece yüzeye adsorbe olurlar. Buradan upd'nin adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu bölgede uygulanan potansiyel bir metal atomunun üstüne başka bir metal atomunun gelmesini engeller. Oysa yığın (üç boyutlu) depozit olan metal atomları difüzyon kontrollü oldukları için üst üste rahatlıkla gelebilirler.



Şekil 2.24. Bir metalin upd'sini gösteren sembolik voltamogram

Görüldüğü gibi herhangi bir metalin elektrokimyasal depozisyonunda sadece uygulanan potansiyele bağlı olarak birbirinden farklı boyutlara sahip depozit yapılar oluşmaktadır. Genelde metal elektrodepozisyonu iki basamakta gerçekleşir. Yabancı bir substrat (S) üzerinde bir metalin (M) elektrokimyasal depozisyonundaki ilk basamak çözeltideki metal iyonlarının yüzeye adsorplanmasıdır. İkinci basamak ise çekirdek büyümesi ile metal tek tabakasının gelişimidir. Depozit-substrat ikilisinin kristalografik uyumsuzluğu kadar iki metal atomu arasındaki çekim kuvveti (Ψ_{M-M}) ile substrat ve metal atomu arasındaki çekim kuvveti (Ψ_{M-S}), tabaka oluşumunu ve büyümesini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu konuda farklı çekirdek oluşum ve gelişim mekanizmaları Volmer-Weber, Stranski-Krastanov ve Frank-Van der Merwe tarafından ortaya atılmıştır (Lorenz 1995). Buna göre genel olarak metallerin elektrodepozisyonu için yakın denge koşullarında iki sınırlayıcı durum söz konusudur.

Birincisinde; Volmer-Weber mekanizmasına göre aşırı potansiyel (opd) bölgesinde metal atomları arasındaki çekim kuvveti, metal atomu ile substrat arasındaki çekim kuvvetine göre çok daha büyük ($\Psi_{M-M} \gg \Psi_{M-S}$) olacaktır. Bundan dolayı substrat yüzeyine gelen atomlar yüzeyde değil, adsorplanan atomun üzerinde tabakalaşacak ve sonuçta Şekil 2.25.a'da görüldüğü gibi üç boyutlu ada büyümesi gerçekleşecektir. Depozit-substrat uyumsuzluğundan

bağımsız ve düşük oranda adsorplanan atom içeren bu ada büyümesindeki aşırı gerilim aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$\eta = E - E_{M/M^{z+}} < 0 \quad (2.24)$$

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

İkinci durumda yani $\Psi_{M-M} \ll \Psi_{M-S}$ ve $\Psi_{M-M} \leq \Psi_{M-S}$ olması durumunda ise substrat üzerinde düzenli ve iki boyutlu (2-D) bir veya birkaç metal tabakasının oluşumu upd bölgesinde gerçekleşir. Bu durumda ΔE 'nin (Nernst denge potansiyelinden daha düşük potansiyel) büyüklüğüne ve örgü uyumsuzluğuna bağlı olarak gelişen iki mekanizmadan söz edilebilir. Bu iki mekanizma Şekil 2.25.b ve 2.25.c'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

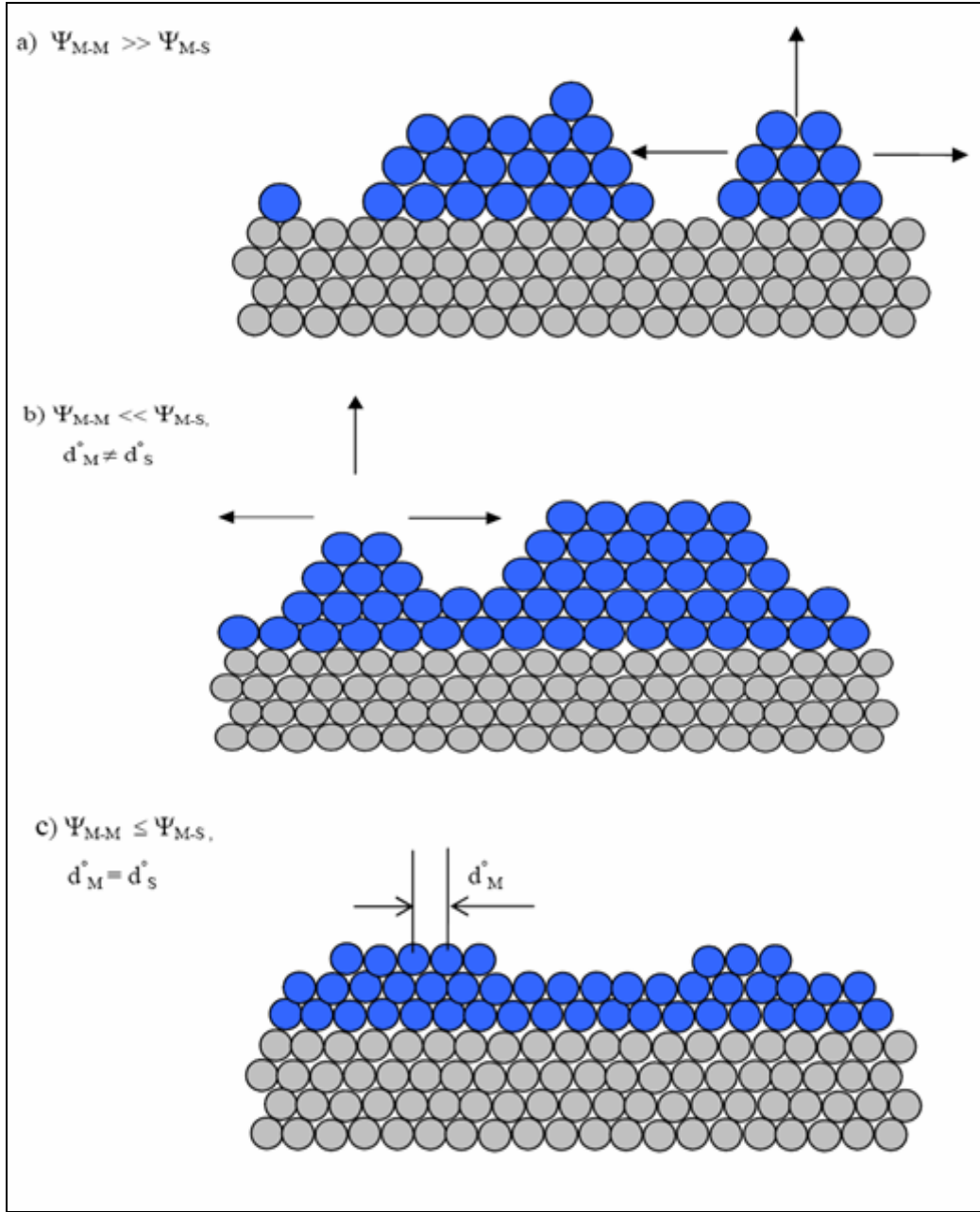
$$\Delta E = E - E_{M/M^{z+}} > 0 \quad (2.25)$$

Stranski-Krastanov mekanizması, küçük ΔE değeri ile daha yüksek örgü uyumsuzluğuna sahip sistemlerde baskındır ve önemli derecede yüzey bozukluğu gösterir. Yüzey-atom arasındaki çekim kuvveti fazla olduğundan yüzeyde çok sayıda çekirdek oluşur. Şekil 2.25.b'de gösterilen bu mekanizmada üç boyutlu (3-D) adalar ya önceden depozit edilen iki boyutlu (2-D) metal tabakalarının üzerinde ya da yapısal dalgalanmalar (değişimler) vasıtasıyla adsorplanmış iki boyutlu faz içerisinde oluşur. Büyük ΔE ve küçük örgü uyumsuzluğuna sahip sistemlerde ise Frank-Van der Merwe mekanizmasına uygun iyi düzenlenmiş iki boyutlu metal tabakalaşması meydana gelir. Şekil 2.25.c'de görüldüğü gibi, tabaka-tabaka büyümenin sağlandığı bu tür sistemler aynı zamanda düşük yüzey bozukluğu içerir. Görüldüğü gibi opd bölgesindeki depozisyonlarda tek tip mekanizma mevcut iken upd bölgesinde uygulanan potansiyelin büyüklüğüne göre farklı mekanizmalar mevcuttur. Upd ve opd bölgelerinde gerçekleşen atomik büyüme arasındaki fark kabaca Şekil 2.26'daki gibi gösterilebilir.

Faz gelişimiyle ilgili prosesler yüzeydeki merkezlerde atomların birleşmesi ile oluşur. Gerçek bir kristal yüzeyi, bir atomun bağlanabileceği birbirinden farklı merkezlerin zengin bir

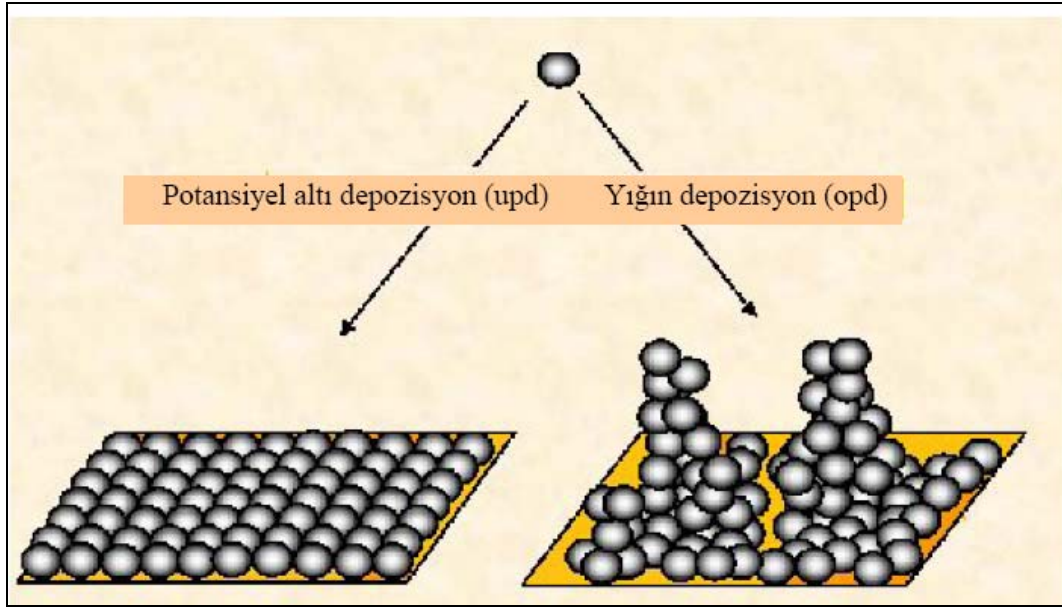
biçimde dizilimine sahiptir. Genelde, tek kristal forma sahip yüzeyler atomik seviyede tamamen düz olup yapısal kusurları içermezler. Tek formlu kristal yüzeyde atomların farklı bölgelerde adsorplanabileceği ilk kez Stranski tarafından önerilmiştir (Stranski 1928).

Stranski teorisine göre, etkin temas yüzeyi sayısına bağlı olarak büyüme safhasının gerçekleşebileceği beş bölge vardır. Etkin temas yüzeyi sayısı en fazla olan bölgeler Potansiyel altı depozisyon (upd) Yığın depozisyon (opd) depozisyon için en favori bölgelerdir. Çünkü aktif bölge olarak adlandırılan bu bölgeler en kararlı yapıya sahiptir.



Şekil 2.25. a) Volmer-Weber (üç boyutlu ada büyümesi) b) Stranski-Krastanov (tek tabaka üzerine üç boyutlu büyüme) c) Frank-Van der Merwe (tabaka-tabaka büyüme)

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



Şekil 2.26. Potansiyel altı depozisyon ve yığın depozisyon şeması

Bu elektrodepozisyon yöntemlerinin dışında standart elektrodepozisyon metotları amorf ve polikristal oluşturma eğilimi gösterirler. Polikristal depozitlerin oluşumu için bazı temel nedenler vardır. Bunlar; bir bileşik yarıiletkenin elektrodepozisyonunda çekirdek oluşum ve büyümesi, düzenli substrat yapısının olmayışı, substrat ile depozit arasındaki örgü uyumsuzluğu ve substrat, çözücü, reaktant ve elektrolit safsızlıklarıdır (Brett 1993).

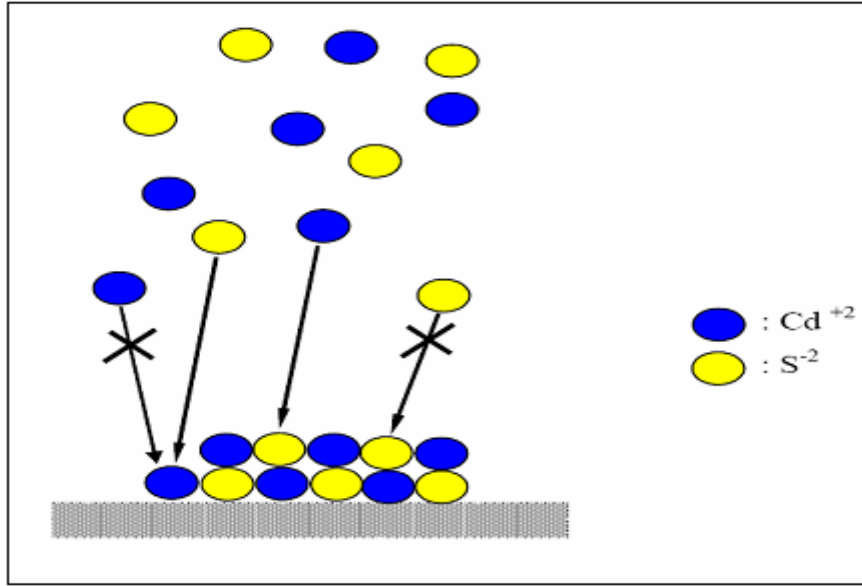
2.3.2.6. Kodepozisyon tekniği

Elektrodepozisyonu en çok çalışılan bileşikler, periyodik cetvelin IIB ve VIA grupları ve arasındaki elementlerdir. Söz konusu grup bileşiklerinin elektrodepozisyonunda çok iyi sonuçlar alınan kodepozisyon (co-deposition) tekniği kullanılmaktadır (Gobrecht 1963, Hodes 1976, Tomkiewicz 1982). Kodepozisyonda filmi oluşturan elementleri içeren tek bir çözüldüden aynı anda ve aynı potansiyelde depozisyon yapılır. Bu metotta, sabit potansiyelde iken daha soy bileşenin redüksiyonu, daha az soy bileşenin redüksiyonunu uyarılmaktadır (Panicker 1978). Günümüzde kodepozisyon tekniği ile CdTe tabanlı fotovoltailer üretilmektedir. Kodepozisyonda metal konsantrasyonuna karşı ametal konsantrasyonu çok düşük tutularak depozisyonun ilk aşamalarında yüzeyde bileşik oluşumu sağlanır. Kodepozisyonun temeli söz konusu yüzey bileşiğinin oluşumuna dayanır. Diğer elektrodepozisyon tekniklerine göre hızlı ve pratik olan kodepozisyonda dikkat edilmesi

gereken en önemli nokta, stokiyometrinin ve yüzeyde bileşik oluşumunun sağlanabilmesi için çözelti kompozisyonunun ve depozisyon potansiyelinin ayarlanması işlemidir (Lokhande 1987, Murase 1999).

ECALE'ye alternatif olabilecek bu yöntemde, filmi oluşturan komponentleri içeren çözeltiden uygun bir upd potansiyelinde elektrodepozisyon yapılırsa ECALE'de bahsedilen dezavantajların hiç biri söz konusu olmayacak ve elde edilen filmler de yüksek kalitede olabilecektir. Bu düşünce doğrultusunda Demir ve grubu tarafından geliştirilen kodepozisyon yöntemi ile ECALE'ye göre hiç bir potansiyel kaybı olmadan, çok daha kısa sürede ve depozisyon çözeltisini değiştirmeksizin bileşik yarıiletken ince filmler sentezlenmektedir. Demir ve arkadaşları bu yöntemle PbS ince filmlerini, Pb ve S içeren tek bir depozisyon çözeltisinden her iki elementin upd potansiyeline uygun tek bir potansiyelde sentezlemişlerdir (Öznülür 2005). ZnS (Öznülür 2006), CdS (Şişman 2007), PbTe (Erdoğan 2009) ve Sb₂Te₃ (Erdoğan 2009) gibi bileşiklerini elektrokimyasal kodepozisyon metodunun kullanılmasıyla başarılı bir biçimde oluşturulmuştur.

Aynı çözeltide bulunan iyonların her birinin elementel hale geçeceği upd potansiyelinde potansiyel kontrollü depozisyon yapıldığında, her bir elementin atomik tabakaları yerine her bir elementin atomları birbiriyle birebir eşleşerek Şekil 2.27'deki gibi bileşik oluştururlar (Şişman 2006). Çünkü uygulanan potansiyel (upd) gereği aynı elementin atomunun üstüne tekrar aynı elementin atomu gelececektir. Bu proses, depozisyon süresi ile öngörülen kalınlığa kadar devam ettirilebilir. Bu metot, kısaca upd ile kodepozisyonun kombinasyonu olan yeni bir elektrokimyasal metottur.



Şekil 2.27. CdS 'ün upd bölgesinde kodepozisyon yöntemiyle sentezi

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmleri (Michell 2003, Bu 2007, Zimmer 2007), nanotelleri (Gonzalez 2003) ve nanotüplerinin (Li 2008) elektrokimyasal sentezi üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır. Ayrıca $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin gerek ECALE gerekse upd esaslı kodepozisyon metoduyla henüz sentezine dair herhangi bir çalışma literatürde mevcut değildir. Proje kapsamında yapılan çalışmalarda Te örgü bölgelerini Se atomları işgal ettiğinde oluşan bizmut selenür (Bi_2Se_3) bileşiğinin bizmut tellür (Bi_2Te_3) bileşiği ile benzer kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bi_2Se_3 genellikle Bi_2Te_3 yapısının içine doplanarak $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ katı çözeltisinin oluşumu sağlanmıştır. Bi_2Se_3 ve $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ termoelektrik materyallerin önemli bir sınıfını oluşturduğundan birçok karakterizasyon çalışması farklı sentez teknikleri kullanılarak uygulanmıştır (Xiao 2008).

Yukarıda da bahsedildiği üzere anodik alümina membran kullanılarak CdS nanotellerinin kodepozisyonuna ait çalışmalar literatürde mevcuttur (Routkevitch 1996, Xu 2000 ve Aguilera 2006). Ancak, CdS nanotellerinin gerek ECALE gerekse upd esaslı kodepozisyon metoduyla henüz sentezine dair herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu eksikliği gidermek maksadıyla CdS nanotellerinin upd esaslı kodepozisyonu projenin ikinci aşamasında gerçekleştirilmiştir. CdS nanotellerinin elektrodepozisyonu porlu anodik alümina membran kalıpta yapılmıştır. Söz konusu elektrokimyasal yöntemin, nanotellerin sentezindeki uygulanabilirliğini belirlemek bakımından bu aşama önemlidir. Söz konusu membranın elektrodepozisyonda iletkenliğini sağlamak için bir yüzüne termal olarak altın

buharlaştırılmıştır. Depozisyon potansiyeli belirlenmesi (dönüşümlü voltametri) işlemi için altın kaplı membran ile aynı iletkenliğe sahip olacağı varsayılan Au(111) elektrodu kullanılmıştır. Söz konusu yapı sentezi için Cd^{2+} ve S^{2-} iyonlarının uygun bir elektroliti kullanılmıştır. Bilindiği üzere bu iki türün aynı çözelti ortamında elektrokimyasal işlem öncesi kimyasal olarak etkileşimleri olmaktadır. Bunun önüne geçebilmek için metal iyonu bir kompleksleştirici (EDTA gibi) ile tutularak anyonla etkileşimi engellenmiştir. Katı haldeki nanotellerin karakterizasyonu yapısal, morfolojik ve stokiyometrik bakımdan önemlidir.

BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Gereçler

3.1.1. Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan gereçler

Bölüm 2.1.2’de bahsedildiği üzere elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal dönüşümlerin yapıldığı elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal işlemlerde üç elektrotlu hücreye bağlı PAR 2273 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz deneyleri oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir (Li 2008).

Referans elektrot olarak bir Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrotu, karşıt elektrot olarak bir platin tel ve çalışma elektrotu olarak Au(111) elektrotu kullanılmıştır. Bi₂Te_{3-y}Se_y ince filmlerinin dönüşümlü voltamogram çalışmaları ve elektrodepozisyonu Au(111) elektrodunda yapıldı. Ancak CdS nanotellerinin dönüşümlü voltamogram çalışmaları yine Au(111) üzerinde yapılırken, söz konusu nanotellerin depozisyonu bir tarafı altın ile kaplanmış anodik alümina membranlar (Au/AAM) üzerinde gerçekleştirildi. Ucu top şeklinde damlaya benzer (111) oryantasyonlu tek kristal altın daha önce Hamelin’in tarif ettiği şekilde hazırlanmıştır (Hamalin 1985). Au(111) kristali diğer altın kristal yapılarına göre daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll 1989). Dolayısıyla Au(111) elektrotunun laboratuvar şartlarında hazırlanması daha kolaydır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan tek kristal formu Au(111) yüzeyi polikristal Au telinden hazırlanır. Yaklaşık 1,0 mm çapında polikristal Au telin (% 99,999 saflıkta) uç kısmı H₂-O₂ alevinde eritilip damla şekli verilmiş ve yüzeyde biriken muhtemel organik maddeler HF asidi ile temizlenmiştir. Eritildikten sonra tavlama yapılan yani yavaş yavaş ısıtılıp soğutulan bu damlanın yüzeyinde mikroskop altında görülebilen yaklaşık 1000–5000 µm çaplarında birkaç eliptik Au(111) yüzeyi elde edildi (Clavilier 1980). Sadece bu Au(111) yüzeyinde dönüşümlü voltamogram çalışmaları yapabilmek için, Au(111) yüzeyleri hariç damlanın diğer bütün kısımları

elektrokimyasal inaktif silikon ile kaplandı. Oluşturulan altın yüzeyinin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı dönüşümlü voltametri tekniğiyle 1,0 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınarak belirlenmiştir. Tek kristal formda Au(111) kristal yapısına sahip silikon gibi elektroaktif bir malzeme ile (111) yüzeyleri dışında kalan bölgeleri kaplanmış elektrottan elde edilen depozisyon pikinin keskin, polikristal özellikteki yani silikon ile kaplanmamış altın elektrottan elde edilen depozisyon pikinin ise yayvan olduğu gözlenmiştir.

3.1.2. Kullanılan reaktifler

Elektrokimyada incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe, çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz içinde geçerlidir. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır. Bu sebepten çözeltiler sadece yüksek kalitede deiyonize su (>18,2 MΩ) kullanılarak hazırlanmıştır.

Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} ince filmler için depozisyonunda kullanılan elektrolit çözeltisi, daha önce hazırlanmış olan ve 0,1 M HNO₃ içeren 2,5 mM Bi(NO₃)₃, 2 mM TeO₂ ve 0,3 mM SeO₂ stok çözeltilerinden alınan belirli miktarların karıştırılmasıyla oluşturulmuştur.

CdS nanotellerin depozisyonunda ise kullanılan elektrolit çözeltisi 10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S karışımını içeren ve CH₃COONa/CH₃COOH tamponu ile pH sı 4,0' a getirilen bir çözelti oluşturulmuştur.

Bu stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların özellikleri ve çözeltilerin hazırlanış şekilleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} ince filmlerin yapısını oluşturan kimyasallar;

a) Bizmut (III) nitrat pentahidrat (% 98, Sigma-Aldrich) : 10 mM 100 mL'lik stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır. 10 mM'lık çözelti için 0,485 g Bi(NO₃)₃.5H₂O tartılıp 250

mL'lik beherde bir miktar su ve HNO₃ varlığında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde çözdürülmüştür. Ortamdaki HNO₃, derişik çözeltiden 0,1 M olacak şekilde (0,7 mL) alınmış olup çözeltilerin pH'sı 1,0 civarında ayarlanmıştır. Çözelti balonjojeye alınarak deiyonize su ile hacmi 100 mL'yetamamlandı.

b) Tellür (IV) oksit (% 99,9 Merck) : 10 mM 100 mL stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır. Bu çözelti için 250 mL'lik beherde bir miktar su ve 0,7 mL HNO₃ ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde bir süre ısıtılmıştır. 0,16 g TeO₂ tartılıp ısıtılan karışıma yavaş yavaş eklenerek karıştırılmıştır. Karışım su ilavesiyle iyice çözüldükten sonra balonjojeye alınarak deiyonize su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

c) Selenyum (IV) oksit (% 99,8 Sigma-Aldrich) : 10 mM 100 mL stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır. Bu çözelti için 0,11096 g SeO₂ tartılıp direkt 100 mL'lik bir balonjojeye alınmıştır. Üzerine 0,7 mL HNO₃ ve bir miktar su ilavesiyle çalkalanarak çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti deiyonize su ile 100 mL hacme tamamlanmıştır.

d) Nitrik asit çözeltisi (d=1,39 g/mL, % 65'lik, Merck) : 0,1 M 250 mL stok çözeltisi için 1,7 mL derişik asit bir miktar deiyonize su bulunan balonjojeye alınarak hacmi tamamlanmıştır. Hazırlanan bu 0,1 M HNO₃ çözeltisi deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolitlerin hazırlanılmasında yapılan bütün seyreltmelerde kullanılmıştır.

e) Sülfürik asit çözeltisi (d=1,8 g/mL, % 98'lik, Merck) : 1,0 M 500 mL H₂SO₄ çözeltisi için 27 mL derişik asit çözeltisi, içerisinde deiyonize su bulunan balonjojeye soğuk su altında tutularak ve yavaşça çalkalayarak azar azar ilave edilmiş ve hacmi tamamlanmıştır.

CdS nanotellerin yapısını oluşturan kimyasallar;

a) Etilendiamin tetra asetik asit (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O, Merck) : 0,1 M 250 mL stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolitlerin hazırlanmasında bu stok çözeltiden yararlanılmıştır. Bu çözelti için 9,3 g EDTA tartılıp behere konulduktan sonra bir miktar su ile manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Karışım iyice çözüldükten sonra balonjojeye alınarak deiyonize su ile hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır.

b) $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (Merck) : 50 mM 100 mL stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltilerden yararlanılmıştır. Bu çözelti için içerisinde 0,1 M EDTA bulunan çözelti içerisinde önce 1,28 g CdSO_4 çözülmüş ve söz konusu çözeltinin pH'ı $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tamponu ile 4,0'a ayarlanmıştır.

c) Sodyum sülfür nona hidrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck) : 5 mM 100 mL stok çözeltisi hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözeltilerden yararlanılmıştır. Bu çözelti için önce manyetik karıştırıcıda beher içerisine konulan 0,1 M EDTA içerisine 0,12 g Na_2S tartılıp ilave edilmiş ve söz konusu çözeltinin pH'ı $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tamponu ile 4,0'a ayarlanmıştır.

d) Anodik alümina membran (ya da oksit) hazırlanması: Etanol ya da aseton ile yıkanan alüminyum folyo fırında tavlama yapılmıştır. Sonra bir ac/dc güç kaynağı ile farklı pozitif voltajlarda (oksalik asit içerisinde) oksidasyon işlemine tabii tutulmuştur. İşlem sonrası porların içinde kalması muhtemel alüminyum, asitlerle giderilmiştir. En sonunda vakum altında bir yüzüne termal olarak altın buharlaştırılarak elektrokimyasal prosesler için iletkenliği sağlanmıştır. Öte yandan ticari olarak piyasada mevcut olan 13 mm çap, 60 μm kalınlık ve 100 veya 200 nm por çaplarına sahip anodik alümina membranlardan da (Whatman Corp.) faydalanılmıştır.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ince filmlerinin sentezi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Bi, Te ve Se çözeltilerinin üçlü elektrot sistemine sahip elektrokimyasal hücrede dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bunun için deney öncesi çalışılacak her bir çözelti için 15 dakika kadar yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve pH değerleri ölçülmüştür. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal teknik olarak kısım 2.1.3.1'de teorisi verilen dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile çeşitli konsantrasyonlara sahip Bi, Te ve Se çözeltileri ile bunlardan hazırlanan ikili ve üçlü karışımların voltamogramları alınmıştır.

Yapılan bu ön çalışmalar sonunda söz konusu elementler için her bir aşamada elde edilen voltamogramlar incelenerek uygun çalışma şartları (konsantrasyon ve potansiyel) saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Bi, Te ve Se çözeltileri için uygun konsantrasyonların sırasıyla 2,5 mM, 2,0 mM ve 0,3 mM olduğu anlaşılmıştır.

Birinci aşamada, bu teknik ile Bi, Te ve Se'un sırasıyla 2,5 mM, 2,0 mM ve 0,3 mM çözeltilerine ait upd ve opd bölgelerindeki dönüşümlü voltamogramları silikon kaplı Au(111) substratı üzerinde ayrı ayrı alınmıştır. İkinci aşamada, 2,5 mM Bi ve 2 mM Te çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla elde edilen Bi-Te karışımının dönüşümlü voltamogramı alınarak tekli voltamogramları ile karşılaştırılmıştır. Üçüncü aşamada ise, gene yukarıda verilen 2,5 mM Bi, 2,0 mM Te ve 0,3 mM Se çözeltilerinin eşit hacimleri karıştırılarak hazırlanan üçlü sistemin dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

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

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

3.2.2. CdS nanotellerinin sentezi

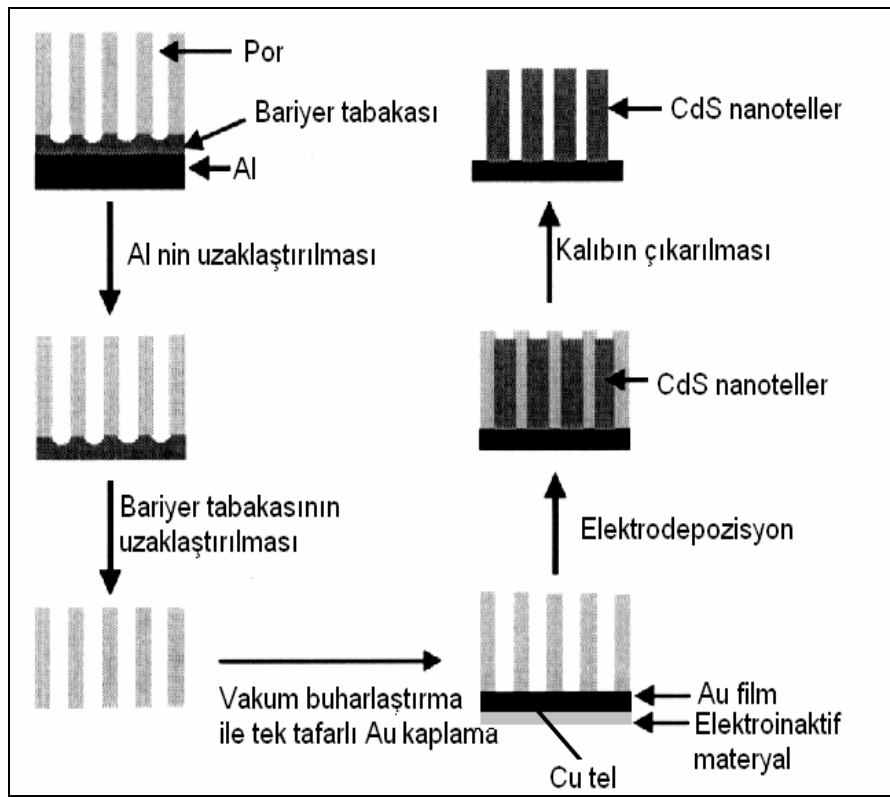
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cd ve S çözeltilerinin üçlü elektrot sistemine sahip elektrokimyasal hücrede dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bunun için deney öncesi çalışılacak her bir çözelti içinden 15 dakika kadar yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve pH değerleri ölçülmüştür. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal teknik olarak kısım 2.1.3.1’de teorisi verilen dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile Cd ve S çözeltilerinin voltamogramları alınmıştır.

Yapılan bu ön çalışmalar sonunda söz konusu elementler için her bir aşamada elde edilen voltamogramlar incelenerek uygun çalışma şartları (konsantrasyon ve potansiyel) saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Cd ve S çözeltileri için uygun konsantrasyonların sırasıyla 10 mM ve 2 mM olduğu anlaşılmıştır.

CdS yapısı için elektrokimyasal çalışmalarımızda, çalışma elektrotu olarak hem Au(111) hem de Au/AAM kullanıldı. Au(111) yapısı, polikristalin Au telinden hazırlanmaktadır. Şöyle ki, depozisyonda Au/AAM kullanılırken, elektrokimyasal ölçümlerde genellikle Au(111) kullanıldı. Yaklaşık 1,0 mm çapında polikristalin Au telin (%99,999 saflıkta) uç kısmı H_2-O_2 alevinde eritilip damla şekli verildi. Eritildikten sonra tavlama yapılan yani yavaşça ısıtılıp soğutulan bu damlanın yüzeyinde mikroskop altında görülebilen yaklaşık 100–500 μm çaplarında birkaç eliptik Au(111) yüzeyleri elde edildi. Sadece Au(111) yüzeyinde elektrokimyasal ölçüm yapabilmek için, Au(111) yüzeyleri hariç damlanın diğer bütün kısımları elektrokimyasal olarak inaktif olan silikon gibi maddeler ile kaplandı.

CdS nanotellerinin elektrodepozisyonunu sağlamak amacıyla anodik alümina membran (AAM) ya da anodik alüminyum oksit (AAO) kalıbı 0,05 mm kalınlığındaki %99,8 alüminyum folyodan (Aldrich) hazırlandı. AAM haline getirilecek folyo öncelikle trikloroetilen içerisinde 1 saat süresince ultrasonik olarak temizlendi. Sonra bir ac/dc güç kaynağı düzeneği kullanılarak %2-3’lük $H_2C_2O_4$ çözeltisi içerisinde Pt karşıt elektrot karşısına bağlanan alüminyum substrata 3–4 saat süresince 20 $^{\circ}C$ sıcaklıkta 25 V’luk potansiyel uygulanarak oksidasyon sağlandı. Oksidasyon sonrasında substratın taban kısmındaki alüminyum tabakası, substratın %6’lık H_3PO_4 ve %1,5’lik $H_2Cr_2O_4$ içeren çözelti ile muamele edilmesiyle giderildi (Şekil 3.1). Daha sonra substratta kalan bariyer tabakası

%20'lik H_2SO_4 içerisinde çözündürülerek uzaklaştırıldı. Böylece por genişliği uygulanan potansiyele ve kullanılan elektrolite bağlı olarak değişen alüminyum oksit (Al_2O_3) elde edilmiş oldu. Söz konusu materyalin çalışma elektrotu olarak kullanılabilmesi için bir tarafı vakum buharlaştırma tekniği kullanılarak altın film ile kaplandı. Çünkü Al_2O_3 , verimi yüksek bir elektrodepozisyon için iyi bir iletken değildir. Söz konusu Au filmine potansiyostat ile elektriksel kontağı sağlamak amacıyla bir bakır tel bağlandı. Sonra söz konusu kısım elektroaktif bir malzeme ile (epoksi ya da silikon vb.) kaplandı. Neticede hem iyi bir iletken hem de porlu bir çalışma elektrotu (Au/AAM) elde edilmiş oldu.



Şekil 3.1. AAM'nin hazırlanışı ve CdS nanotellerinin elektrodepozisyonu

Ancak yukarıda da bahsedildiği üzere söz konusu membran aslında farklı por genişliklerinde ticari olarak mevcut olup, çalışmalarımızda hem laboratuvarımızda literatüre göre ürettiğimiz hem de ticari olarak mevcut olan membran kullanılmıştır.

Hazırlanan Au(111) elektrodunda kadmiyum ve sülfür çözeltilerinin elektrokimyasal ölçümleri yapıldı. Bilindiği üzere kodepozisyon tekniğine göre tek bir çözeltiden CdS nanotellerinin depozisyonunun yapılabilmesi için Cd^{2+} ve S^{2-} çözeltilerinin aynı çözeltide

olması gerekir. Ancak her iki iyonun aynı ortamda bir araya gelmesi, kimyasal olarak az çözünen CdS çökeleğini verecektir. Söz konusu kimyasal reaksiyonun önüne geçip, türlerin iyonik halde ortamda kalabilmesi için Cd^{2+} , EDTA ile kompleksleştirildi. Buna göre kadmiyum ve sülfürün hazırlanan ayrı ayrı çözeltilerinin elektrokimyasal özellikleri incelendi. Daha sonra EDTA'lı kadmiyum ve sülfür çözeltilerinin ayrı ayrı elektrokimyasal özellikleri incelendi.

CdS için depozisyon potansiyeli Cd ve S'e ait dönüşümlü voltametri datalarına dayanarak kodepozisyon için uygun upd potansiyeli bulunmuştur. Bu voltamogramlar yardımıyla CdS ince filmlerinin ve nanotellerin elektrodepozisyonu Cd ve S'ün upd bölgesiyle örtüşen -0,5 V'ta gerçekleştirilmiştir.

Belirtilen potansiyelde (-0,5 V) AAM/Au substratı üzerinde CdS nanotellerinin kodepozisyonu potansiyel kontrollü elektroliz ile gerçekleştirilmiştir. Aynı potansiyelde depozit olan nano yapılar, NaOH çözeltisinde belli bir süre bekletildikten sonra EDS, SEM, TEM, XRD ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

3.3. Filmlerin ve Nanotellerin Karakterizasyonu

Oluşturulan filmlerin ve nanotellerin karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak belirlenmiştir. $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ filmlerinin ve CdS nanotellerinin yapısal karakterizasyonu X-ray difraksiyon tekniği ile yapılmıştır. Söz konusu materyallerin morfolojileri SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile incelenmiştir. Kimyasal kompozisyonları ise SEM cihazına bağlı enerji dağılımlı X-ray spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir. Bunların yanı sıra CdS nanotellerinin morfolojik ve optik karakterizasyonunda sırasıyla geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır.

3.3.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

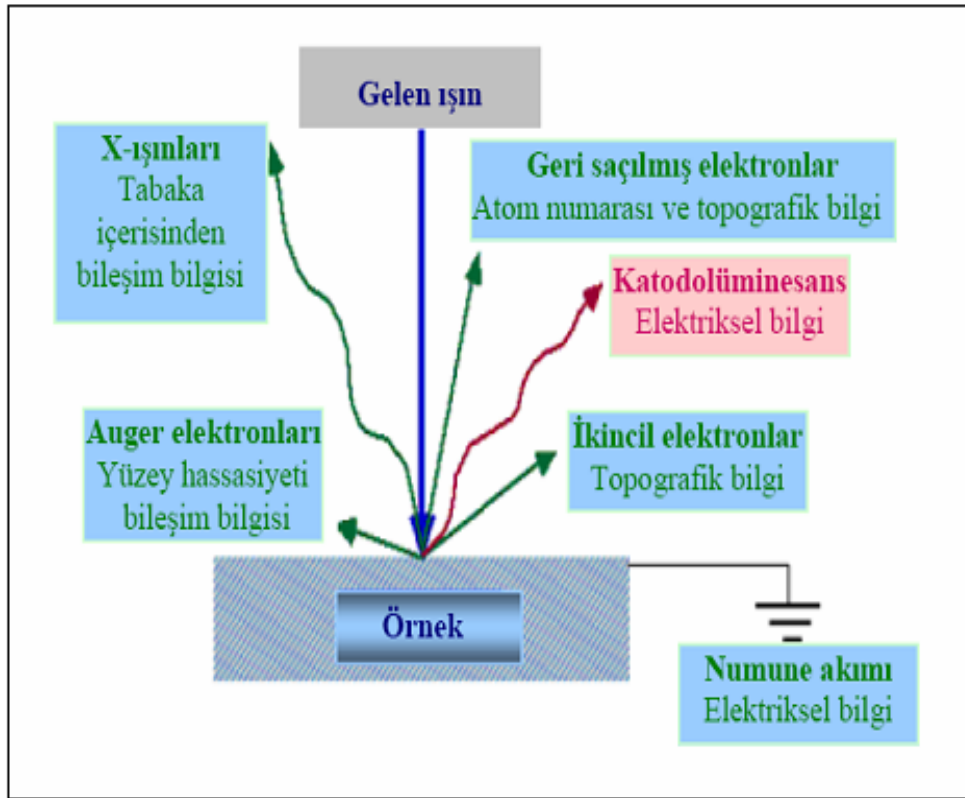
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), detaylı malzeme karakterizasyonu amacıyla kullanılan çok amaçlı bir cihazdır. İncelemenin hassasiyeti arttıkça hem çözünürlüğü hem de odak derinliği daha yüksek olan güçlü cihazlar gerekmektedir. SEM; makul fiyatı, kullanım kolaylığı ve geniş bir aralıkta bilgi vermesinden dolayı diğer mikroskoplara nazaran tercih

edilir hale gelmiştir. Taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlamaktadır (Bauccio 1993, Yorucu 1986, Verhoeven 1975, Goldstein 1992).

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

Numune ile gelen elektron demeti çarpıştığında Şekil 3.2’de gösterildiği gibi hem foton hem de elektron sinyalleri yayılmaktadır. Bunlar; birincil geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışınları, katodoluminesans ve Auger elektronlarıdır (Mse 2009). Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılan ve ikincil elektronlardır.

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



Şekil 3.2. Elektron-numune etkileşiminin gösterimi

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

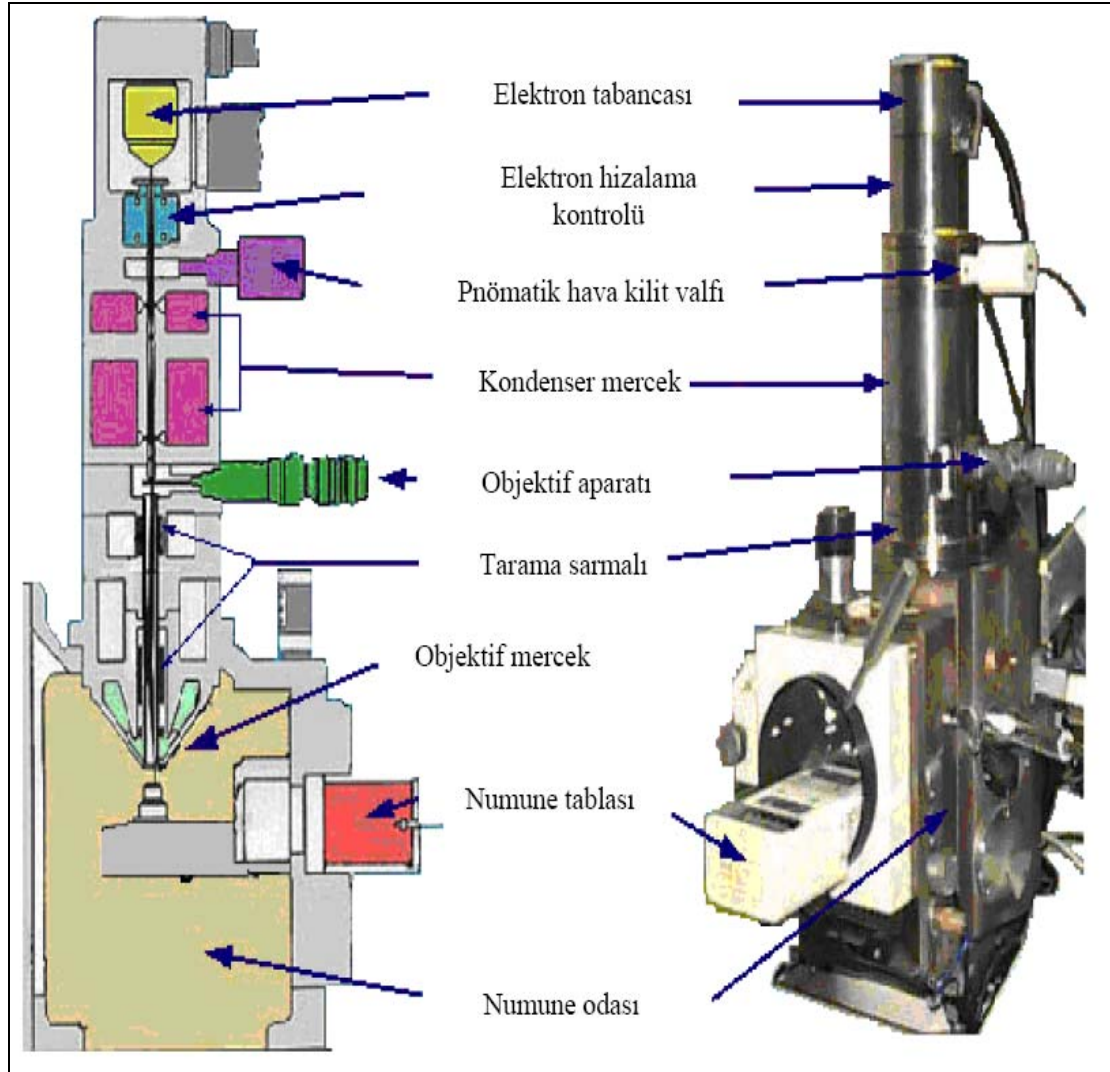
SEM cihazının ana kısımları; elektron kaynağını ihtiva eden elektron kolonu (elektron tabancası), manyetik odaklayıcı mercekler (kondenser ve objektif lens), numune vakum odası, tabla bölgesi ve kontrol paneli, tarama modülü ve elektronik güç elemanlarını içeren elektronik konsoldur. Genellikle bir katı hal EDS x-ışınları dedektörü elektron kolonuna

tutturulmuştur ve tablanın hemen üzerinde bir çıkıntı oluşturmuştur. Çalışmalarda kullanılan SEM cihazına ait kolon şeması Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

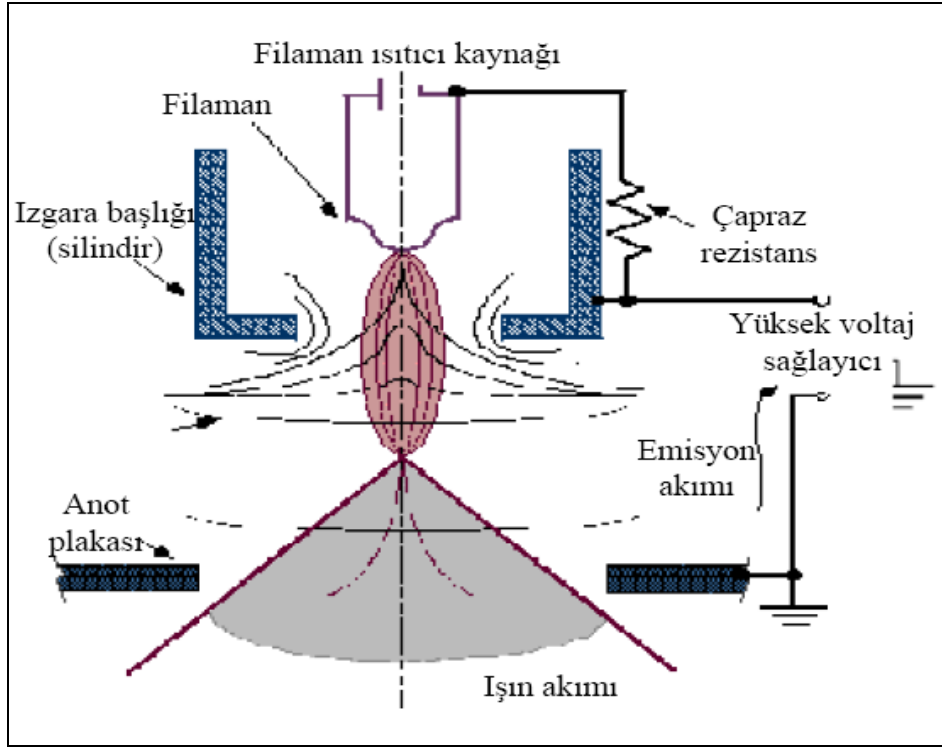
Elektron ışını ısıtılan bir elektron kaynağından (katot) yayılır ve elektromanyetik merceklerle küçük çaplı olacak şekilde odaklanır. Termoionik tungsten ve lantanyum hekzaborür (LaB6) tellerden hazırlanmış katot türleri en çok kullanılan filamanlardır. Cihaza uygulanan voltaj (hızlandırma voltajı) 10–50 kV civarındadır. Numune yüzeyine gelen primer elektron akımı ise yaklaşık 10^{-7} - 10^{-8} A'dir (Boyer 1985).

SEM'de Wehnelt kabı içerisindeki elektron kaynağı numunenin yüzeyine bakan ince bir prob içerisine vakum altında ayarlanmıştır. Elektron tabancası mümkün olduğunca küçük bir noktadan elektronları yayacak kaynak meydana getirirken, yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası güçlü çekim kuvveti oluşturarak elektronları hızlandırmakta ve numuneye doğru yönlendirmektedir. Bu durum Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir.

İnce elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri kullanılırken, elde edilen demeti büyütmeden numune üzerine odaklamak için de objektif mercekler kullanılır. Kondenser ve objektif mercek sistemine genel manada manyetik mercek adı verilir. Bir veya daha çok mercekten oluşan kondenser mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar; objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Şekil 3.5'de de görüldüğü gibi elektron ışını, televizyon ekranında görüntü oluşturmak için kullanılan katot ışın tüpünde (CRT) olduğu gibi tarama sargıları yardımıyla numuneyi tarar.



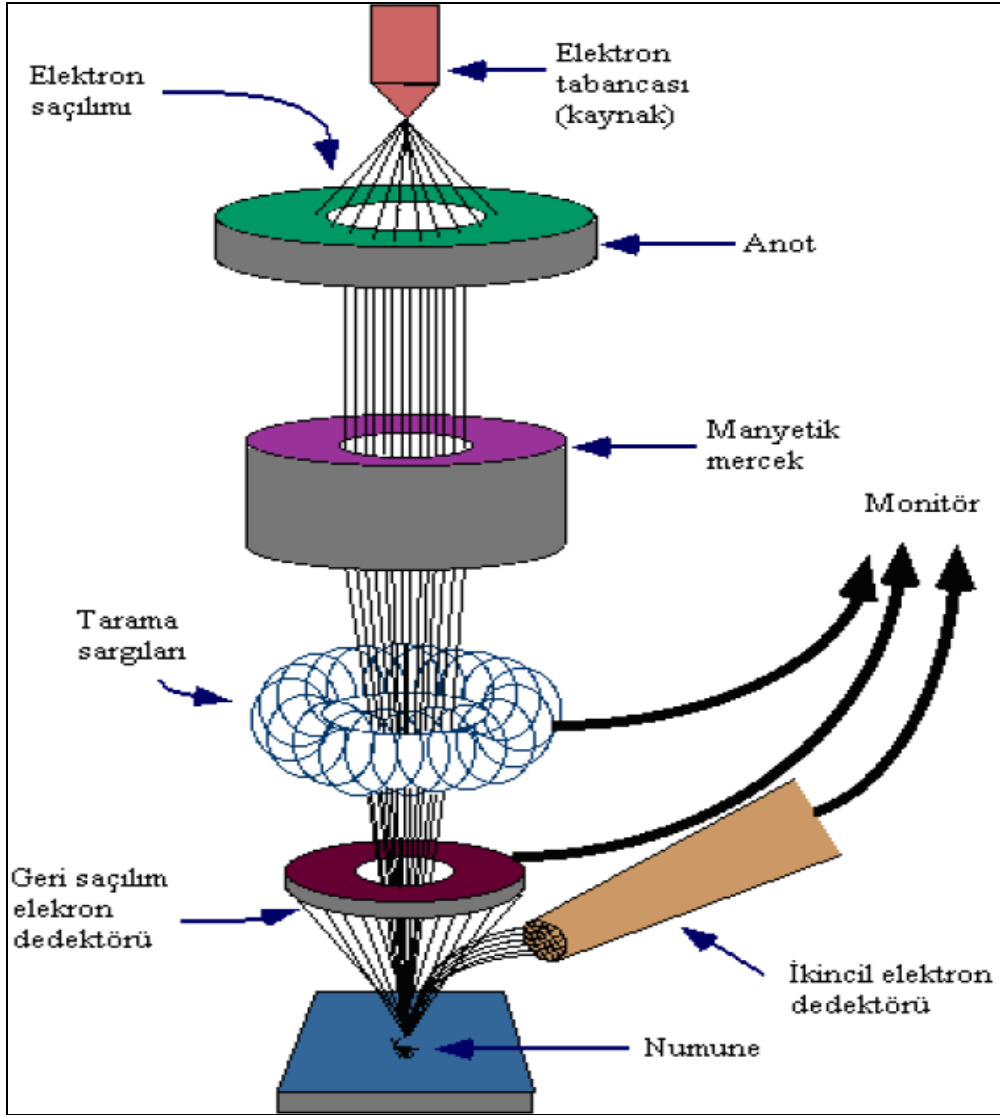
Şekil 3.3. SEM cihazının kolon görüntüsü



Şekil 3.4. Elektron kaynağı

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

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



Şekil 3.5. SEM cihazının çalışma prensibi

Sonuç olarak, elektronlar yüzeye nüfuz ettikçe yüzeyden elektronların veya fotonların yayılmasına yol açan etkileşimler meydana gelir. Numune yüzeyinden yayılan elektronların makul bir kısmı dedektörlerde toplanır. Dedektörlere gelen elektron akımı primer ışının akımından daha düşüktür (10^{-12} A) ve bu yüzden amplifier ile büyütme yapılmalıdır. Bu yolla katot ışını tüpünde bir görüntü meydana gelir ve numune üzerine çarpan her bir nokta ekran üzerinde uygun bir nokta olarak işlenir.

SEM ile elde edilebilecek görüntülerde sağlanabilecek büyütme (M),

$$M = W/w \quad (3.1)$$

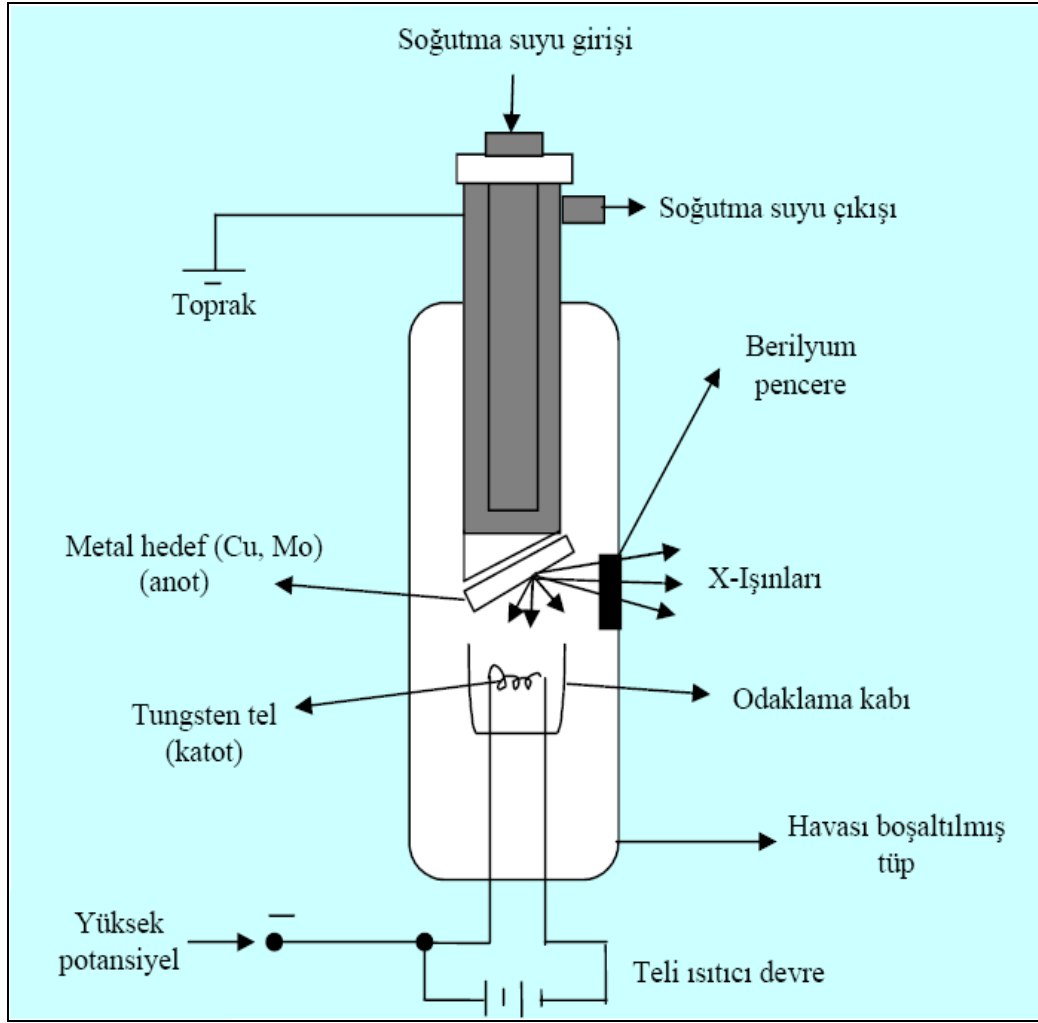
ile verilir. Burada W , CRT ekranının genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W sabit olduğundan, w azaltılarak büyütme (M) sağlanabilmektedir [34]. Diğer taraftan, SEM kullanılırken vakum altında çalışılmalıdır. Gerekli vakumu sağlamak için, bir difüzyon pompası veya turbomoleküler pompa kullanılır (Brunde 1992). Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

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

3.3.2. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD)

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında elde edilebilecek bilgilerin çoğu x-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile sağlanabilir. Bundan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışını ile içinden geçtiği madde elektronları arasında oluşan etkileşme neticesinde saçılma meydana gelir. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparak kırınımı meydana getirir (Zanchet 2000).

XRD çalışmalarında, dalga boyları sabit olan x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit olan x-ışınlarını elde etmek için ısıtılan bir tungsten filamandan ısı etkisiyle yayılan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Bu olayın gerçekleştiği bir x-ışını tüpü Şekil 3.6'da gösterilmektedir (Şişman 2006).



Şekil 3.6. Bir x-ışını tüpü

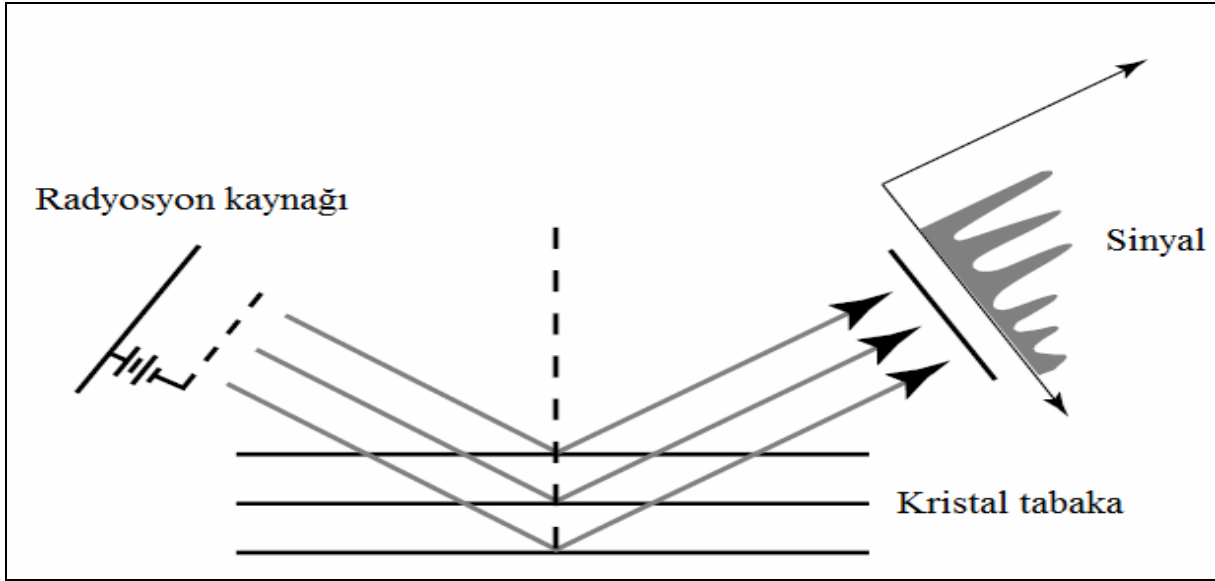
Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa elektron kaybindan dolayı atom kararsız hale geçer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

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

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

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

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olduğundan ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Kristalden yansıyan ışınları algılayan dedektörde etkili bir yansımanın elde edilebilmesi için x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (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 yapısına ait ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi

Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.8'deki MB ve BN yol farkının (Δl) 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 3.8'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

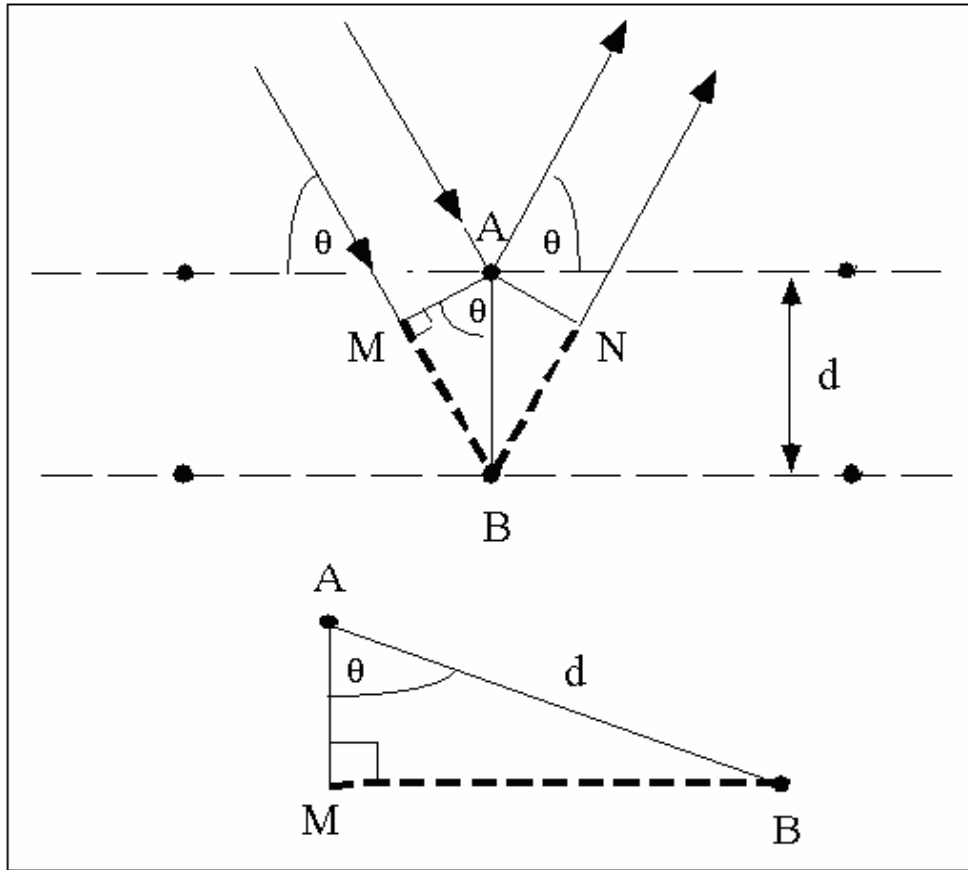
$$MBN = MB + BN \quad (3.3)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (3.4)$$

$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.5)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 3.8. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta \quad (3.6)$$

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

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.7)$$

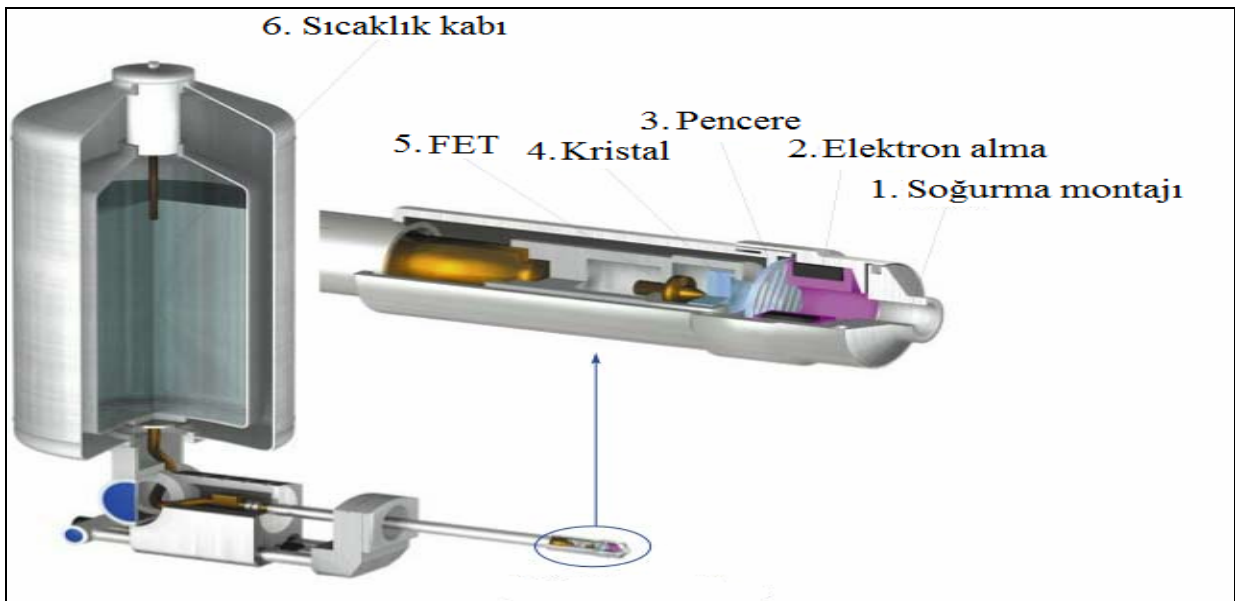
bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder (Skoog 1998).

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

3.3.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS)

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

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) tekniği ile yüzeydeki komponentlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır (Şekil 3.9). Ancak bu teknik taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. Taramalı elektron mikroskobu tekniğinde elektron demeti kullanılır. Buna göre SEM’de, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Tarama neticesinde yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar ve x-ışını emisyonudur. EDS ise elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği x-ışını emisyonunu ölçer. Yüzeydeki türlere göre söz konusu x-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir.



Şekil 3.9. Bir EDS dedektörünün bileşenleri

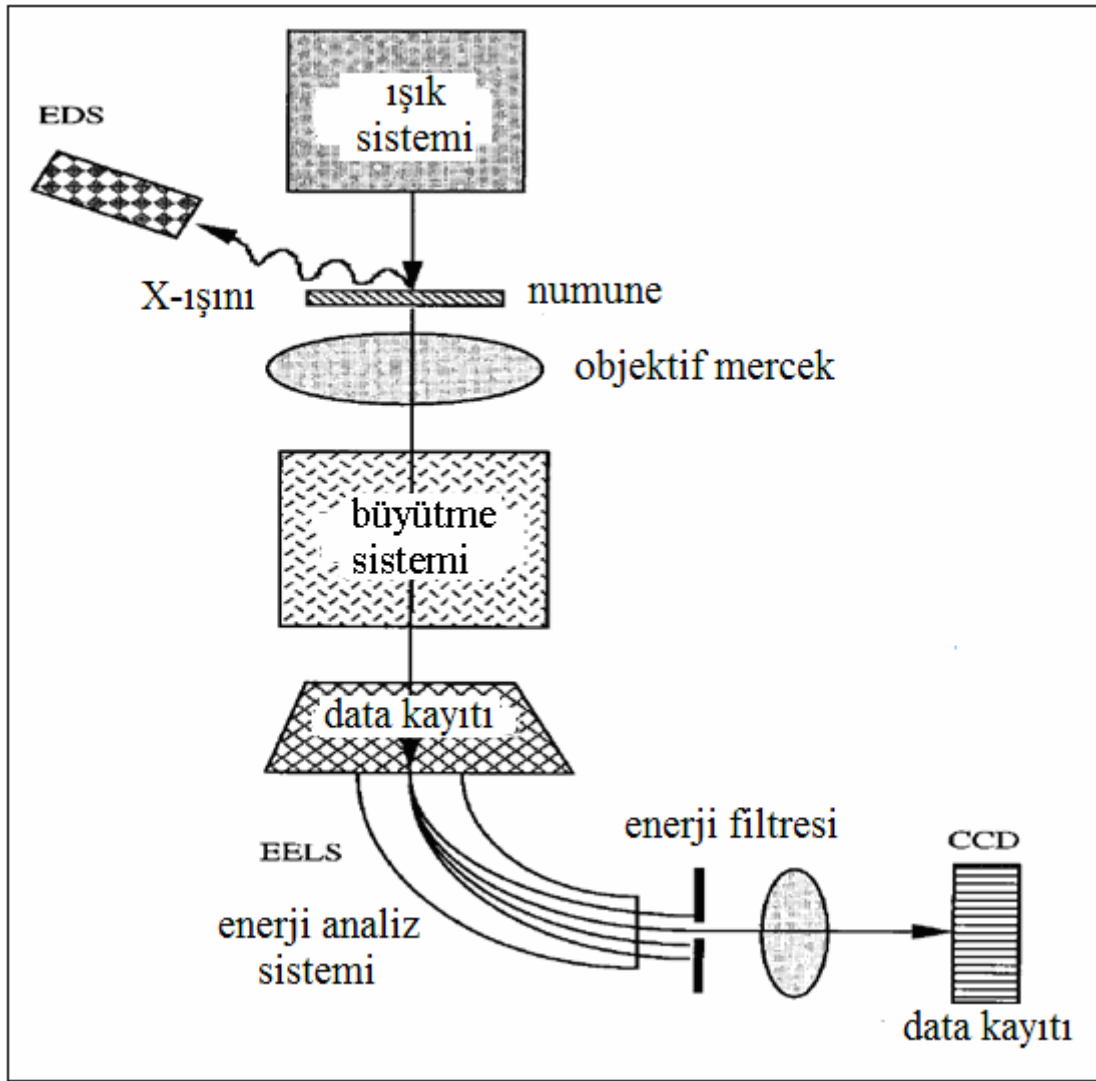
Elektrodepozisyonu yapılan $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin ve CdS nanotellerinin bu teknik ile elementel analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

3.3.4. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)

Modern bir TEM; bir aydınlanma sistemi, bir numune kademesi, bir objektif mercek sistemi, büyültme sistemi, veri kaydetme sistemi ve kimyasal analiz sistemini içeren Şekil 3.10'da görüldüğü üzere sistematik bir cihazdır. Elektron tabancası, LaB_6 termolojik emülsiyon kaynağı ya da alan emülsiyon kaynağı olarak genellikle kullanılan aydınlanma sisteminin ısınmasıdır. LaB_6 tabancası yüksek bir ışık akımı verir. Fakat akım yoğunluğu ve ışın yapışması (uyumluluğu) bir alan emülsiyon kaynağı kadar yüksek değildir. Alan emülsiyon kaynağı yüksek uyumluluk örgü şekli, electron holografisi ve yüksek uzaysal kararlılık mikro analizin performansı için emsalsizdir. Işık sistemi; kondansatör merceklerini içermektedir. Buda iyi bir elektron probu oluşumu için son derece önem arz etmektedir.

Numune aşaması yapının analizini gerçekleştirmek için bir anahtar rol oynamaktadır. Çünkü bireysel nanoyapıların karakteristik fiziksel özelliklerini olanak sağlayan, mekaniksel gerilim, elektrik alanı ve tavlama tarafından eyleme geçirilen olayların gözlemlerini gerçekleştirmede kullanılabilir. Objektif mercek görüntü resminin limitini belirleyen TEM'in merkezidir. Büyültme sistemi ortadaki mercekleri ve izdüşüm mercekleri içermektedir. Büyültme sistemi 1,5 milyona kadar büyültmeyi vermektedir. Data kaydetme sistemi kantitatif data prosesine ve ölçmesine izin veren yük bağlantılı aletlerin (CCD) kullanılmasıyla dijitale meyillidir. Son olarak kimyasal analiz sisteminde enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) bulunmaktadır. EDS ve EELS, numunenin kimyasal kompozisyonunu ölçmek için kullanılmaktadır. EELS yinede numunenin elektron yapısı hakkında bilgi sağlamaktadır (Wang 2000).

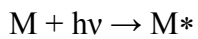
Elektrodepozisyonu yapılan CdS nanotellerinin bu teknik ile TEM analizlerinin gerçekleştirilmesinde TEM, JEOL-2010 marka bir geçirmeli elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.10. TEM'in sistematik yapısı

3.3.5. Ultraviyole ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi

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



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ($10^{-8} / 10^{-9}$ s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur (Şisman 2006).

Elektrodepozisyonu yapılan CdS nanotellerinin bu teknik ile absorpsiyon ölçümleri için SHIMADZU UV-Vis 2401 marka bir UV-Vis spektrometre kullanılmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

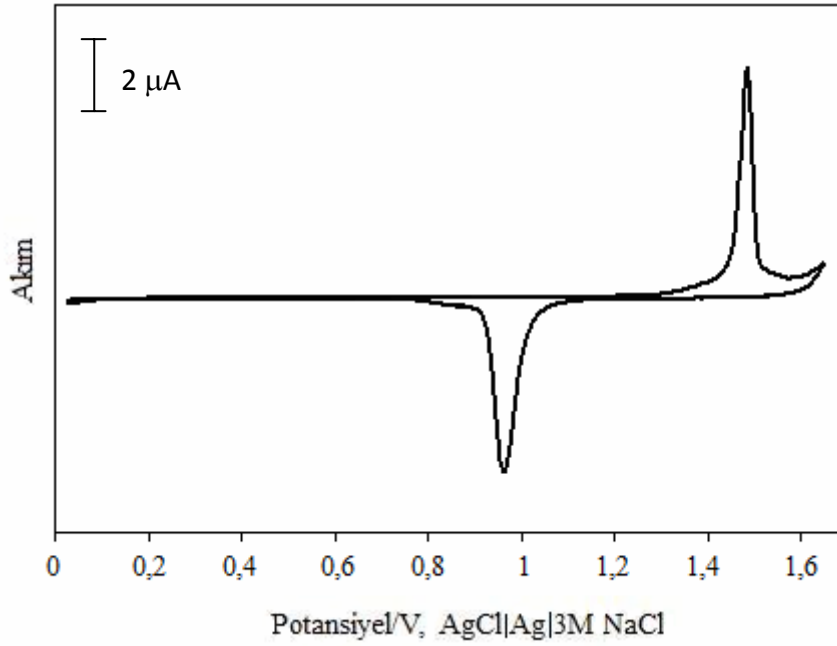
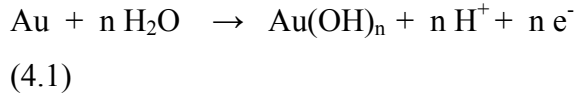
4.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Yapısı için Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları ve İnce Filmlerinin Karakterizasyonu

Au(111) elektrotu üzerinde farklı konsantrasyonlardaki Bi, Te ve Se'un elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Upd (potansiyel altı depozisyon ya da 2 boyutlu depozisyon) ve opd (potansiyel üstü depozisyon ya da 3 boyutlu yani yığın depozisyon) bölgelerindeki dönüşümlü voltamogramlar kısım 2.3.1'de anlatıldığı şekilde alınarak her bir elementin upd potansiyeline ait uygun kodepozisyon bölgesi belirlendi.

Bi, Te ve Se aynı anda elektrot yüzeyine depozit edildiği zaman ya Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 karışımından ibaret bir film ya da $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ alaşımından ibaret bir film oluşacağı öngörülebilir. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin depozisyonu için alınan dönüşümlü voltamogramlardan yararlanılarak kodepozisyon potansiyeli belirlendi. Buna göre potansiyel her bir elementin upd bölgesine uygun -0,02 V'ta sabit tutularak ince filmlerin Au(111) substratı üzerinde depozisyonu gerçekleştirildi. Elde edilen ince filmlerinin karakterizasyonu EDS, XRD ve SEM ile yapıldı.

4.1.1. Au(111) elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Çalışma elektrotu olarak kullanılacak olan Au(111) substratı daha önce kısım 3.1.1'de anlatıldığı şekilde hazırlandı. Oluşturulan altın yüzeyinin Au(111) kristal yapısında olup olmadığı 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki elektrotun 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınarak belirlendi. Her elektrokimyasal işlem öncesinde Au(111) elektrotun bu şekilde dönüşümlü voltamogramı alınarak elektrot yüzeyi test edildi. Tek kristal formda (111) yapısına sahip silikon kaplı altın elektrot, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi oldukça keskin depozisyon ve sıyrılma pik çifti vermektedir. Voltamogramda 1,50 V civarında görülen pik Au(111) elektrotunun oksidasyonuna; 0,90 V civarında görülen pik ise redüksiyonuna tekabül etmektedir. Söz konusu piklerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Hamelin 1996):

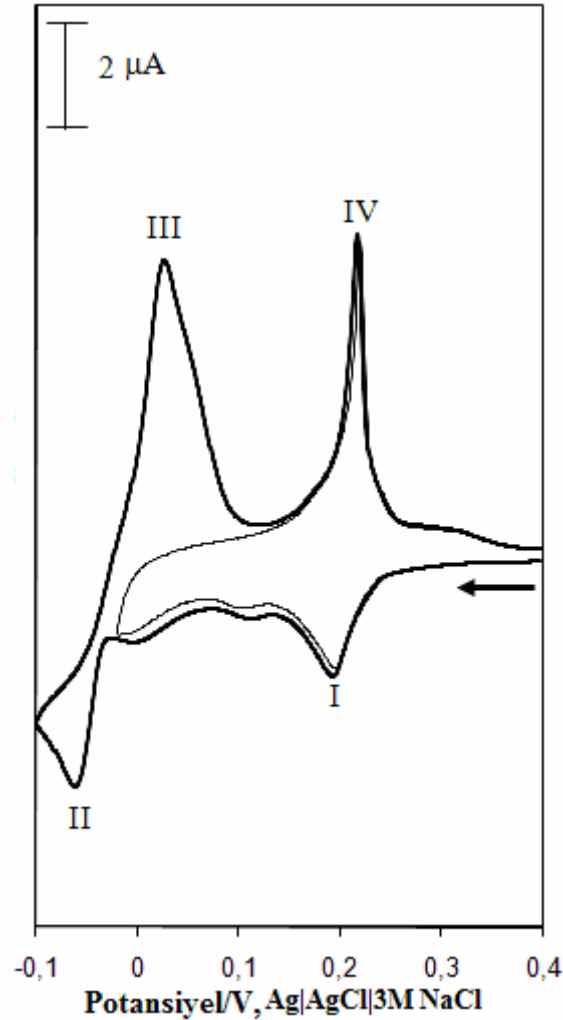


Şekil 4.1. Au(111) elektrotunun 1,0 M H₂SO₄ içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

4.1.2. Bizmutun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan Au(111) elektrotu üzerinde öncelikle bizmutun elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla Bi(NO₃)₃·5H₂O tuzundan hazırlanan 2,5 mM asidik bizmut çözeltilerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Şekildeki ilk dönüşümlü voltamogram 0,40 V ve -0,02 V aralığında alınmış olup, bizmutun potansiyel altı depozisyon (upd) bölgesine ait redüksiyon ve oksidasyon piklerini içermektedir. 0,40 V ile -0,10 V aralığında alınan ikinci dönüşümlü voltamogram ise, bizmutun hem upd bölgesine ait redüksiyon ve oksidasyon piklerini hem de yığın (opd) depozisyon ve sıyrılma piklerini içermektedir. Bu

voltamogramlara göre -0,02 V civarında upd bölgesinin bittiği ve yığın depozisyon bölgesinin başladığı açıkça görülmektedir



Şekil 4.2. Au(111) elektrotu üzerinde 2,5 mM Bi(NO₃)₃ çözeltisinin 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

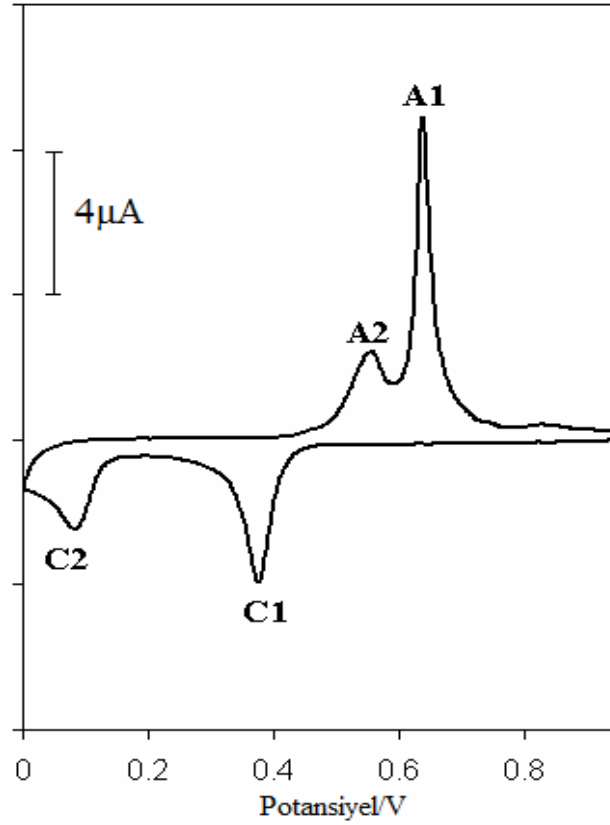
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, 0,1 M HNO₃ ve 2,5 mM Bi(NO₃)₃ içeren çözeltinin Au(111) substratı üzerinde ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elektrot potansiyeli 0,40 V ve -0,02 V arasında tarandığı zaman upd piki (I) 0,2 V civarında görülmektedir. Eğer Au(111) elektrotunun potansiyeli -0,02 V’tan daha negatif potansiyellere taranırsa, opd piki (II) -0,07 V’ta ortaya çıkmaktadır. Potansiyel tersine tarandığında Bi yığın oksidasyonundan meydana gelen opd sıyrılma piki (III) 0,02 V civarında oluşmaktadır. Potansiyel pozitif değerlere doğru taranmaya devam ettirildiğinde ise

yaklaşık 0,23 V'ta Bi'un upd sıyrılma piki (IV) görülür. Au(111) substratı üzerinde Bi'un gösterdiği bu voltametrik davranış literatür ile uyum halindedir (Jeffrey 2002).

Bu sonuçlara göre alınan dönüşümlü voltamogramlardaki Bi upd pikinin (I) maksimumu ile yığın depozisyonun başlangıcı arasındaki potansiyel aralığı olan 0,19 ile -0,02 V arasındaki bölgede yapılacak elektroliz neticesinde elektrot yüzeyinde bizmutun sadece tek atomik tabaka depozitinin gerçekleşeceğini söyleyebiliriz. Söz konusu depozit miktarı, upd'nin prensibi gereği çözeltilerdeki türün konsantrasyon ve depozisyon süresi arttırılsa dahi değişmeyecektir.

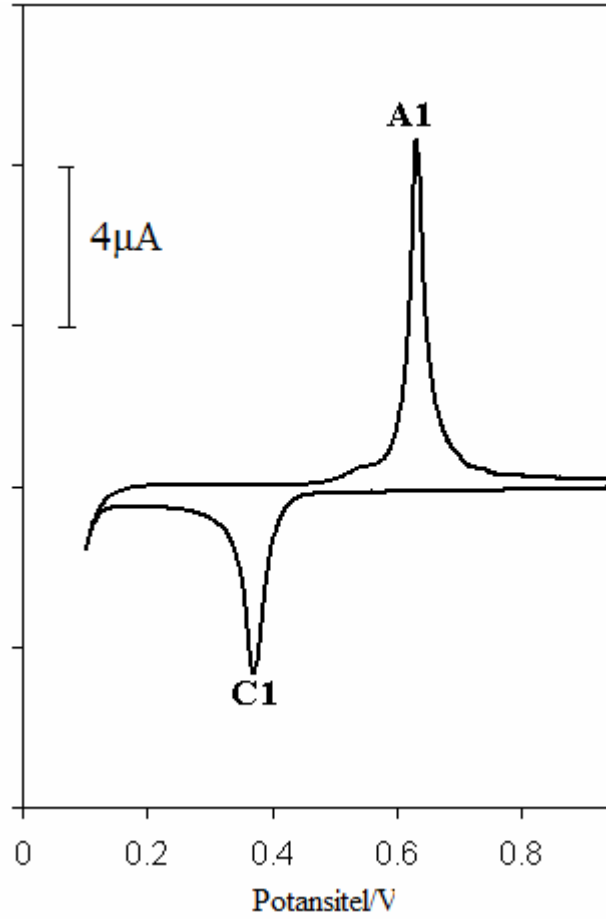
4.1.3. Tellürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan Au(111) elektrotu üzerinde tellürün elektrokimyasal özellikleri incelendi. Bu amaçla belli konsantrasyonlarda asidik tellür çözeltileri hazırlandı. Elektrokimyasal işlemler öncesinde bütün çözeltilerden yaklaşık 20 dakika süresince N₂ gazı geçirildi. Hazırlanan 2 mM tellür çözeltilerinin elektrokimyasal özellikleri Şekil 4.3' deki voltamogramda gösterilmektedir.



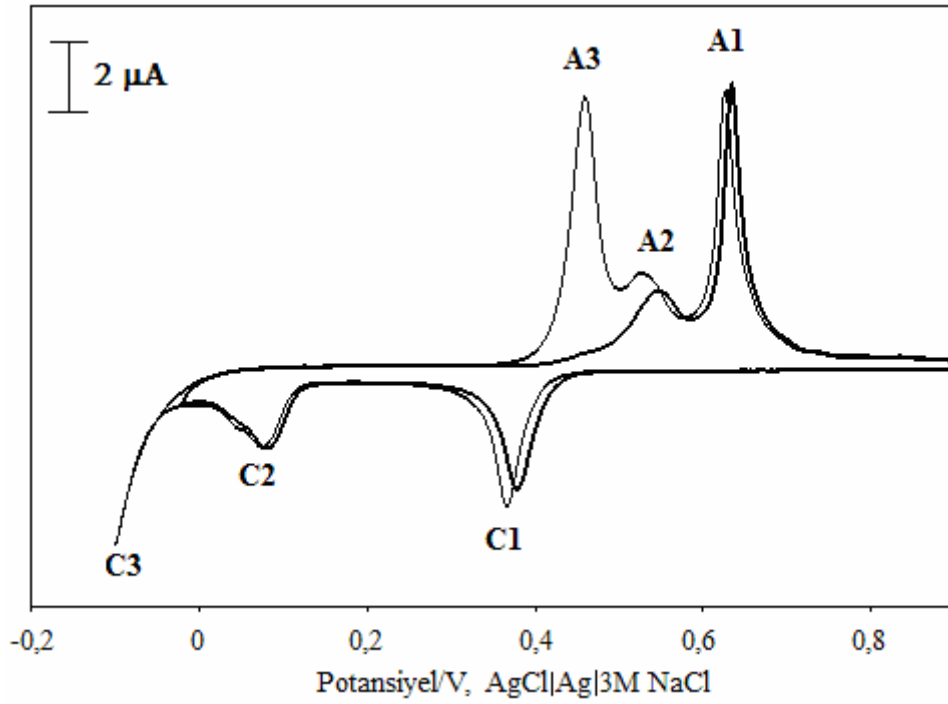
Şekil 4.3. 2 mM TeO_2 ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

Şekildeki dönüşümlü voltamogram 950 mV ile 0 mV aralığında alınmış olup, tellürün potansiyel altı depozisyon (upd) bölgesine ait iki çift redüksiyon ve oksidasyon pikini içermektedir [51]. Voltamogramdaki katodik upd piklerinin (C1 ve C2) hangi oksidasyon piklerine (A1 ve A2) eşlenik olduğunu belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılarak farklı dönüşüm potansiyellerinde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.4'deki voltamogram, 950 mV ile 100 mV aralığında alınmış olup, görüldüğü gibi sadece C1-A1 pik çifti ortaya çıkmıştır. Buna göre C1 ile A1'in ya da C2 ile A2'nin redoks çiftleri olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.4. 2 mM TeO_2 ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltinin Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

Au(111) elektrotu üzerinde tellürün elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla TeO_2 bileşiğinden hazırlanan 2 mM asidik tellür çözeltisinin 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.5 ile verilmektedir. Dönüşümlü voltamogramlardan ilki 0,90 V ile -0,02 V aralığında alınmış olup, iki çift redüksiyon ve oksidasyon piki içermektedir. C1 ve C2 redüksiyon pikleri Te'ün opd potansiyellerine tekabül ederken, A2 ve A1 oksidasyon pikleri ise Te'ün opd sıyrılma potansiyellerine karşılık gelmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli -0,02 V değerine kadar tarandığında Te opd deposiyonu oluşmamaktadır.



Şekil 4.5. Au(111) elektrotu üzerinde 2 mM TeO_2 çözeltisinin 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

İkinci dönüşümlü voltamogram ise 0,90 V ile -0,10 V aralığında alınmış olup, tellürün hem upd bölgesine ait iki çift redüksiyon ve oksidasyon piklerini hem de tellürün opd redüksiyon ve opd oksidasyon piklerini içermektedir. Voltamogramdaki potansiyel -0,02 V'tan daha negatif değerlere doğru tarandığında Te'nün opd depozisyon piki (C3) -0,09 V civarında meydana gelmekte ve bu pikin oksidatif sıyrılması (A3) ise 0,47 V değerinde oluşmaktadır. Buna göre upd bölgesinin bittiği ve opd bölgesinin başladığı yer -0,02 V civarında olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak bu dönüşümlü voltamograma göre böyle bir çözeltiden upd bölgesinde tellürün tek atomik tabaka halindeki depozisyonu, ikinci upd pikinin maksimumu (0,10 V) ile opd depozisyonunun henüz başlamadığı potansiyele (-0,02 V) kadar olan bir aralıktaki potansiyelde yapılabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, literatürde verilen sonuçlar ile örtüşmektedir (Sorenson 2001, Nicic 2002, Zhu 2008).

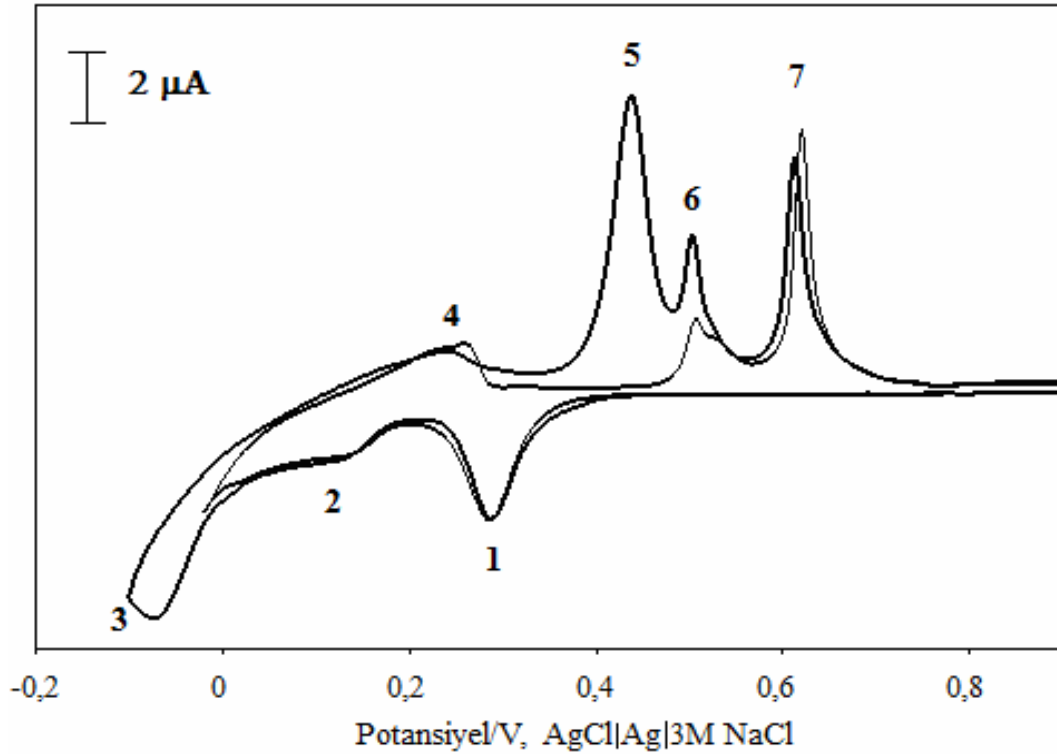
Yukarıdaki her iki elementin dönüşümlü voltamogramlarındaki piklerin sadece literatüre göre uyumlu olup olmadığı tespit edilmiş olup, upd karakteristikleri yahut opd

karakteristikleri verilmemiştir. Çünkü amaç, literatürle örtüşen elektrokimyasal davranışları tespit edip, bunlara uygun elektrodepozisyon şartlarını belirlemektir.

4.1.4. Bi-Te sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Bi ve Te çözeltilerine ait ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramlar alındıktan sonra, her iki elementi de içeren asidik çözelti ile Au(111) elektrotu üzerinde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Bu amaçla 0,1 M HNO₃ içeren 2,5 mM Bi(NO₃)₃ ile 2 mM TeO₂ çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla hazırlanan çözelti karışımının 100 mV/s tarama hızı ile alınan ve Şekil 4.6'da gösterilen dönüşümlü voltamogramları yukarıda verilen 2 mM TeO₂ ve 2,5 mM Bi(NO₃)₃'ün dönüşümlü voltamogramlarından farklılık göstermektedir. Elektrotun potansiyeli, 0,90 V ile -0,1 V potansiyelleri arasında negatif yönde tarandığında 0,28 V, 0,15 V ve -0,09 V potansiyellerinde 1-3 ile işaretli üç adet redüktif pik gözlenmektedir. Potansiyel pozitif yönde tarandığında ise anodik sıyrılma pikleri (4-7), 0,23 V, 0,44 V, 0,51 V ve 0,62 V potansiyellerinde ortaya çıkar.

Dönüşüm potansiyelleri değiştirildiğinde 3 ve 5 piklerinin birbirine konjuge olduğu açıkça görülmektedir. Çünkü dönüşüm potansiyeli -0,02 V'tan pozitifçe çevrildiğinde 3 no'lu pik oluşmadığı için 5 no'lu oksidasyon piki oluşmamaktadır. Şekil 4.6, Şekil 4.5'de verilen Te voltamogramıyla karşılaştırıldığında C1 pikine karşılık gelen 1 piki, 0,07 V kadar negatif potansiyele kayarak yaklaşık 0,28 V'ta oluşmaktadır. Bi(III) iyonlarının varlığında birinci Te upd pikinin bu davranışının literatürde benzer bir örneğini Gomez ve arkadaşları Cd-Te sistemi için vermiştir (Gomez 2001). Söz konusu çalışmaya göre Cd⁺² iyonları varlığında Te⁺⁴'ün redüksiyon pikinin daha negatif potansiyellerde ortaya çıkması, ortama Cd⁺²'nin eklenmesiyle elektrota adsorbe haldeki Te⁺⁴'ün difüze hale geçmesinden (elektrot yüzeyinden ayrılması) kaynaklanmaktadır. Buna göre benzer bir durumun da Bi-Te sisteminde gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Potansiyel daha negatif değerlere doğru tarandığı zaman 0,13 V'ta diğerlerine göre daha geniş olan 2 no'lu katodik pik görülmektedir ve Şekil 4.5'de ikinci Te upd piki (C2) ile karşılaştırıldığında daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Şekil 4.2 ile Şekil 4.6 kıyaslandığında ise 2 piki, Bi upd pikinden (I) daha negatif potansiyelde meydana gelmektedir. Bu gözlemler 2 no'lu pikte, Bi upd'sinin ve ikinci Te upd'sinin aynı anda gerçekleşmiş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Au(111) elektrotu üzerinde eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ve 2 mM TeO_2 sisteminin 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

Potansiyel daha düşük değerlere tarandığında üçüncü redüktif pik (3) -0,09 V civarında hem Bi hem de Te'ün yığın depozisyon piki olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.2 ile Şekil 4.6 kıyaslandığında, Şekil 4.2'de Bi opd sıyrılması ile örtüşen ve 0,02 V civarında bulunan anodik pikin Şekil 4.6'daki geri tarama esnasında kaybolduğu görülmektedir. Şekil 4.6'da pozitif yöndeki tarama ilerledikçe Şekil 4.2'deki Bi upd oksidasyonuna karşılık gelen oksidatif pik (4) yine aynı potansiyelde elde edilmiştir. İkinci anodik pik (5), Şekil 4.5'teki A3 piki ile kıyaslandığında yaklaşık 0,03 V daha negatif potansiyele kaymış olup yaklaşık 0,44 V'ta meydana gelmiştir. Benzer davranışları Stacy ve grubu Bi-Te sisteminde tespit etmiş olup, söz konusu pikte Te yerine Bi_2Te_3 sıyrılmasının gerçekleştiğini belirlemişlerdir (Gonzalez 2002).

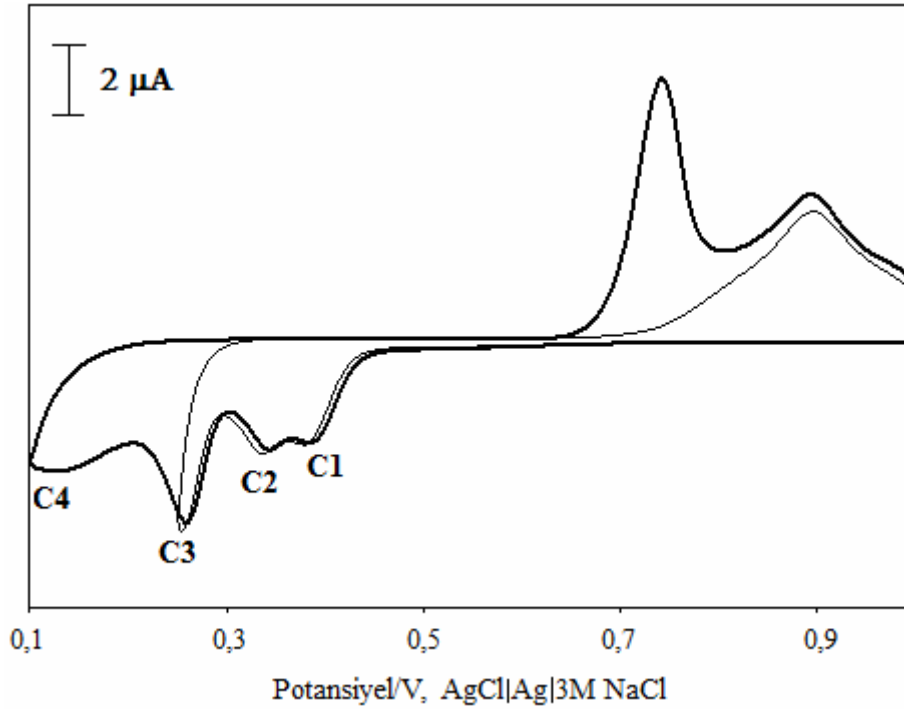
Buna göre 3 numaralı pik Bi_2Te_3 opd kodepozisyonuna karşılık geldiğine göre 5 numaralı anodik pikin de Bi_2Te_3 opd sıyrılmasına tekabül etmesi beklenen bir durum olacaktır. Piklerin depozisyon potansiyelinde meydana gelen bu kaymalar bir yüzey bileşiği ya da alaşımı oluştuğunda ortaya çıkan serbest enerjinin bir ölçüsüdür (Sorenson 2001). Son iki anodik pik (6 ve 7), Şekil 4.5'deki karşılığı olan A2 ve A1 pikleri ile karşılaştırıldığında

aynı potansiyelerde oluştukları açıkça görülmektedir. Eğer Bi ve Te'un upd bölgesiyle uyumlu olan $-0,02$ V'ta elektrot potansiyeli sabit tutulursa, Bi ve Te eşzamanlı olarak elektrot üzerine depozit olacaktır. Elde edilen sonuçlar Bi-Te sistemi için kaydedilen daha önceki çalışmalarla uyum göstermektedir (Li 2008, Gonzalez 2002, Menke 2004).

4.1.5. Selenyumun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Au(111) substratı üzerinde selenyumun elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda, upd ve yığın depozisyon bölgelerinde dönüşümlü voltamogramlar alınarak konsantrasyon etkisiyle meydana gelen değişimler gözlemlendi. Bu amaçla hazırlanan 3 mM ve $0,3$ mM asidik SeO_2 çözeltilerinin öncelikle upd bölgesinde, ardından opd bölgesinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındı. İlk olarak sadece 3 mM Se çözeltisi için upd ve opd bölgelerini içine alan potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogram alınarak incelendi. Daha sonra $0,3$ mM Se'un dönüşümlü voltamogramları alınarak karşılaştırma yapıldı.

Şekil 4.7 ile verilen dönüşümlü voltamogramlarda $0,1$ M HNO_3 içeren 3 mM SeO_2 çözeltisinin voltametrik davranışını incelemek amacıyla elektrot potansiyeli $1,00$ V ile $0,25$ V arasında taranmıştır. Tarama sonunda dört adet redüksiyon piki ile iki adet oksidasyon piki elde edildi. Dönüşüm potansiyeli $0,26$ V olarak belirlendiğinde Se'un sadece C1-C3 upd redüksiyon pikleri ile yaklaşık $0,90$ V'taki upd sıyrılma piki görülmektedir (Huang 1997, Alanyalıoğlu 2004).



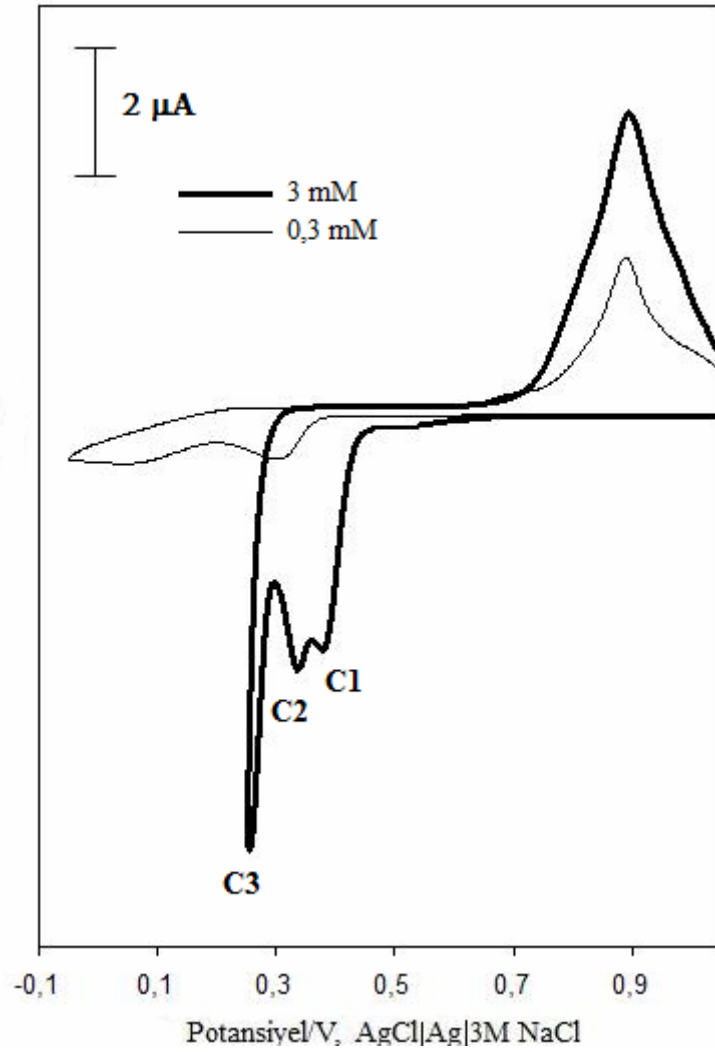
Şekil 4.7. 3 mM SeO_2 çözeltisinin Au(111) elektrotuyla upd ve opd bölgesinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

3 mM SeO_2 'in voltamogramındaki potansiyel daha negatif değerlere doğru taranırsa, Se yığın deposizyonu yaklaşık olarak 0,10 V'ta (C4) meydana gelmektedir ve C4 pikine mukabil oksidatif sıyrılma piki 0,75 V'ta görülmektedir. Görüldüğü gibi gerek bizmut gerekse tellür ile kıyaslandığında yüksek konsantrasyondaki selenyumun upd deposizyon potansiyeli oldukça pozitif değerlerdedir. Bu sonuçlara göre en iyi termoelektrik materyallerden biri olarak görülen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$) ince filminin, filmi oluşturan her bir elementin upd potansiyeline uygun tek bir potansiyelde deposizyonu mümkün görülmemektedir. Çünkü bizmutun upd deposizyonunun potansiyeli 0,19 V ile -0,02 V aralığında iken, tellürün 0,1 V ile -0,02 V aralığındadır. Oysa yüksek konsantrasyondaki selenyumun upd deposizyon aralığı bu dönüşümlü voltamogramlara göre 0,33 V ile 0,26 V aralığında kalmaktadır. Bunlara ilave olarak Bi ve Te'nün upd deposizyonunda bir atomik tabaka depozit oluşurken, Se'nün upd deposizyonunda 3 ya da daha fazla atomik selenyum tabakasının depozit olduğu bilinmektedir (Zhu 2005, Sorensan 2001, Lister 1996). Sonuç olarak söz konusu aralıkta alınan dönüşümlü voltamogramlara göre, yüksek konsantrasyondaki selenyumun bir atomik tabaka yerine birden çok atomik tabaka deposizyonunun olduğu da göz önüne alınırsa $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filminin bu şekilde oluşamayacağı görülmektedir. Ayrıca söz konusu ince filmin içerdiği

elementlerin stokiyometrisinin $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ şeklinde olması durumunda filmin termoelektrik özelliklerinin maksimum değerlere ulaştığı (Nolas 2001) bilindiğine göre filmin selenyum içeriği bakımından oldukça fakir olması istenmektedir.

Yapılan çalışmalar upd bölgesinde depozit olan Se'un yaklaşık olarak 3 tek tabaka (ML) oluşturduğunu göstermektedir (Lister 1996). Bu rakam upd için normalde beklenilenden önemli derecede fazladır. Elementel kalkojenlerin yapısıyla ilgili literatürde mevcut olan bilgilerden anlaşılacağı gibi, selenyum gibi elementel kalkojenler, kendi atomları arasında zincirler ve halkalar oluşturmaya meyillidir. Zincirlerin ve halkaların kristalleri daha sonra Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerine tutunurlar. Böylece, bir kalkojenin ilk tabakası upd'de depozit olduktan sonra, gelecek olan tabaka ilk tabakanın üzerine depozit olur ve ilk tabaka ile sonraki tabakalar arasındaki tutunmalar bu Van der Waals etkileşimleri sayesinde oluşur. İlk tabakanın ardından gelen kalkojen depozisyonunun sınırlı doğası hakkındaki diğer bir açıklamaya göre ise, birkaç tek tabaka oluştuktan sonra büyüyen kalkojen yapısı sebebiyle elektron transferi çok yavaş hale gelmektedir. Her bir ardışık tabakanın oluşumu daha zor hale gelir ve büyük oranda daha tersinmez olur. Bu durumdan sonra piklerin tek upd tabakasının oluşumunu gösterdiği belirtilmiştir. Se opd depozisyonunun doğası üzerine hala çalışılmaktadır (Mathe 2004). Demir ve arkadaşlarının Se üzerine gerçekleştirdikleri konsantrasyona dayalı çalışmalarda belli bir konsantrasyonun altındaki miktarlar için alınan voltamogramlarda, konsantrasyon ile pik akımı doğrusallık göstermiştir (Alanyalıoğlu 2004). Bu, upd bölgesinde selenyumun konsantrasyonu değişikçe depozit miktarının değiştiği anlamına gelmektedir. Oysa bilindiği üzere upd'de, upd pik akımı konsantrasyon değişse de değişmemektedir.

Ancak selenyum çözeltisinin konsantrasyonu azaltılırsa (0,3 mM gibi) upd potansiyelinin Nernst eşitliği gereği önemli ölçüde negatif değerlere kayması beklenir. Bu amaçla 0,1 M HNO_3 içeren 0,3 mM Se çözeltisinin upd bölgesinde ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Şekil 4.8'de yüksek ve düşük konsantrasyondaki Se çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



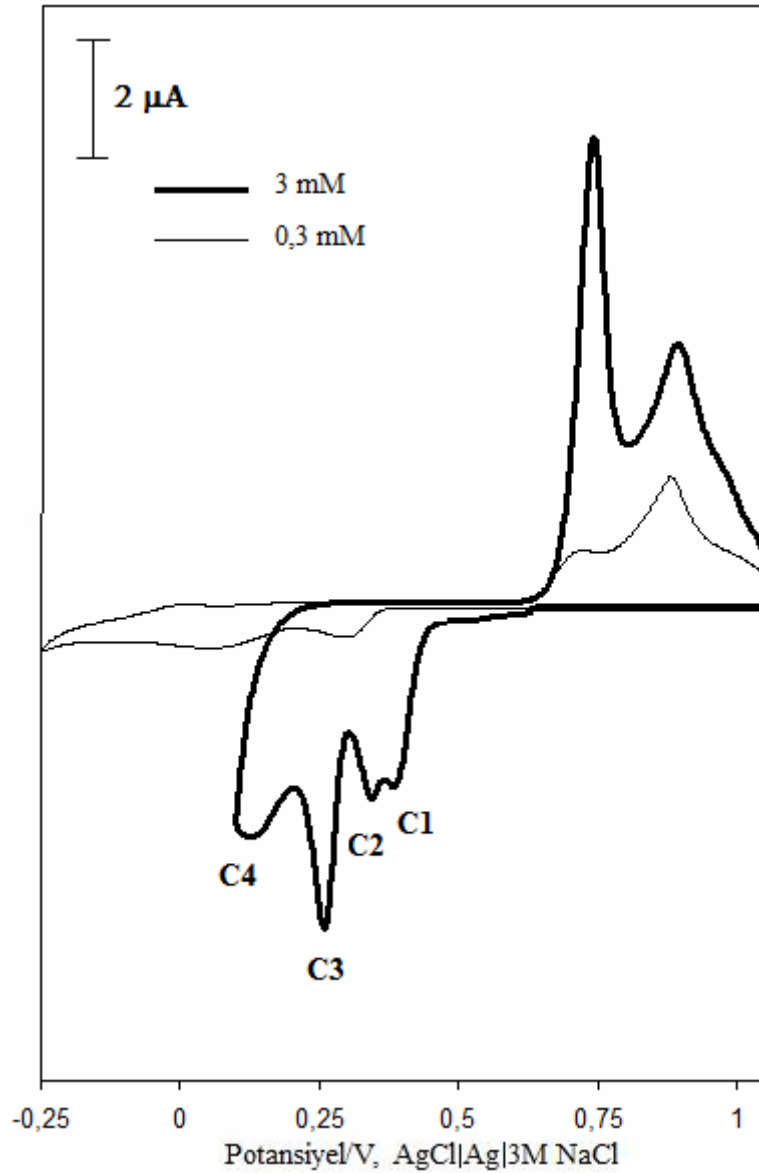
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyondaki SeO_2 çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde upd bölgesinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

Şekilde görüldüğü gibi dönüşümlü voltamogramlar birbirinden oldukça farklıdır. 0,3 mM SeO_2 + 0,1 M HNO_3 çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı incelendiğinde pik akımlarının tümünün azaldığı görülmektedir. Bu durum selenyumun upd pik akımlarının ortamdaki Se türlerinin konsantrasyonuna bağlı olduğunu açıkça göstermektedir. Voltamogramlar karşılaştırıldığında, Se düşük konsantrasyonda iken C1 piki ile C2 pikinin örtüştüğü ve bu yüzden ayırt edilemediği de aşikârdır. Çalışma elektrotunun potansiyeli Şekil 4.7'e göre daha negatif potansiyellere (-0,05 V) tarandığında dahi Se'un opd deposisyonu ve dolayısıyla opd sıyrılması meydana gelmemektedir. Ayrıca Se iyonunun azalan konsantrasyonu ile C1 ve C3 deposisyon piklerinin daha negatif potansiyellere kaydığı da görülmektedir. Bu durum Se iyon konsantrasyonunun azalması ile birlikte deposisyon

prosesinin önemli derecede yavaşladığını göstermektedir. Bu yüzden prosesteki yavaşlamalar ve meydana gelebilecek kinetik komplikasyonlar Se iyon konsantrasyonunun azalmasına dayandırılabilir.

Sonuç olarak voltametrik incelemeler göstermektedir ki, upd pik akımları ve upd piklerinin potansiyeli yaklaşık olarak 3 mM'ın altındaki Se iyon konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Se iyon konsantrasyonuna bağlı olan upd'nin benzer karakteristikleri Demir ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir (Alanyalıoğlu 2004).

Şekil 4.9'da yine 3 mM ve 0,3 mM asidik SeO_2 çözeltileri için 100 mV/s tarama hızında daha negatif potansiyelerde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. 3 mM SeO_2 çözeltisinin voltamogramında, Se yığın deposizyonu yaklaşık olarak 0,11 V'ta meydana gelmekte ve bu C4 pikine mukabil oksidatif sıyrılma piki 0,75 V'ta ortaya çıkmaktadır. 0,3 mM SeO_2 ile 3 mM SeO_2 çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları kıyaslandığında düşük konsantrasyondaki selenyumun dönüşümlü voltamogramındaki opd sıyrılma pikinin yüksek konsantrasyondaki selenyumun 0,75 V'ta oluşan opd sıyrılma pikine göre neredeyse ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmüştür. Bu durum tarama süresinde elektrot yüzeyine upd potansiyellerinde deposizyonun gerçekleşmesini müteakip opd potansiyellerinde depozit olacak Se'un elektrot civarında neredeyse hiç kalmadığını göstermektedir. Se'un söz konusu bu davranışı, Qiao tarafından kaydedilen çalışmalarla uyum göstermektedir (Qiao 2005).



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyondaki SeO₂ çözeltilerinin Au(111) elektrotu üzerinde opd bölgesinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyondaki Se çözeltileri negatif yöndeki tarama potansiyeli 0 V’a dahi gelmeden opd depozisyon piki (C4) ve 0,75 V’ta opd sıyrılma piki vermektedir. Buna karşın düşük konsantrasyondaki Se çözeltilerinin negatif yöndeki tarama potansiyeli -0,25 V’a kadar yapılmasına rağmen ihmal edilecek düzeyde opd sıyrılma piki oluşmaktadır. Bu durum söz konusu miktardaki selenyum çözeltileri için -0,25 V civarlarına kadar olan bir bölgede rahatlıkla opd depozisyonunun yapılabileceğini göstermektedir. Ayrıca söz konusu düşük miktardaki selenyumun opd potansiyeli, bizmut ve tellürün opd potansiyelleriyle örtüşür duruma gelmiştir. Bu durum göstermektedir ki,

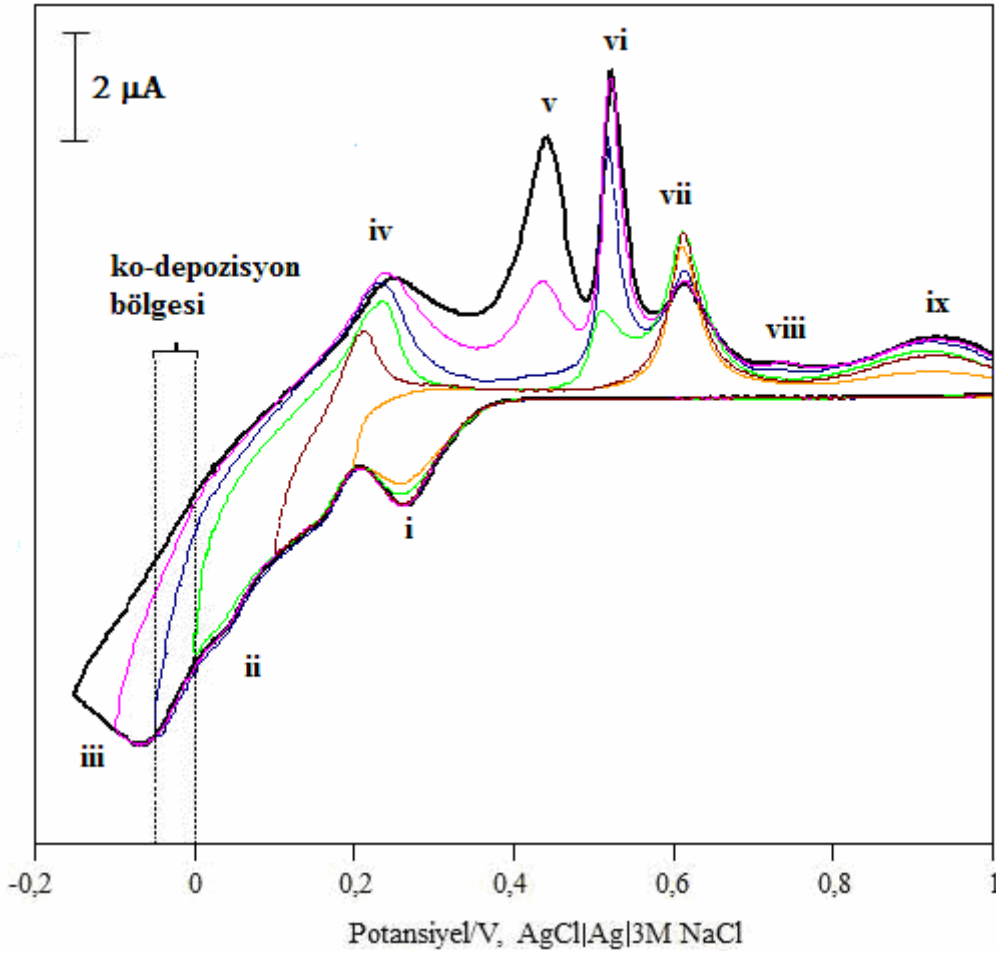
selenyum konsantrasyonu bu şekilde azaltıldığında birden çok tabakalar halinde depozit olan Se az miktarda depozit edilebilecektir. Sonuç olarak Se upd potansiyeli hem Bi ve Te ile uyumlu hale gelmiştir hem de istenildiği miktarda depozisyonu sağlamıştır. Bütün bunlar $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filminin her bir elementin upd bölgesi ile örtüşen tek bir potansiyelde depozit edilebileceğini göstermektedir.

4.1.6. Bi-Te-Se sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Depozisyon çözeltisinde Au(111) elektrotu ile yapılan dönüşümlü voltametri analizi, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ depozisyonu için upd'ye dayalı uygun elektrodepozisyon potansiyelini belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Şekil 4.10'da her biri 0,1 M HNO_3 , 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 içeren çözeltilerin Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan altı adet dönüşümlü voltamogramı görülmektedir.

Şekil 4.10 incelendiğinde, 1,0 V başlangıç potansiyelinden negatif potansiyellere doğru tarama yapıldığında üç adet redüktif pikin (i-iii) olduğu görülmüştür. Çalışma potansiyel taraması -0,15 V'tan pozitif yöne çevrildiğinde ise altı tane sıyrılma piki (iv-ix) ortaya çıkmıştır. Bu noktada farklı dönüşüm potansiyellerinde elektrot polarize edilerek konjuge pik çiftleri tespit edilmeye çalışıldı.

Elektrot potansiyeli 0,20 V'a doğru negatif yönde taranırken voltamogramdaki ilk redüksiyon piki (i) 0,27 V'ta ve onun sıyrılma piki (vii) 0,62 V'ta ortaya çıkmaktadır. i/vii pikleri Şekil 4.6'daki 1/7 karşıt pikleri ile kıyaslandığında bu piklerin aynı potansiyelde oluştukları görülmüştür. Bu durumda i/vii pik çifti Te upd'si ile örtüşmektedir. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli daha negatif potansiyele (0,10 V) taranırsa, yaklaşık 0,14 V'ta nispeten daha geniş redüksiyon piki (ii) ve üç oksidasyon piki (iv, vi ve ix) oluşmaktadır. iv ve vi ile gösterilen oksidasyon pikleri ile bu piklere karşılık gelen Şekil 4.6'daki 4 ve 6 numaralı pikler kıyaslandığında aynı potansiyelde oluştukları görülmektedir. Bu anodik pikler sırasıyla Bi upd ve ikinci Te upd piklerinin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Diğer oksidasyon piki (ix) ise Şekil 4.8'de gösterilen yaklaşık 0,91 V'taki Se upd pikine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.10. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 sisteminin Au(111) elektrotu ile farklı dönüşüm potansiyellerinde 100mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

Bu gözlemler sonucunda bu piklerle ilişkili olan pik ii'ye bakıldığında, Bi upd piki ve ikinci Te upd pikinin yanı sıra Se upd pikinin de bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Potansiyel 0,00 V'ta polarize edilip pozitif yöne tarandığında iv, vi ve ix oksidasyon pikleri büyümektedir. Dönüşüm potansiyeli -0,1 V'ta polarize edildiğinde ise iki anodik pik v ve viii sırasıyla 0,44 ve 0,75 V'ta ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.9'da gösterilen Se opd oksidatif sıyrılması ile nispeten daha küçük olan ko-depozisyon bölgesi oksidasyon piki (viii) karşılaştırıldığında iki pikin de aynı potansiyelde meydana geldiği görülmektedir.

Diğer oksidasyon piki (v) de Şekil 4.6'da gösterilen Bi_2Te_3 'ün opd sıyrılması ile aynı potansiyelde oluşmaktadır. Eğer potansiyel -0,15 V'tan tersine çevrilir ve pozitif yöne doğru taranırsa pik v'in akım yoğunluğu artmaktadır. Bilindiği üzere opd bölgesinde uygulanan potansiyel artırıldıkça depozit miktarı ve buna mukabil okside olacak depozit miktarı artar.

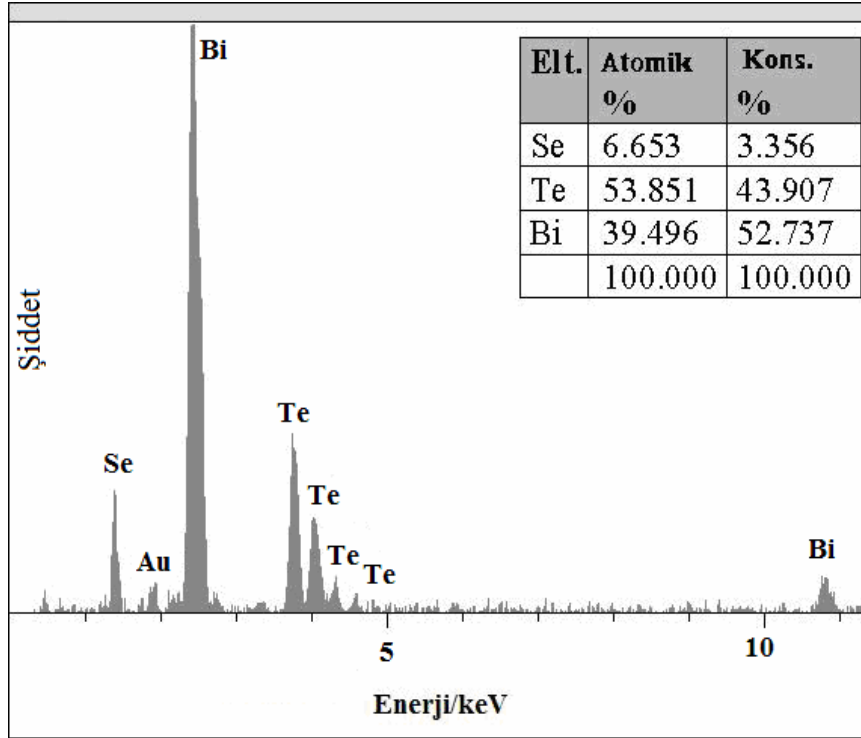
Buna göre pik v'in Bi_2Te_3 'ün opd oksidatif sıyrılma piki olduğu açıktır. Fakat Bi, Te ve Se upd'lerinin oksidatif sıyrılma pikleri olan diğer anodik pikler (iv, vi, vii ve ix) uzatılan polarizasyon (taramanın daha negatife gitmesi ve devamıyla) ile değişmemektedir. Yukarıdaki sonuçlara dayanarak Bi, Te ve Se'un upd bölgesindeki elektrodepozisyon potansiyelleri Şekil 4.10'dan belirlenebilmektedir.

Eğer elektrot potansiyeli Şekil 4.10'da gösterildiği gibi iii numaralı pikin henüz oluşmadığı kodepozisyon bölgesindeki bir potansiyelde sabit tutulursa, bu teorik olarak redüktif Bi, Te ve Se upd'lerinin arasındaki bir bölge olacaktır ve Bi, Te ve Se bu potansiyelde elektrot üzerine eşzamanlı olarak depozit edilebilecektir. Bu sonuçlara göre depozisyon için -0,02 V potansiyeli uygun görülmektedir. Bu potansiyel değeri Bi, Te ve Se'un opd depozisyonu için yeterli olmadığından Bi üzerine Bi(III), Te üzerine Te(IV) ve Se üzerine Se(IV) depozit olamayacaktır.

Sonuç itibariyle substrat üzerinde Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 karışımı ya da $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ alaşımının istenilen özelliklerde büyümesi sağlanabilecektir. Yukarıdaki sonuçları incelediğimizde Bi ve Te'un aksine Se'un upd bölgesinde depozit miktarının konsantrasyona göre değiştiği açıkça görülmektedir. Bu durum oluşacak filmin kompozisyonunu Se'un etkileyeceğini göstermektedir.

4.1.7. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin kimyasal kompozisyonu ve kristal yapısı

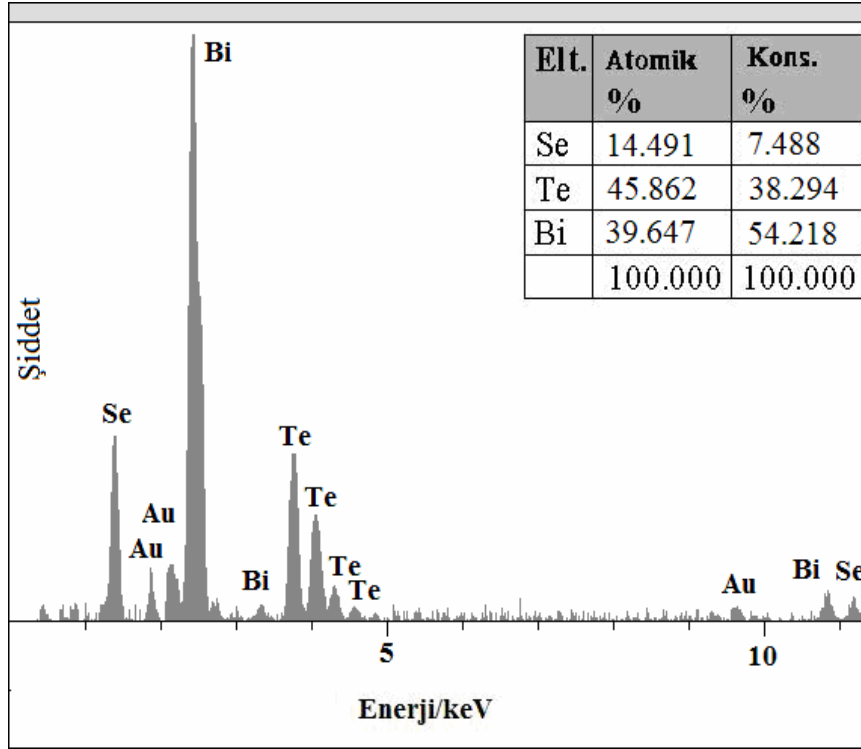
Elde edilen filmlerin kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla öncelikle EDS analizi yapıldı. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ bileşimindeki filmler üzerine çözelti içerisindeki SeO_2 konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla SeO_2 konsantrasyonu değiştirilerek $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmleri Au(111) substratı üzerinde depozit edildi. İlk olarak 0,1 M HNO_3 içeren 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 çözeltilerinden eşit hacimde karıştırılarak elde edilen sistemden depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 'un EDS spektrumu Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filminin EDS spektrumu

Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi 2,5 mM Bi, 2 mM Te ve 0,3 mM Se konsantrasyonları kullanıldığında $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ bileşiminin en iyi stokiyometrisi olan $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ yapısı elde edilebilmiştir. Görüldüğü gibi filmin yapısında atomik olarak yaklaşık % 40 oranında Bi, % 54 oranında Te ve % 6 oranında Se bulunmaktadır. Söz konusu stokiyometri, termoelektrik özelliklerin maksimuma çıktığı bileşimdir (Nolas 2001).

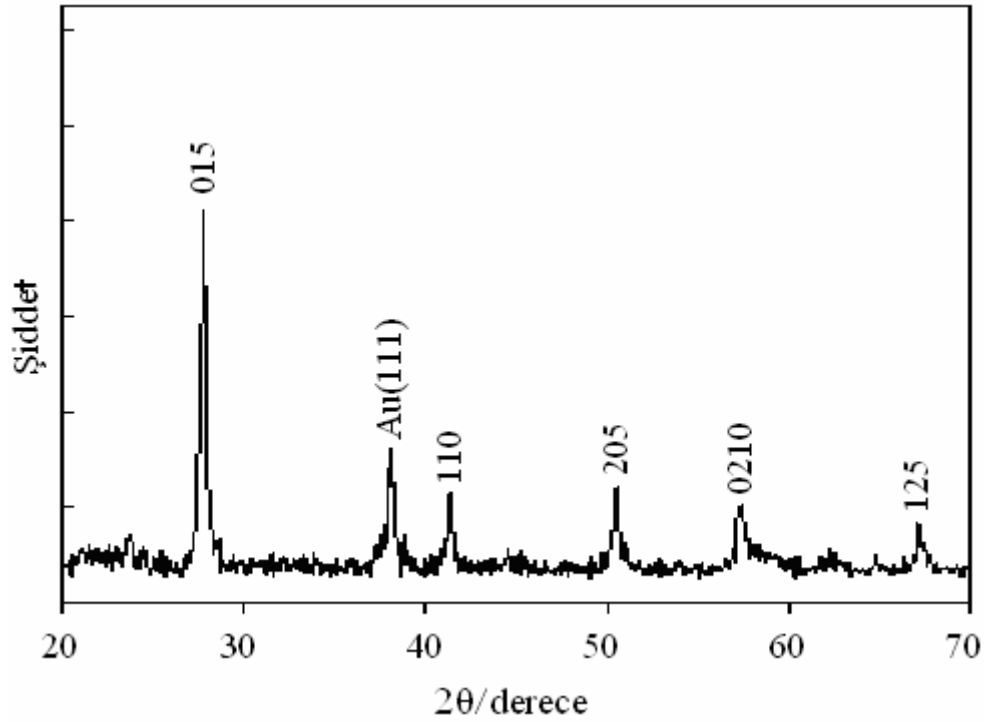
Depozisyon çözeltisinde SeO_2 konsantrasyonu 0,6 mM'a yükseltildiğinde filmdeki Se elementinin atomik yüzdesi Şekil 4.12'de gösterildiği gibi artmıştır. Artan Se konsantrasyonu ile $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,25}\text{Se}_{0,75}$ bileşiminde film elde edilmiştir. Görüldüğü gibi artan Se miktarı ile Bi miktarı sabit kalmış, Te yüzdesinde bariz bir azalma görülmüştür, dolayısıyla filmin kompozisyonu değişmiştir.



Şekil 4.12. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,6 mM SeO_2 sisteminden 2 saat süreyle -0,02 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filminin EDS spektrumu

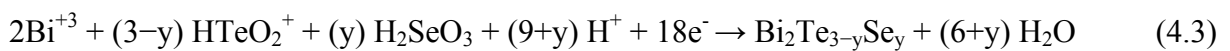
Sonuçlar göstermektedir ki, elektrodepozisyonu yapılan $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filmlerindeki Se içeriği depozisyon çözeltisindeki SeO_2 'in konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu sonuçlara göre, film ya Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 'ün bir karışımıdır ya da elementel Te yerine $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ alaşımının oluşmasıyla meydana gelen tek fazlı bir yapıdır. Elde edilen bütün bulgular daha önce rapor edilen Bi-Te-Se sistemine ait sonuçlarla uyum sağlamaktadır (Gonzalez 2003, Bu 2007).

0,1 M HNO_3 içeren 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 çözeltilerinin eşit hacimde karıştırılmasıyla elde edilen çözeltiden -0,02 V'ta ve Au(111) substratı üzerinde elektrodepozit edilen filmin XRD spektrumu Şekil 4.13'de gösterilmektedir.



Şekil 4.13. 2 saat süreyle -0,02 V'ta Au(111) substratı üzerinde büyütülen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filminin XRD difraktogramı

Şekil 4.13'de altı adet kırınım piki görülmektedir. Bu pikler sırasıyla $2\theta = 27,76^\circ$; $38,18^\circ$; $41,34^\circ$; $50,54^\circ$; $57,30^\circ$; $67,10^\circ$ 'deki kırınım açılına karşılık gelmektedir. 2θ açısı $38,18^\circ$ 'ta gözlenen kırınım piki Au substratı sebebiyle oluşmuştur. Diğer bütün kırınım pikleri tek faz oluşumunu gösteren saf hegzagonal Bi_2Te_3 bileşiğine (JCPDS=15-863) indekslenebilir. Tablo 4.1'de verilen standart Bi_2Te_3 pikleri ile kıyaslandığında piklerin d mesafesi değerlerinin hafif bir şekilde daha küçük değerlere kaydığı görülmüştür. Diğer bir deyişle pikler daha büyük 2θ /derece değerlerine kaymıştır. XRD analizi sonucunda her düzlem için tek faz oluşumunun doğrulanabileceği tekli pik grupları mevcuttur, yani ortaya çıkan pikler aynı saf bir maddenin kırınımı gibi görünmektedir. Ek olarak elementel Bi ve Te'e ait hiçbir kırınım piki görülmemektedir. Sonuç olarak, kodepozisyon bölgesinde gerçekleştirilen elektrodepozisyonun denklemde tanımlanan reaksiyon ile tek fazlı üçlü alaşım oluşumunu sağlayabileceği XRD verilerine dayanılarak söylenebilir (Gonzalez 2003).



Tablo 4.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmi için gözlenen d mesafelerinin Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 standart d değerleriyle karşılaştırılması

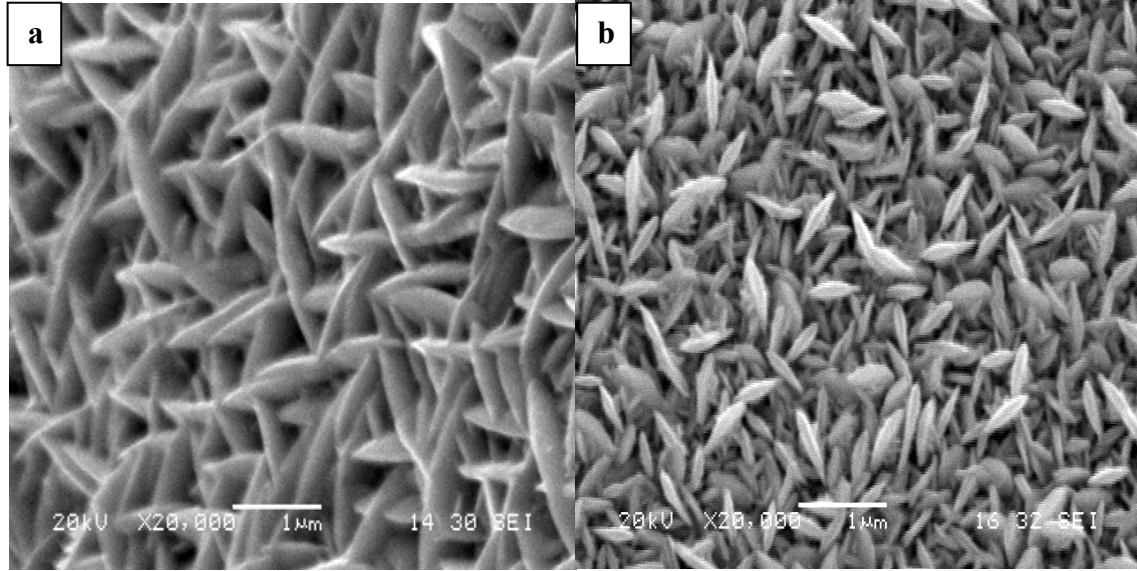
h	k	l	Standart d değerleri/Å		Gözlenen d değerleri/Å
			Bi_2Te_3	Bi_2Se_3	$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$
0	1	5	3,220	3,040	3,211
1	1	0	2,192	2,070	2,182
2	0	5	1,812	1,710	1,804
0	2	10	1,611	1,519	1,606
1	2	5	1,397	1,319	1,394

Au(111) substratı üzerine elektrodepozit edilen ince filmin $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ yapısında olup olmadığını tespit etmek amacıyla Tablo 4.1 verilen XRD dataları gözden geçirilmiştir. Bunun için XRD analizi sonucu elde edilen d mesafeleri ile Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 'e ait standart d mesafeleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak gözlenen d mesafelerinin Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 değerleriyle aynı olmadığı ve iki d mesafesinin arasında bir değer aldığı görülmektedir. d değeri Bi_2Te_3 'e göre daha küçük, Bi_2Se_3 'e göre daha büyük değerlerde çıkmıştır (Michel 2003). Bu değişiminin sebebini Te'un atom çapının Se'un atom çapından büyük olması açıklayabilir. Çünkü üçlü alaşım oluşurken öncelikle Te yerine depozit olan Se ile $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ikili alaşımı meydana gelecektir. Daha küçük atom çaplı Se miktarının artmasıyla birlikte düzlemler arası mesafe de azalacaktır. Bu duruma göre elde edilen ince film ne Bi_2Te_3 ne de Bi_2Se_3 yapısındadır; alaşım oluşumuyla meydana gelen tek fazlı $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ yapısındadır denilebilir. EDS sonucu ile varılan elementel bileşim de dikkate alındığında, yapının $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ kompozisyonunda olduğu sonucuna varılabilmektedir.

4.1.8. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin morfolojisi

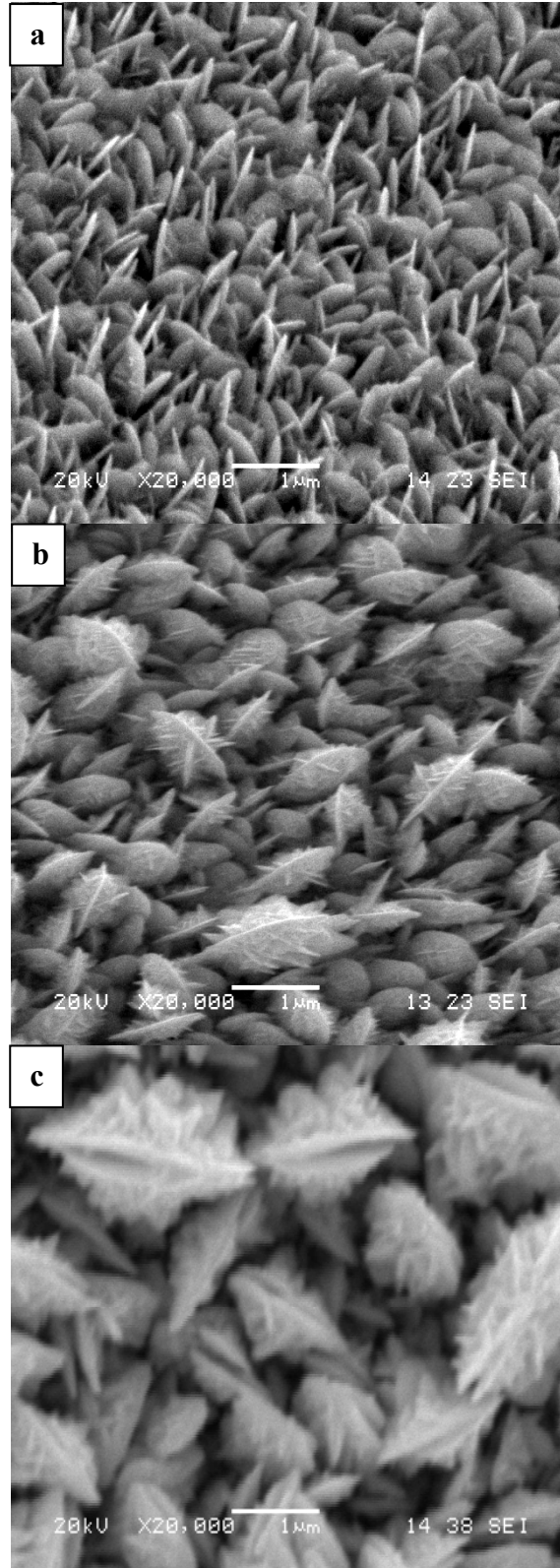
2,5 mM Bi + 2 mM Te ile 2,5 mM Bi + 2 mM Te + 0,3 mM Se çözeltilerinin ayrı ayrı kullanılarak aynı sürelerde (1 saat) ve -0,02 V'ta depozit edilmesiyle elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir (Şekil 4.14). Fotoğraflar incelendiğinde Bi_2Te_3 ve $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ yapılarının birbirinden farklı olduğu anlaşılmaktadır. 1 saatlik depozisyon süresi için kaydedilen örgü şeklindeki Bi_2Te_3 'e göre

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 'nin ortalama boyutu $0,5 \mu\text{m}$ olan düzgün tanecikli kristallerden meydana geldiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.14. $2,5 \text{ mM Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mM TeO}_2$ ve $2,5 \text{ mM Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{ mM TeO}_2 + 0,3 \text{ mM SeO}_2$ ihtiva eden çözeltilerden $-0,02 \text{ V}$ 'ta yapılan 1'er saatlik depozisyon sonunda edilen Bi_2Te_3 (a) ve $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (b) ince filmlerinin SEM görüntüleri.

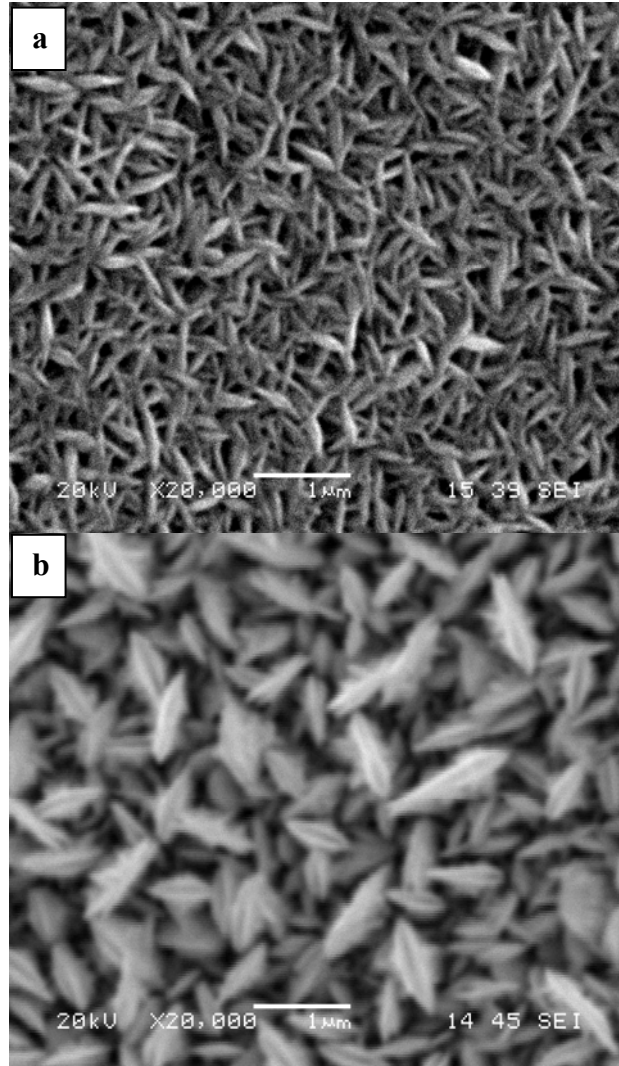
Eşit hacimdeki $2,5 \text{ mM Bi}$, 2 mM Te ve $0,3 \text{ mM Se}$ içeren çözeltilerden farklı sürelerde $-0,02 \text{ V}$ 'ta $\text{Au}(111)$ üzerinde depozit edilen filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 4.15'de 1, 2 ve 3 saat süreyle elektrodepozisyonu yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. 1 saatlik depozisyon süresi için kaydedilen şekil 4.15.a'daki SEM görüntüsünde ortalama boyutu $0,5 \mu\text{m}$ olan yumrular içinde düzgün tanecikli kristallerden meydana gelen nano levhalardan oluşmuş yapılar gözlenmektedir. Tek yönlü büyüme sonucunda birbirinden bağımsız levhalar oluşmuştur. Bu levhaların 100 nm 'den ince olduğu Şekil 4.15.a'da rahatlıkla görülebilmektedir. Depozisyon süresi 2 saate yükseltildiği zaman tanecikli kristaller daha büyük hale gelmektedir ve şekil 4.15.b'de görüldüğü gibi kristal yüzeyleri dikene benzer nanoyapılar ile kaplanmaktadır.



Şekil 4.15. Eşit hacimde karıştırılan 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 sisteminden farklı deposizyon sürelerinde -0,02 V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 2 saat ve (c) 3 saat

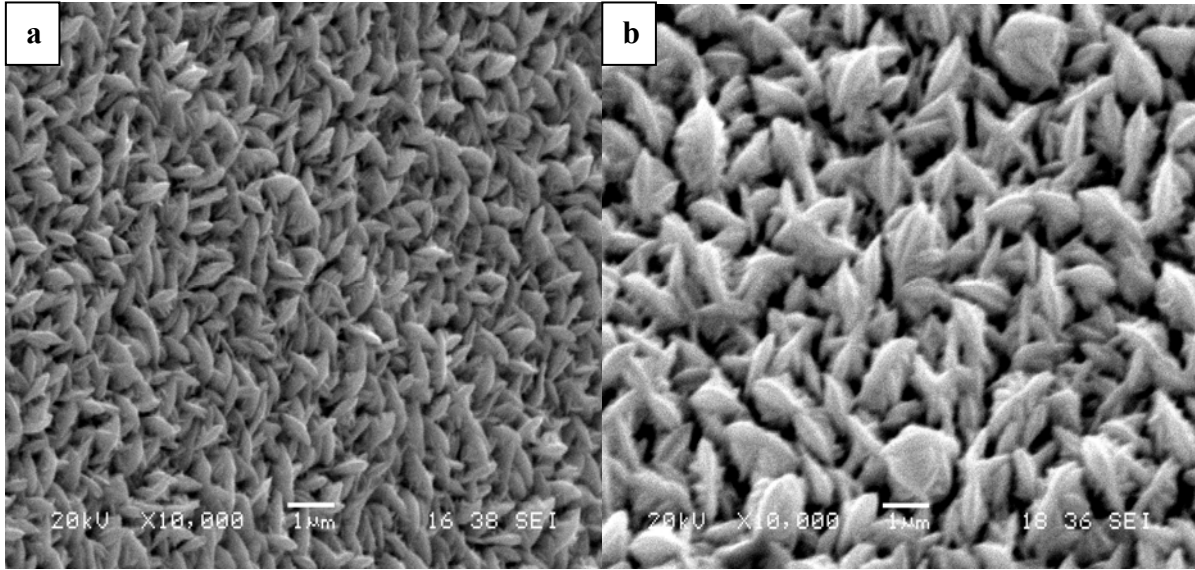
Depozisyon süresinin arttırılmasıyla bu kristaller Şekil 4.15.c’de görüldüğü gibi şeftali çekirdeğine benzer kristallere dönüşmektedir (Bu 2007). Depozisyon süresinin 3 saate çıkması ile nano levhalar aglomera olma eğilimi göstermiş ve ortalama 1 μm ’lik öbekler (tanecikler) halinde bir araya gelerek şekildeki yapıyı oluşturmuştur. Şekil 4.15.b ve c’deki filmler üç boyutlu büyüme karakteristikleri göstermektedir. Bu durum Bi’un upd ve opd potansiyelleri arasındaki potansiyel farkının az olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bizmutun 3 boyutlu çekirdeklenmesinden dolayı bazı yeni Bi_2Te_3 ya da Bi_2Se_3 kristal çekirdeği baskın olarak büyüyecektir. Netice olarak, bu sonuçlar elektrodepozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ filmlerine ait morfolojilerin kuvvetli bir şekilde depozisyon süresinden etkilendiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalara göre en uygun ortamdaki şartlardaki konsantrasyonlarının yanı sıra farklı konsantrasyonda çalışmalarda yapılmıştır. Buna göre eşit hacimdeki 3,5 mM Bi, 2,5 mM Te ve 0,8 mM Se çözeltilerinin karışımından oluşan depozisyon çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde ve -0,02 V’ta hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 4.16’da 1 ve 2 saat süreyle elektrodepozisyonu yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.16’da verilen görüntülere göre depozisyon süresinin arttırılmasıyla bu kristaller cubuksu yapıdan şeftali çekirdeğine benzer kristallere dönüşmektedir. Depozisyon süresinin 2 saate çıkması ile nano levhalar aglomera olma eğilimi göstermiş ve ortalama 0,5 μm civarında oluşan filmler bir araya gelerek şekildeki yapıyı oluşturmuştur. 2 saat sonunda elde edilen filmin stokiyometrisi $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$ şeklinde olmaktadır. Bu durum upd şartları altında filmin kompozisyonuna Bi ve Te konsantrasyonlarının etki etmediğini buna karşın değiştirilen Se konsantrasyonunun filmdeki Se miktarını değiştirdiğini göstermektedir.



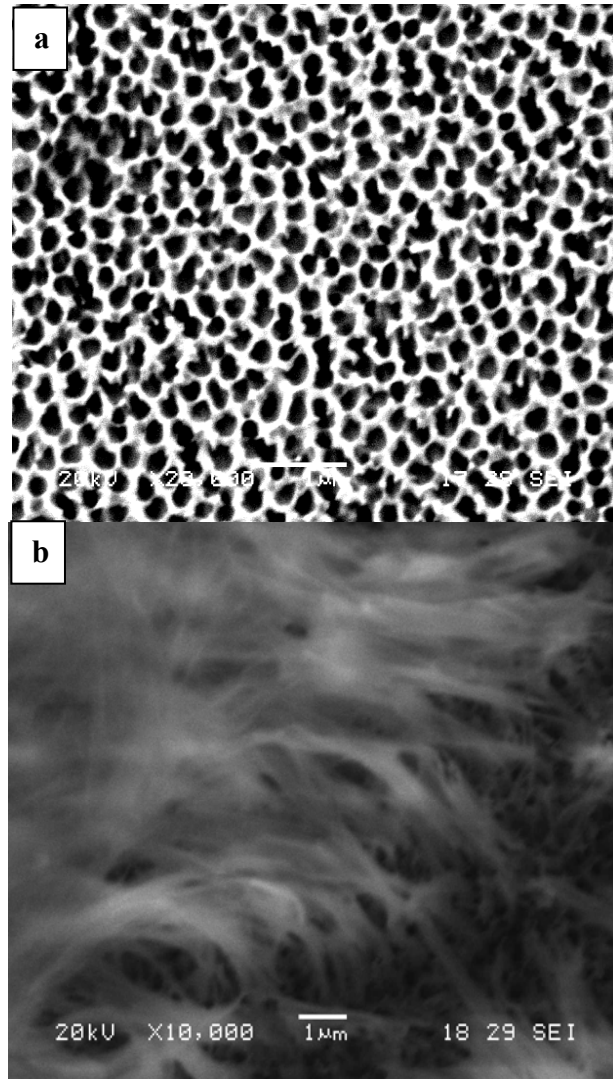
Şekil 4.16. Eşit hacimde karıştırılan 3,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2,5 mM TeO_2 ve 0,8 mM SeO_2 sisteminden farklı depozisyon sürelerinde ve $-0,02$ V'ta depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin SEM görüntüleri; (a) 1 saat ve (b) 2 saat

Eşit hacimdeki 2,5 mM Bi, 2,0 mM Te ve 0,3 mM Se çözeltilerinin karışımından oluşan çözeltinin farklı sürelerde $-0,05$ V'ta depozisyonu sonucu elde edilen yapıların SEM fotoğrafları şekil 4.17'de verilmektedir. 2 saatlik depozisyon sonunda elde edilen yapının stokiyometrisi $\text{Bi}_{1,85}\text{Te}_{2,95}\text{Se}_{0,2}$ şeklinde olduğu EDS analizi ile tespit edilmiştir. Başka bir deyişle söz konusu yapı upd yerine opd potansiyelinde ($-0,05$ V) elde edildiği için filmin stokiyometrisi kontrol edilememiştir. Ayrıca görüldüğü gibi söz konusu filmlerin morfolojileri de upd bölgesinde elde edilen yapılardan farklıdır.



Şekil 4.17. -0,05 V'ta (a)1 ve (b) 2 saatlik deposizyon sürelerinde 2,5 mM Bi, 2 mM Te ve 0,3 mM Se içeren çözeltilerden elektrodepozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin SEM görüntüleri

Bu çalışmada, Au(111) substratı üzerinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ 'ün ince filmlerinin potansiye altı kodepozisyonu gerçekleştirilmesinin yanı sıra, altın kaplı anodik alümina membran (AAM) üzerinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ nanotellerin elektrodepozisyonu da gerçekleştirildi. Belirtilen potansiyelde (-0,02 V) Au/AAM substratı üzerinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ nanotellerin kodepozisyonu potansiyel kontrollü elektroliz ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18'de Au/AAM substratın boş hali ve kaplı membranın 0,1 M NaOH çözeltisinde 5 dakika kalarak büyük kısmının çözüldükten sonra kısmen ortaya çıkan nanotellerin SEM fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 4.18. a) Boş membranın SEM görüntüsü. b) 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 içeren çözültiden $-0,02$ V'ta 10 saat süresince yapılan depozisyon sonrası elde edilen dolu membranın kısmen çözünmesiyle elde edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ nanotellerinin SEM görüntüsü.

Sonuç olarak, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ince filmleri Bi(III), Te(IV) ve Se(IV) içeren bir çözültiden Bi, Te ve Se'un upd potansiyellerine uygun tek bir potansiyelde Au(111) üzerinde başarıyla elektrodepozit edilmiştir. SEM çalışmaları substrat yüzeylerinin ortalama $0,5$ μm boyutlu granüler kristaller ile kaplı olduğunu ve depozisyon süresinin artmasıyla birlikte filmlerin üç boyutlu yapıda büyüme gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca alınan SEM görüntülerine göre AAM üzerinde 100 nm'nin altındaki çaplarda ve ortalama 10 μm uzunluğunda $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ nanotelleri elde edilmiştir.

4.2. CdS Nanotellerinin Sentezi için Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları ve Nanotellerin Karakterizasyonu

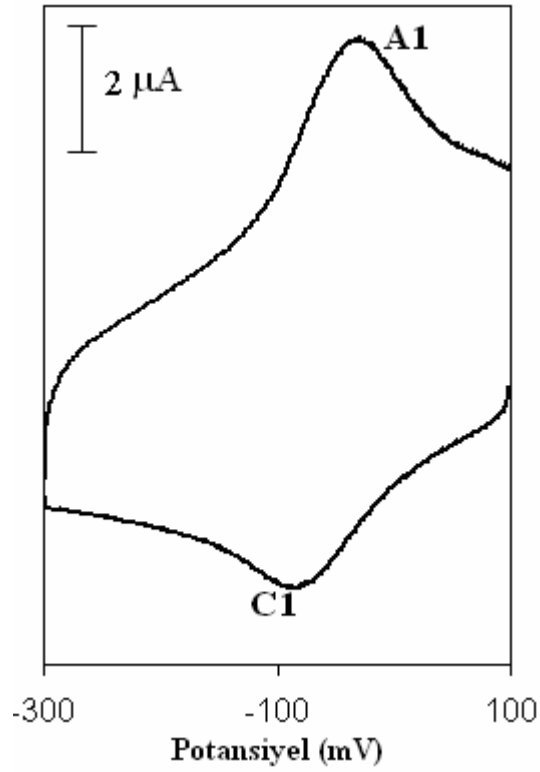
Au(111) elektrotu üzerinde farklı konsantrasyonlardaki Cd ve S'ün elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Upd ve opd bölgelerindeki dönüşümlü voltamogramlar kısım 2.3.1'de anlatıldığı şekilde alınarak her bir elementin upd potansiyeline ait uygun kodepozisyon bölgesi belirlendi.

Cd ve S aynı anda elektrot yüzeyine depozit edildiği zaman CdS'den ibaret bir yapı oluşacağı öngörülmektedir. CdS nanotellerin depozisyonu alınan dönüşümlü voltamogramlardan yararlanılarak kodepozisyon potansiyeli belirlendi. Buna göre potansiyel her bir elementin upd bölgesine uygun -0,50 V'ta sabit tutularak nanotellerin Au/AAM substratı üzerinde depozisyonu gerçekleştirildi. Elde edilen ince filmlerinin karakterizasyonu EDS, XRD, SEM, TEM ve UV-Vis spektroskopisi ile yapıldı.

4.2.1. Kadmiyumun elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

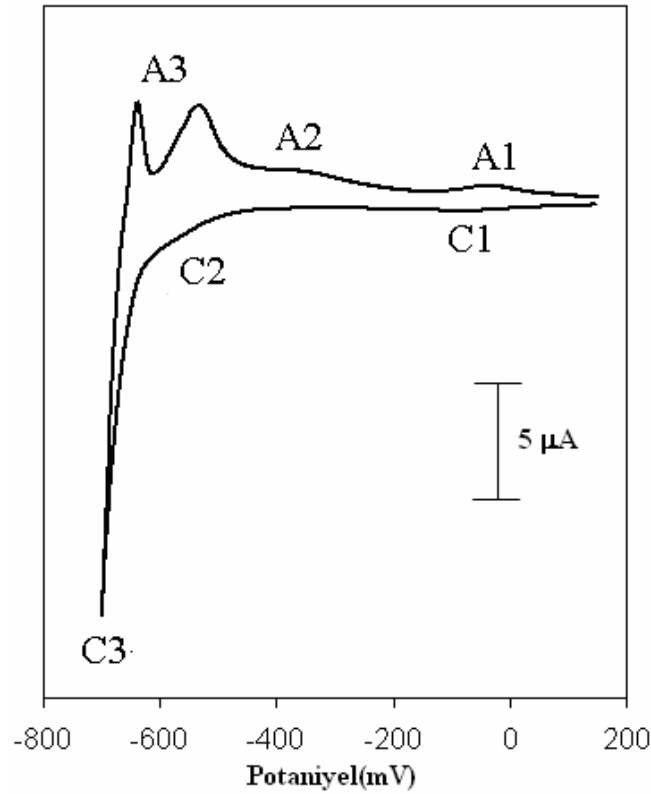
Hazırlanan Au(111) elektrotu üzerinde kadmiyumun elektrokimyasal özellikleri incelendi. Bu amaçla belli konsantrasyonlarda 10 mM CdSO₄ ve 0,1 M KCl içeren çözeltiler hazırlandı. Elektrokimyasal işlemler öncesinde bütün çözeltilerden yaklaşık 20 dakika süresince N₂ gazı geçirildi. Hazırlanan 10 mM kadmiyum çözeltisinin elektrokimyasal özellikleri Şekil 4.19'daki voltamogramda gösterilmektedir.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, 10 mM CdSO₄ ve 0,1 M KCl içeren çözeltinin Au(111) substratı üzerinde ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elektrot potansiyeli 100 mV ile -300 mV arasında tarandığında kadmiyumun -100 mV civarındaki C1 piki (upd depozisyonu) ve -80 mV civarında ise A1 (upd sıyrılma) piki oluşmaktadır (Demir 1996).



Şekil 4.19. 10 mM CdSO₄ ve 0,1 M KCl içeren çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

Söz konusu dönüşümlü voltamogram daha negatif potansiyellerde alındığı zaman Şekil 4.20’de görüldüğü gibi -500 mV civarında kadmiyumun alaşım depozisyon (omuz şeklinde) ve sonrasında -700 mV civarında ise yığın yani 3 boyutlu depozisyon (opd) pikleri görülmektedir. Bilindiği üzere upd bölgesinde gerçekleşen alaşım depozisyonu tam anlamıyla upd özellikleri göstermediğinden (Stickney 1999) şekil 4.19 ve şekil 4.20’deki voltamograma bakılarak kadmiyumun -100 mV ile -500 mV arasında tek atomik tabaka depozisyonunun (upd) gerçekleşebileceğini söyleyebiliriz.

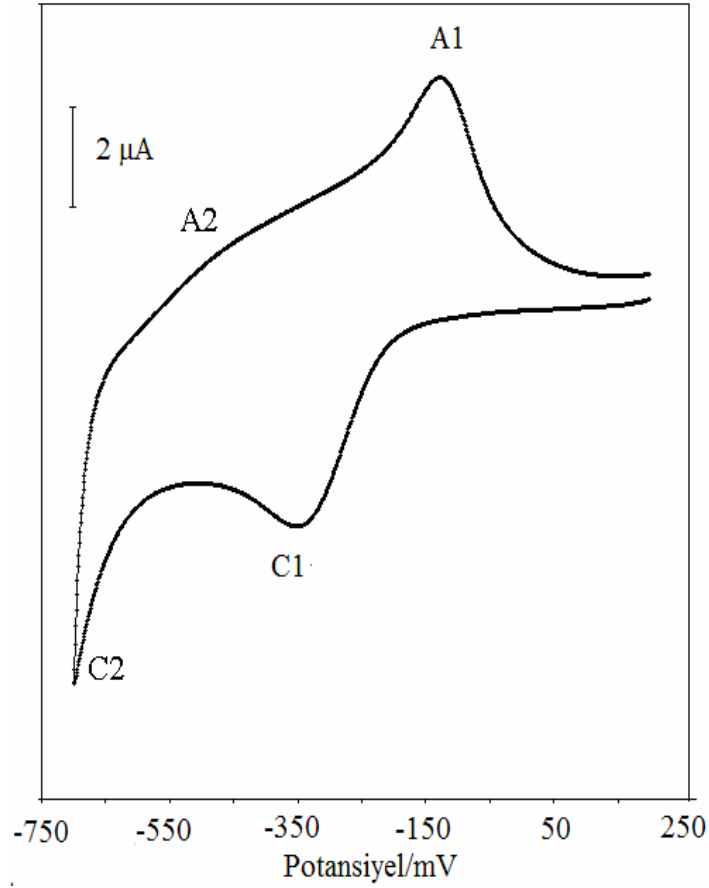


Şekil 4.20. 10 mM CdSO₄ ve 0,1 M KCl içeren çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

CdS elektrodepozisyonunu tek bir çözeltiden sağlayabilmek için Cd²⁺ ve S²⁻'nin bir arada bulunması gerekmektedir. Söz konusu türlerin bir arada kimyasal olarak etkileşmemeleri için ise EDTA kullanıldı. EDTA bir metal kompleksleştiricisidir ve EDTA'lı Cd²⁺ çözeltisinin (CdEDTA²⁻) elektrokimyasal davranışının değişebileceği beklenir. Bu maksatla pH'ı 4 olan ve 0,1 M EDTA ve 10 mM CdSO₄ içeren çözeltinin Şekil 4.21'de verilen dönüşümlü voltamogramı alındı.

Şekil 4.21'de görüldüğü gibi kadmiyumun upd deposizyon piki -350 mV civarlarında gerçekleşmektedir. Şekil 4.19 ile kıyaslandığında upd deposizyon piki hemen hemen 250 mV kadar negatif değerlere kaymıştır. CdEDTA²⁻ çözeltisinin C1 pikinin kaymasının nedeni açıktır. Şöyle ki Cd²⁺'nin indirgenmesi, CdEDTA²⁻'nin indirgenmesine göre daha az enerji ya da potansiyel gerektirir. Diğer bir deyişle bu durum, Cd²⁺ ile EDTA²⁻'nin bağ yaptığını açıkça göstermektedir (Sasagawa 2003). Öte yandan alaşım pikinin de (C2) benzer şekilde negatif

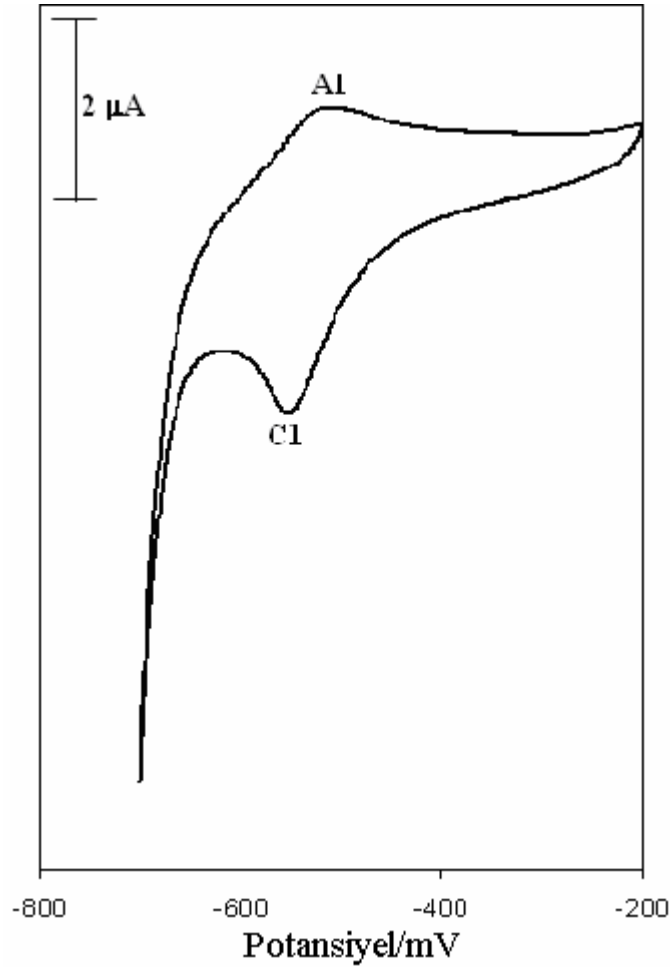
potansiyellere kaydığı gör÷lmektedir. Sonuç itibariyle CdEDTA²⁻ çözeltilisinin dönüşümlü voltamogramına göre -350 mV ile -600 mV arasında pH'ı 4,0 olan ve EDTA içeren kadmiyumun upd deposizyonunun gerçekleşebileceğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.21. 0,1 M EDTA ve 10 mM CdSO₄ içeren çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

4.2.2. Sülfürün elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

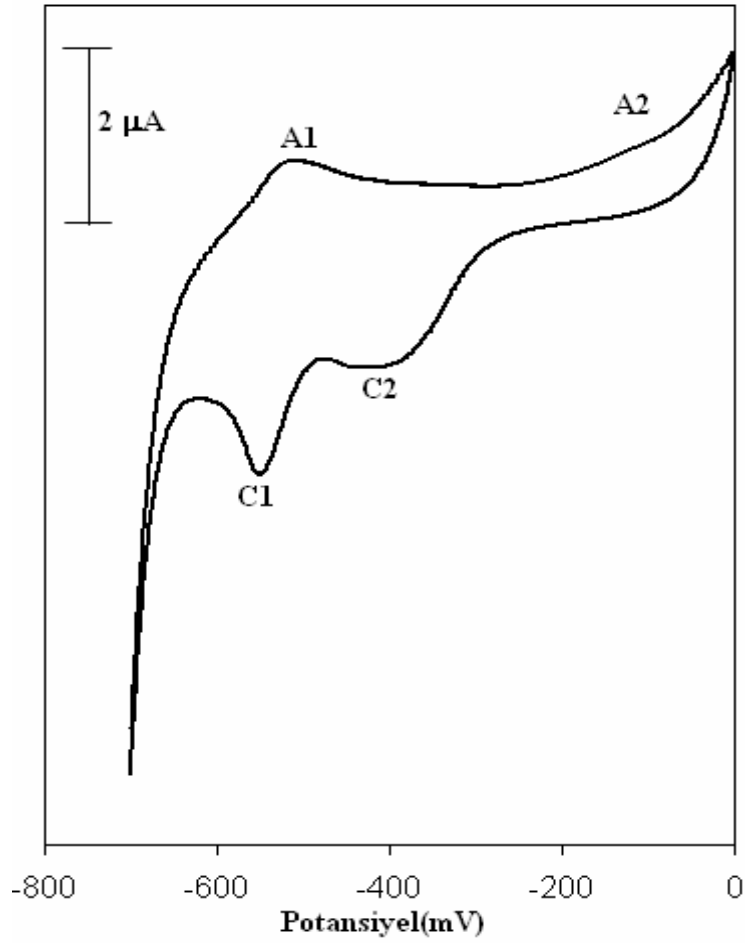
Hazırlanan Au(111) elektrotu üzerinde sülfürün elektrokimyasal özellikleri incelendi. Bu amaçla pH'ı 4,0 olan 0,1 M EDTA and 2 mM Na₂S içeren bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan 2 mM sülfür çözeltisinin elektrokimyasal özellikleri şekil 4.22' deki voltamogramda gösterilmektedir.



Şekil 4.22. 2 mM Na₂S.9H₂O içeren pH'ı 4 olan çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

Şekildeki dönüşümlü voltamogram -200 mV ile -700 mV aralığında alınmış olup, sülfürün potansiyel altı depozisyon (upd) bölgesine ait bir redüksiyon ve bir oksidasyon pikini içermektedir. Voltamogramdaki katodik upd piki (C1) yaklaşık -545 mV'da ve eşleniği olan oksidasyon piki (A1) ise -515 mV civarındadır. Sülfürün upd potansiyel davranışları literatürdeki sulu çözeltiler için kaydedildiği gibi aynı özellikleri göstermektedir (Alanyalıoğlu 2001, Öznülür 2006, Şişman 2007). Sonuç itibarıyla EDTA'lı sülfür çözeltisinin elektrokimyasal davranışlarının hemen hemen hiç değişmediği görülmüştür (Öznülür 2005).

Söz konusu dönüşümlü voltamogram daha pozitif potansiyellerde alındığı zaman şekil 4.23'de sülfürün yığın yani 3 boyutlu depozisyonunun (opd) meydana geldiği görülmektedir. Buna göre -100 mV civarında sülfürün opd depozisyon (A2) ve -400 mV civarında ise opd sıyrılma pikleri (C2) oluşur.



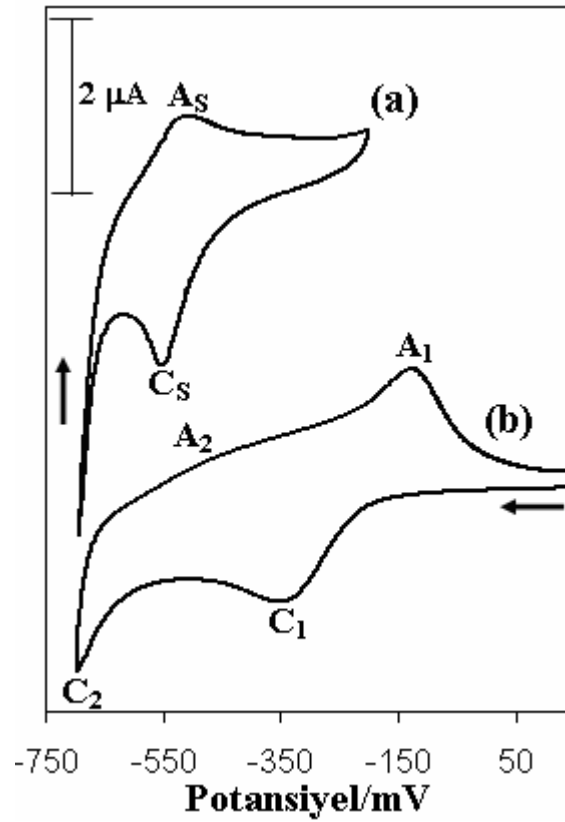
Şekil 4.23. 2 mM $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren pH'ı 4 olan çözeltinin Au(111) üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.22 ve şekil 4.23'teki voltamogramlar karşılaştırıldığında sülfürün upd potansiyel aralığının yaklaşık olarak -515 mV ile -200 mV arasında olduğu açıkça görülmektedir.

4.2.3. CdS sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Cd ve S çözeltilerinin Au(111) üzerinde alınmış olan dönüşümlü voltamogramları aynı eksen üzerinde çakıştırılarak ko-depozisyon bölgesi belirlendi. Bu amaçla CdEDTA^{2-} çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı ile Na_2S çözeltisinin upd bölgesine ait dönüşümlü voltamogramı karşılaştırıldığında her iki türün upd bölgelerinin örtüştüğü alan ortaya

çıkmaktadır. Buna göre CdS'ün potansiyel altı depozisyonunun (upd) -350 mV ile -510 mV arasındaki potansiyelerde (kodepozisyon bölgesi) olabileceğini söyleyebiliriz.

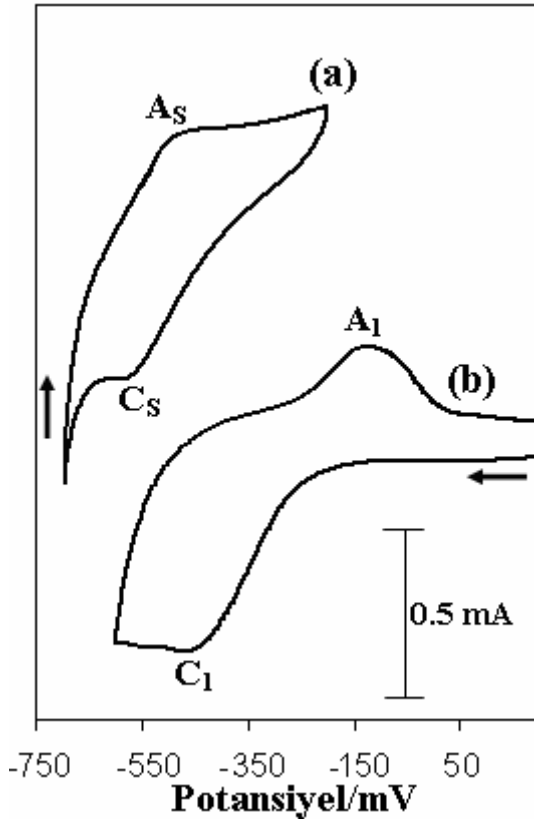


Şekil 4.24. pH'ı 4 olan ve 0,1 M EDTA içeren 2 mM Na₂S (a) ve 10 mM CdSO₄ (b) çözeltileri içerisindeki Au(111) elektrotları üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

Çalışma elektrotunun potansiyeli kodepozisyon bölgesinde, Cd²⁺ indirgeyici upd piki ve S²⁻ yükseltgeyici upd piki arasında sabit bir potansiyelde tutulursa, kadmiyum ve sülfür elektrot yüzeyinde potansiyel altı depozit (upd) olabilecektir. Upd bölgesinde depozit edilen Cd ve S atomları, CdS bileşimini verecektir. Kodepozisyon bölgesindeki potansiyel değerleri kadmiyum ve sülfürün bulk (yığın) depozisyonu yeterli olmadığı için, depozisyonda Cd üzerinde Cd²⁺ ve S üzerinde S²⁻ meydana gelmeyecektir. Bu yüzden oluşacak olan CdS stokiometrik olacaktır.

Şekil 4.25'te bir tarafı altın ile iletken hale getirilmiş ve üzerinde elektrokimyasal olarak -500 mV'ta 5 dakikalığına CdS depozit edilen bir elektrotun (Au/AAM/CdS) S²⁻ ve CdEDTA²⁻ çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışları verilmektedir. Söz konusu modifiye elektrot üzerinde S²⁻'nin hem anodik hem de katodik pik potansiyellerinin üzerinde herhangi bir şey depozit (modifiye) olmayan Au(111) elektrota göre nerdeyse hiç değişmediğini söyleyebiliriz. Öte yandan modifiye olmayan Au(111) elektrota göre Au/AAM/CdS üzerinde

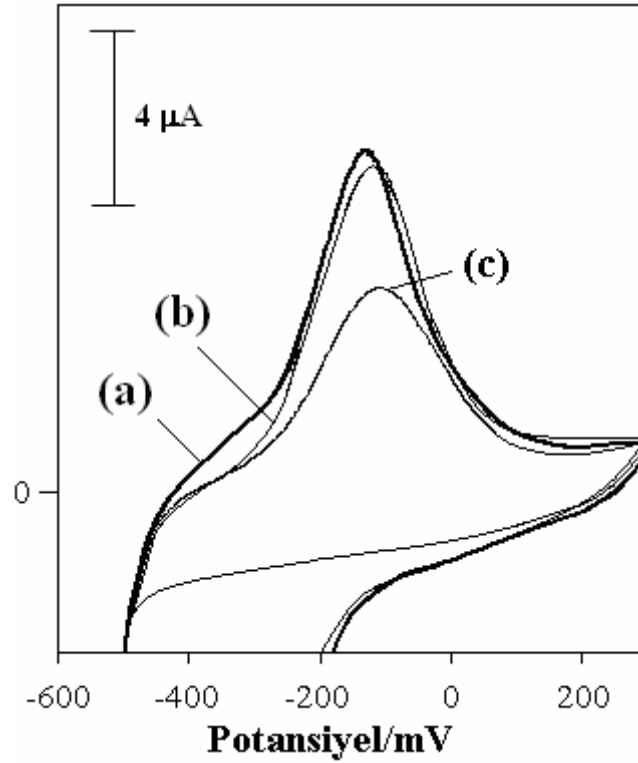
CdEDTA²⁻ 'nin indirgenme potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Ancak elde edilen voltamogramlar CdS nanotellerinin depozit edilebileceğı potansiyel aralıklarının daralmakla birlikte hala mevcut olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.25. pH'ı 4 olan ve 0,1 M EDTA içeren 2 mM Na₂S (a) ve 10 mM CdSO₄ (b) çözeltileri içerisindeki Au/AAM/CdS elektrotları üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Açık devre şartları altında potansiyel altı depozit edilen Cd tabakasının kararlılığı ise söz konusu prosesin geçerliliğı bakımından önemlidir. Bu maksatla önce pH'ı 4 olan ve 0,1 M EDTA içeren 10 mM CdSO₄ çözeltisi içerisinde Au(111) elektrodunun dönüşümlü voltamogramı alındı (şekil 4.26.a). Daha sonra aynı çözelti içerisinde -500 mV'ta 1 dakika süresince Cd depozit edilen Au(111) elektrodu aynı çözelti içerisinde açık devre şartları altında bekletildi. Akabinde aynı çözelti içerisinde dönüşümlü voltamogramı alındığında şekil 4.26.a'ya göre elde edilen sıyırılma pikinin hafifçe azaldığı görüldü (şekil 4.26.b). Bu durum upd şartları altında Au(111) üzerine depozit olan Cd'nin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Depozit sonrası yapılan işlem bu sefer sadece pH 4,0 tamponu içeren (CdSO₄ içermeyen) bir ortamda yapıldığında ise anodik pikte bir miktar daha azalma görüldü (şekil

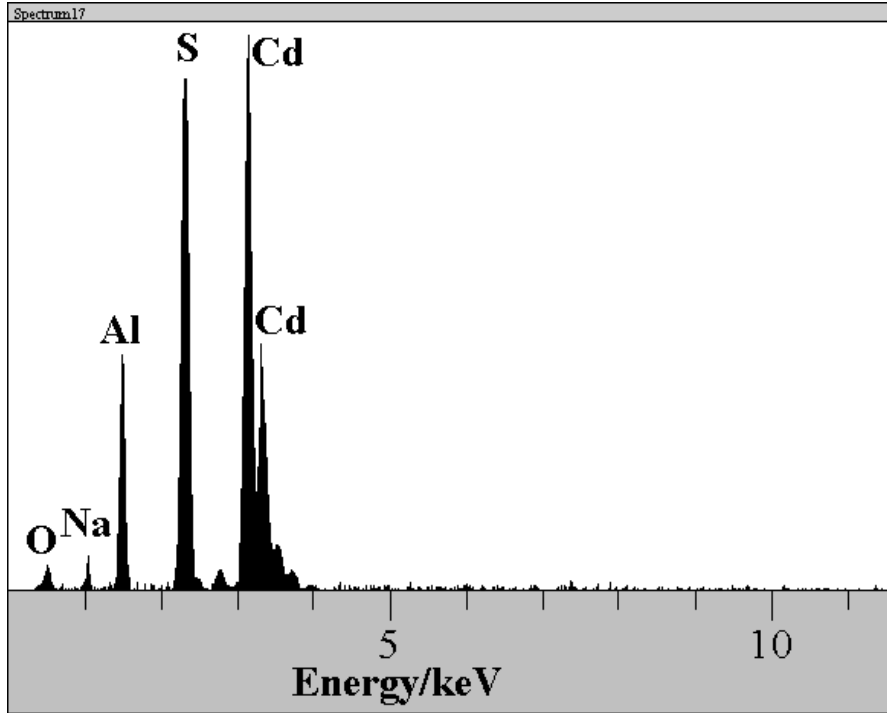
4.26.c). Ancak görüldüğü gibi alınan dönüşümlü voltamogramlar açık devre şartları altında depozit olan Cd'nin önemli bir kısmının hala elektrot yüzeyinde kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.26. a) pH'ı 4 olan 0,1 M EDTA ve 10 mM CdSO₄ içeren çözelti içerisindeki Au(111) elektrotu üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram. b) Cd-Au(111) elektrotunun aynı çözelti içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. c) Cd-Au(111) elektrotunun asetat/asetik asit tampon çözeltisi (pH 4,0) içerisindeki dönüşümlü voltamogramı.

4.2.4. CdS nanotellerinin kimyasal kompozisyonu ve kristal yapısı

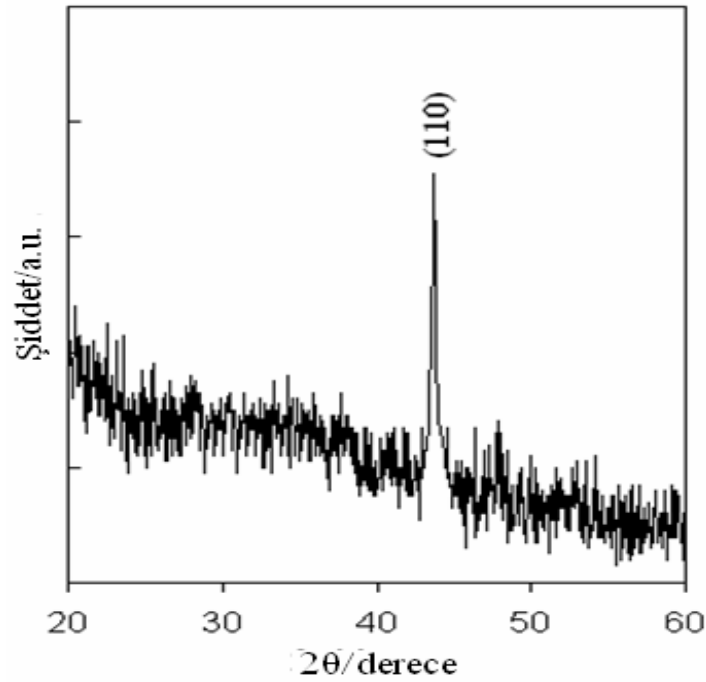
Elde edilen nanotellerin kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla öncelikle EDS analizi yapıldı. Şekil 4.27'de, Au/AAM üzerinde 6 saat süreyle pH'ı 4,0 olan ve 10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S içeren çözeltiden -0,5 V'ta elde edilen CdS nanotellerinin EDS spektrumu verilmektedir.



Şekil 4.27. pH'ı 4 olan ve 10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S içeren çözeltilerden 6 saat süreyle -0,50 V'ta depozit edilen CdS nanotellerinin EDS spektrumu

Şekil 4.27'de görüldüğü gibi O, Na, Al, S ve Cd'dan oluşan beş tane pik bulunmaktadır. Oksijen ve sodyum atomlarından oluşan piklerin sinyali zayıftır. Ancak alüminyum, sülfür ve kadminyum atomlarından oluşan pikler kuvvetlidir. Spektrumdaki alüminyum piki alimünadan kaynaklanmaktadır. EDS analizi neticesinde elde edilen nanotellerin atomik kompozisyonunun % 48,9 Cd ve % 51,1 S olduğu bulundu. AAM'de elektrodepozit edilen CdS nanotellerinin farklı bölgelerinden alınan EDS verileri de benzer sonuçlar içermektedir.

10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S çözeltilisinden pH 4'de -0,5 V'ta AAM üzerinde elektrodepozit edilen CdS nanotellerinin XRD spektrumu Şekil 4.28'de gösterilmektedir.



Şekil 4.28. 6 saat süreyle -0,50 V'ta amorf AAM substratı üzerinde büyütülen CdS nanotellerinin XRD spektrumu

Şekil 4.28'de bir adet kırınım piki görülmektedir. $2\theta = 43,7$ 'deki (110) piki, tek faz oluşumunu gösteren saf hekzagonal CdS kristal yapısına (JCPDS, 41-1049) tekabül etmektedir. Ayrıca bu pik, CdS nanotellerinin (110) düzlemi boyunca tercihli yönelime sahip olduklarını göstermektedir. Öte yandan elementel Cd ve S piklerinin de olmayışı ürünün saflığını göstermektedir.

CdS nanotellerinin oluşumunda Cd^{2+} , EDTA ve S^{2-} arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi olabilir (Yang 2003, Li 2005):



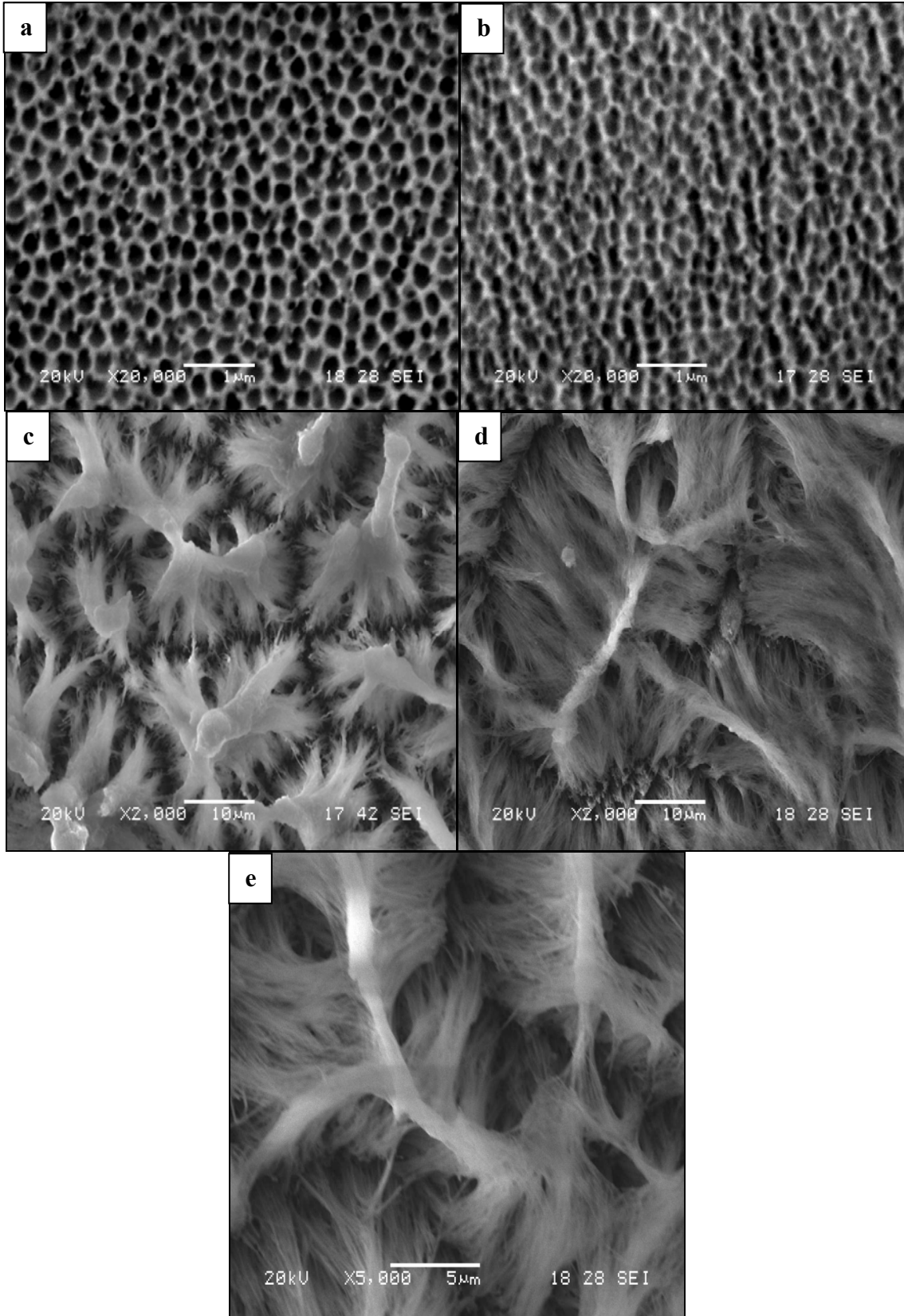
Kısaca AAM kalıbındaki nanotellerin büyümesi iletken altın yüzeyinde CdS bileşiğinin oluşumu ve bu oluşumun por boyunca gerçekleşmesiyle olmaktadır.

4.2.5. CdS nanotellerinin morfolojisi

Eşit hacimde pH 4'deki 10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S çözeltilerinin karışımından oluşan depozisyon çözeltisi kullanılarak aynı sürelerde (6 saat) ve -0,50 V'ta hazırlanan nanotellerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir.

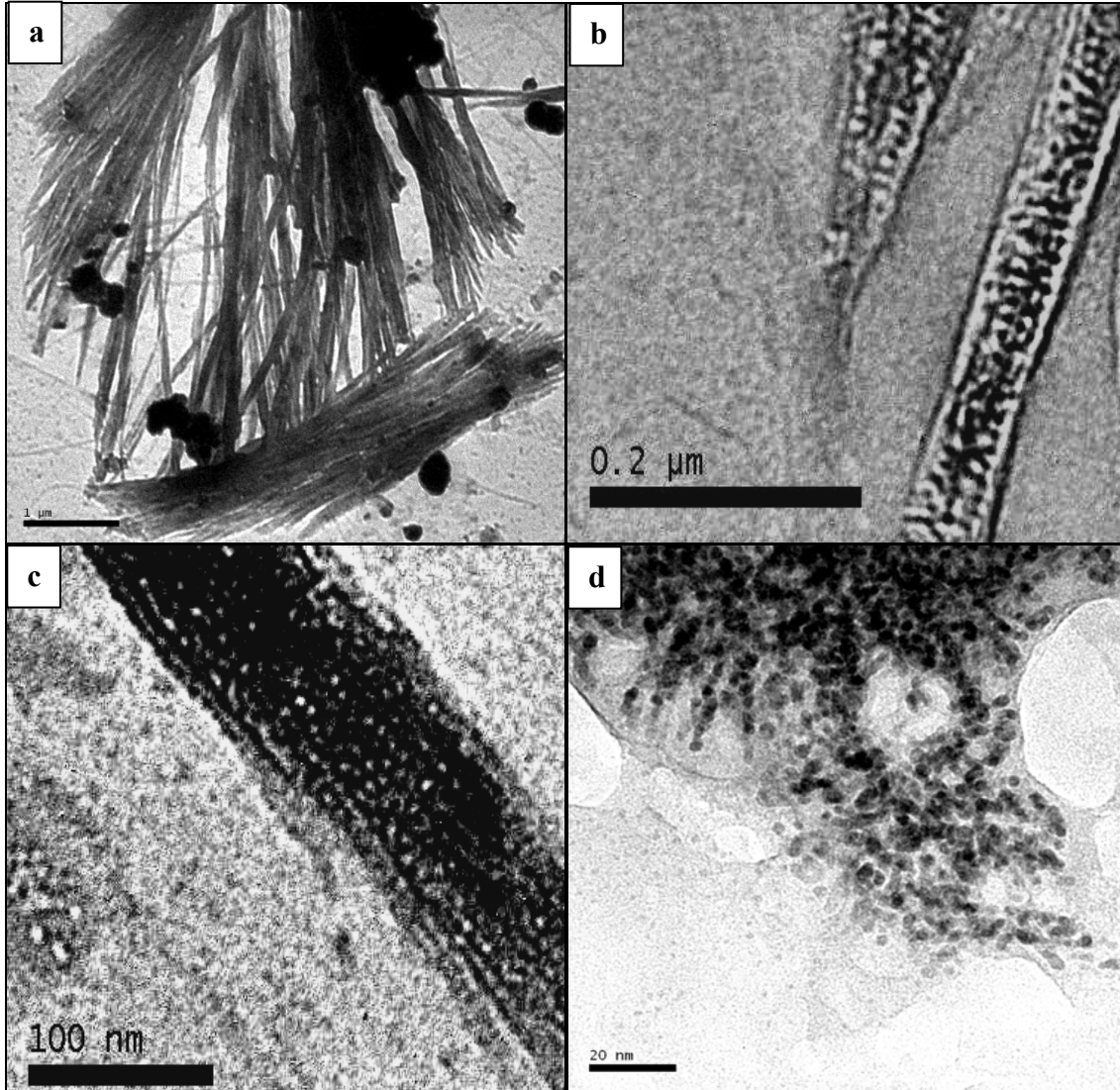
Belirtilen potansiyelde (-0,50 V) Au/AAM substratı üzerinde CdS nanotellerinin kodepozisyonu potansiyel kontrollü elektroliz ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29'da boş Au/AAM substratının üstten alınan SEM görüntüsü (a), Au/AAM substratının kaplanmış üstten alınan SEM görüntüsü (b) ve Au/AAM/CdS yapısının 0,1 M NaOH çözeltisinde sırasıyla 10 (c) ve 15 (d, e) dakika tutularak membranın bir kısmının çözünmesi sağlandıktan sonraki SEM görüntüleri verilmektedir.

Şekil 4.29'da görüldüğü gibi CdS nanotelleri 0,1 M NaOH ile muamele edildiğinde (Routkevitch 1996) alüminanın bir kısmı çözüneceğinden porlarda oluşan nanotellerin üç boyutlu halleri ortaya çıkmaktadır. Söz konusu muamele süreye bağlı olarak farklı etki göstermektedir. Söz konusu süre uzatıldıkça çözünen alümina miktarı artar ve neticede nanotellerin boyu daha uzun hale gelir. İşlem alüminanın tamamen çözülmesi için uzatıldığında ise nanoteller çözelti içerisine (askıda) geçerler.



Şekil 4.29. pH'ı 4,0 olan 10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S içeren çözeltilerden 6 saat süresince -0,50 V'ta depozit edilen CdS nanotellerin SEM görüntüleri: Au/AAM (a), Au/AAM/CdS (b), Au/AAM/CdS yapısının 0,1 M NaOH'te 10 (c) ve 15 dakika (d, e) kısmen çözüldükten sonraki hali.

CdS kaplı membranlar 1 M NaOH içerisinde tamamen çözülüp nanoteller çözeltiye geçtiğinde ise alınan TEM görüntülerine göre daha net inceleme sağlanmıştır (şekil 4.30). Görüldüğü gibi ortalama 7 μm uzunluğundaki nanotellerin çapı 90 nm civarındadır. Ayrıca nanotellerin boyutları 4–6 nm arasında değişen nanopartiküllerden oluştukları açıkça görülmektedir (şekil 4.30. d).



Şekil 4.30. pH'ı 4 olan 10 mM CdSO₄, 0,1 M EDTA ve 2 mM Na₂S sisteminden 6 saat süresince -0,50 V'ta AAM üzerine depozit edilen CdS nanotellerinin tamamen çözüldükten sonraki TEM görüntüleri

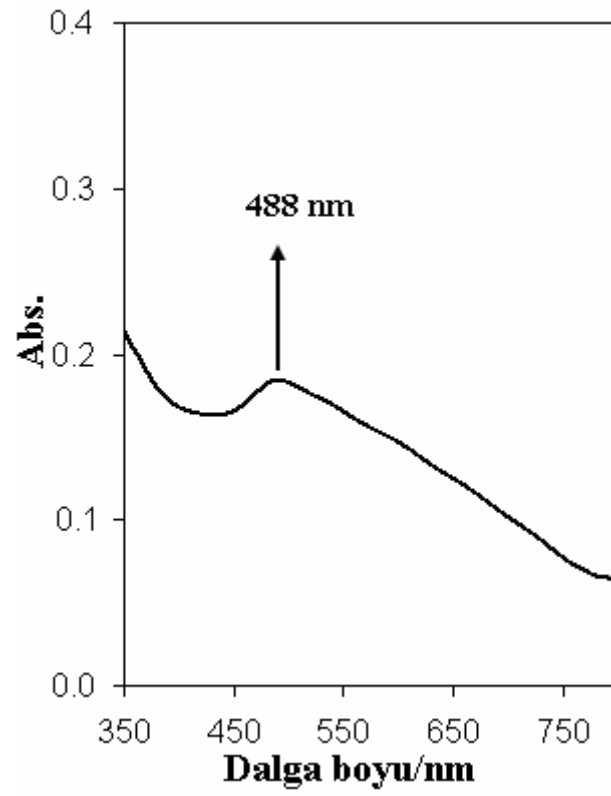
Sonuç olarak, CdS nanotelleri Cd²⁺, EDTA ve S²⁻ içeren zayıf asidik (pH:4,0) bir çözeltiden Cd ve S'ün upd potansiyellerine uygun bir potansiyelde Au/AAM üzerinde elektrodepozit edilmiştir. SEM ve TEM çalışmaları, Au/AAM substratında büyütülen

nanotellerin NaOH ile çözüldükten sonra çaplarının 90 nm civarında olduğu aşikârdır. İnce film sentezinden sonra potansiyel altı kodepozisyon metoduyla ilk kez CdS nanotellerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş oldu.

4.2.6. CdS nanotellerinin optik özellikleri

Sentezlenen bileşik yarıiletken CdS nano yapılarının optik özelliklerini tespit etmek için UV-Vis bölge spektroskopisinden faydalanılmıştır. Bunun için NaOH çözeltisi ile tamamen çözelti fazına alınan CdS nanotel çözeltilerinin UV-Vis absorpsiyonu 350–800 nm aralığında alındı (Şekil 4.31).

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi CdS nanotellerini içeren çözelti 488 nm’de absorpsiyon vermektedir. Söz konusu CdS nanotellerinin absorpsiyon dalga boyu değeri, yığın (bulk) CdS kristal yapısının sahip olduğu absorpsiyon dalga boyu (~515 nm) ile kıyaslandığında, açıkça maviye kayma olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere CdS’nin Bohr yarıçapı 5–6 nm’dir (Wang 1991). Yani söz konusu boyutlara (ya da daha küçük) sahip CdS daha yüksek enerjilere sahip (ya da daha düşük dalga boylarındaki) ışınları absorplarlar. TEM görüntülerinde görüldüğü gibi elde edilen nanoteller 4–6 nm civarındaki nanopartiküllerden oluşmaktadırlar. Bunun neticesinde de elde edilen CdS nanotellerinin kuantum alan etkisi gösterdiği yani spektrumda yüksek enerjili bölgelerde absorpsiyon yaptığı görülmüştür (Mo 2008). Nitekim literatürde solvotermal yollarla elde edilen CdS nanotellerinin de benzer maviye kayma gösterdiği tespit edilmiştir (Gai 2008).



Şekil 4.31. CdS nanotellerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu TÜBİTAK projesi kapsamındaki çalışmada, yeni bir elektrokimyasal metotla Au(111) üzerinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin ve altın kaplı anodik alümina membran (Au/AAM) substratı üzerinde CdS nanotellerinin sentezi ve ilgili materyallerin karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Yapılan çalışmalar çerçevesinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ yarıiletken ince filmlerinin en iyi termoelektrik performans sağladığı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ kompozisyonunun sentezi gerçekleştirildi. Söz konusu kompozisyon termoelektrik materyallerde en çok istenilen kompozisyonlardan biridir. Projenin ikinci aşamasında başka bir yarıiletken materyal olan CdS'ün elektrokimyasal olarak nanotel haline getirilmesi üzerine çalışıldı. 0,1 M HNO_3 , 2,5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 içeren asidik çözelti (pH = 1) kullanılarak Bi, Te ve Se'un upd potansiyellerine uygun bir potansiyelde Au(111) üzerinde gerçekleştirilen elektrodepozisyon ile $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ kompozisyonu elde edildi. Öte yandan pH'ı 4,0 olan ve 10 mM CdSO_4 , 0,1 M EDTA ve 2 mM Na_2S ihtiva eden çözüldüden Cd ve S'ün upd bölgelerine uygun bir potansiyelde Au/AAM porları içerisinde elektrodepozisyon yoluyla CdS nanotelleri sentezlendi.

Ortak depozisyon (kodepozisyon) potansiyeli belirlemek amacıyla öncelikle Bi, Te, Se, Cd ve S çözüldülerinin tek tek dönüşümlü voltamogramları alınarak upd bölgeleri belirlendi. Aynı ayrı voltamogramlar incelendiğinde Bi ve Te'ün upd bölgelerinin örtüştüğü görüldü. Yüksek konsantrasyondaki Se çözüldülerinin upd bölgesi söz konusu bu iki elementle örtüşmezken, düşük konsantrasyondaki Se çözüldülerinin upd potansiyelinin Bi ve Te'ün upd potansiyelleri ile örtüştüğü tespit edildi. Bu noktadan hareketle üç elementli bileşiğin (ya da alaşımın) elektrokimyasal sentezi -0,02 V'ta gerçekleştirildi. Sentez esnasında aynı anda hem Bi_2Te_3 hem de Bi_2Se_3 'ün oluştuğu öngörülmektedir. Ancak çözelti ortamındaki Se konsantrasyon miktarı gereği depozit olacak Se miktarı Bi ve Te gibi bir atomik tabaka (ML) yerine çok daha az olacaktır. Dolayısıyla oluşacak Bi_2Se_3 miktarı da Bi_2Te_3 'ye oranla o nispette az olacaktır. Sonuç itibariyle Se içeriği itibariyle fakir olan Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 karışımından ibaret bir film oluşacaktır. Öte yandan filmin oluşum mekanizması, Bi_2Te_3 oluşumu yerine Te ve Se'un $\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ alaşımını vermesi neticesinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ şeklinde de

olabilir. Özetle söz konusu üçlü yapı sadece Se konsantrasyonu ayarlanarak elde edilebilmektedir.

Aynı metotla sentezi gerçekleştirilen CdS nanotellerinin çalışılmasının en önemli sebebi ise literatürde burada bahsettiğimiz elektrokimyasal kodepozisyon metoduyla henüz yarıiletken nanotel sentezinin gerçekleştirilmemiş olmasıdır. Bu maksatla literatürde diğer elektrokimyasal metotlarda kalıp olarak kullanılan AAM, bu çalışmada da kullanıldı. Bir tarafı altın ile kaplanan membranın çözelti ortamında altın (iletken) gibi davranacağı öngörülerek sentez gerçekleştirildi. Sentez öncesi Cd ve S'ün önce Au(111), sonra da Au/AAM elektrotlar üzerinde ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramları alındı. Ayrıca CdEDTA2-'nin açık devre şartlarında Au(111) üzerinde potansiyel altı depozisyonunun yeterince kararlı olduğu belirlendi. Daha sonra söz konusu elektrokimyasal sentez her iki türün upd potansiyellerine uygun bir potansiyelde (-0,5 V) pH'ı 4,0 olan ve Cd ve S içeren çözeltiden gerçekleştirildi. Söz konusu potansiyel gereği oluşacak bileşiğin 1:1 stokiyometrisinde olacağı karakterizasyon neticesinde ortaya konmuştur.

Sentezi gerçekleştirilen materyallerin karakterizasyonlarında SEM, EDS, TEM, XRD ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi teknikleri kullanıldı. Sentezlenen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmlerinin EDS ve XRD analizleri neticesinde $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ kompozisyonunda ve tek fazlı hegzagonal kristal yapıda olduğu belirlendi. Öte yandan artan depozisyon süresiyle filmin 3 boyutlu büyüme kinetiği gösterdiği SEM analizi ile tespit edildi. İkinci aşamda sentezi gerçekleştirilen CdS nanotellerinin EDS analizi söz konusu nanoyapıların 1:1 stokiyometrisine sahip olduklarını gösterdi. Yapılan XRD analizi ile de söz konusu nanotellerin hegzagonal kristal yapısında olduğu görüldü. SEM ve TEM analizleri ile nanotellerin çaplarının 100 nm'nin altında (90 nm), boylarının ise 7 μm civarında olduğu tespit edildi. Öte yandan nanotellerin aslında 4–6 nm büyüklüğündeki nanopartiküllerden oluştuğu da tespit edildi. Yapılan UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri ile söz konusu nanoyapıların absorbanlarının maviye kaydığı yani kuantum alan etkisi gösterdiği (beklendiği gibi) belirlendi.

Sonuç olarak, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ince filmleri ve CdS nanotelleri yeni bir elektrokimyasal metotla sentezlenmiştir. Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, bundan sonra yapılması gereken çalışmalar öncelikle ince filmlerin

termoelektrik performansının analizi üzerine olmalıdır. Elde edilen bu malzemenin uygulamada sağlayacağı faydayı açıkça ortaya koyması bakımından önemli olacağı düşüncesindeyiz. Ayrıca söz konusu filmlerin, üretim maliyeti bakımından altına göre daha ekonomik substratlar üzerinde sentezinin araştırılması faydalı olacaktır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ sentezi sonrasında termoelektrik materyallerin içinde yine önemli bir yer tutan $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ kompozisyonundaki ince filmlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmalıdır. Bu konu enerji ithal eden bir ülke olarak alternatif enerji kaynakları oluşturma çabalarımıza bilimsel yönden bir katkı sağlaması bakımından önemlidir. Bilindiği üzere dünya otomobil üreticileri artık fosil yakıtlı araçlar yerine hibrit araçlar üretmeye başlamışlardır. Hatta önemli otomobil üreticilerinden birisi üretiminde termoelektrik modül kullanılan araçlarını önümüzdeki 5 yıl içerisinde piyasaya süreceğini açıklamıştır. Bu maksatla projeler hazırlanarak bir an önce çalışmaların yapılması düşüncesindeyiz.

Öte yandan elektrokimyasal olarak elde edilen CdS nanotelleri, literatürdeki diğer metotlarla (kimyasal gibi) kıyaslanarak avantajlı ve (varsa) dezavantajlı yönleri tartışılarak sentezin iyileştirilmesi yahut alternatifleri ortaya konabilir. Ayrıca söz konusu elektrokimyasal metotlarla kalıpsız nanoyapıların (ya da nanoteller) sentezlenip sentezlenemeyeceği araştırılıp, denenebilir. Bu söz konusu üretimde maliyeti düşüreceği için önemlidir.

Son olarak, söz konusu metotla diğer sülfürlü yarıiletkenler (PbS, ZnS gibi) ve termoelektrik performansları nanoboyutlar haline getirildiklerinde daha da artacağı öngörülen $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ve $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ gibi yarıiletkenlerin nanoteller şeklinde sentezi yapılmalı ve özellikleri ve performansları belirlenmelidir.

REFERANSLAR

AGUILER, A. et al. Solar Energy Mater. & Solar Cells 90, 2006, 713.

AHONEN, M., PESSA, M., SUNTLA, T., A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method, Thin Solid Films, 65, p. 301, 1980.

ALANYALIOĞLU, M., DEMİR, Ü., SHANNON C., Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(1 1 1) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite, J. Electroanal. Chem., 561, 21, 2004.

ALANYALIOĞLU, M., ÇAKAL H., ÖZTÜRK A.E., DEMİR Ü., J. Phys. Chem. B 105 (2001) 10588.

ALFEROV, Z. I., Nobel lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology, Rev. Mod. Phys., 73, 767, 2001.

ALIVISATOS, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, Science, 271, 933, 1996.

ALIVISATOS, A. P., HARRIS, A. L., LEVINOS, N. J., STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E., Electronic states of semiconductor clusters: homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum, J. Chem. Phys., 89, 4001, 1988

ANDRICACOS, P. C., Copper on chip interconnections a breakthrough in electrodeposition to make better chips, Interface, 8, 32, 1999

ANIKIN K.V., MELNİK N.N., SIMAKIN A.V., SHAFEEV G.A, VORONOV V.V., VITUKHNOVSKY A.G., Chem. Phys. Lett. 366 (2002) 357.

ATKINS, P. W., Fizikokimya, Çeviri: S. YILDIZ, H. YILMAZ, E. KILIÇ Bilim Yayıncılık, sf. 253, Ankara, 2001.

- BARD A.J., L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
- BARRELET C.J., Wu Y., Bell D.C., Lieber C.M., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11498.
- BAUCCIO M., *ASM Metals Reference Book, 3rd Ed.*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1993.
- BAWENDI, M. G, STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E., The quantummechanics of larger semiconductor clusters (Quantum Dots), *Annu Rev. Phys. Chem.*, 41, 477, 1990
- BERKEM A. R., *Elektrokimya Tatbikatı, Şirketi Mürettibiye Basımevi*, sf.124, İstanbul, 1971.
- BEWICK, A., THIRSK, H. R., FLEISCHMANN, M., Kinetics of electrocrystallization of thin films of calomel, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2200, 1962.
- BOYER, A., CISSE, E., Properties of thin film thermoelectric materials: application to sensors using the Seebeck effect, *Mater. Sci. Eng.*, B 13, 103, 1992.
- BOYER, H. E., GALL, T. L., *Metals Handbook, 9th Edition, Metallograpy and Microstructures*, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1985.
- BRETT C. M. A., BRETT A. M. O., *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Pres, pp. 23–24, New York, 1993.
- BRUNDLE, C. R., EVANS, C. A., WILSON, S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann/Mannig, Boston, 1992.
- BRUS, L. E., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 90, 255, 1986.,
- BU, L., WANG, W., WANG, H., Electrodeposition of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thermoelectric thin films on stainless steel and gold substrates, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3360, 2007.

BU, L., WANG, W., WANG, H., Effect of the substrate on the electrodeposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films, *Materials Research Bulletin*, 43, 1808, 2007.

CAPPER, P., IRVINE, S., JOYCE, T., *Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials*, S. KASAP, P. CAPPER, (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Science Business Media Inc., p. 290, New York, 2006.

CASSIDY J.F., *Analytical Voltammetry*, 27, in: M.R. SMYTH, J.G. VOS, (Eds.), Chapter 1, *Theory of Analytical Voltammetry*, Elsevier, New York, 1992.

CHANG, R., *Genel Kimya Temel Kavramlar*, Çeviri: T. UYAR, S. AKSOY, R. İNAM, Palme Yayıncılık, sf. 242-300, İstanbul, 2006.

CHEON, J., ZINK, J. I., Gas phase photochemical synthesis of II/VI metal sulfide films and in situ luminescence spectroscopic identification of photofragments, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3838, 1997.

CHO, A. Y., *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, New York, 1985

CHUNG, M., MISKOVSKY, N. M., CUTLER, P. H., KUMAR, N., PATEL, V., Theoretical analysis of field emission enhanced semiconductor thermoelectric cooler, *Solid-State Electronics*, 47, pp. 745–1751, 2003.

CLAVILIER, J., FAURE, R., GUINET, G., DURAND, R., Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes, *J. Electroanal.Chem.*, 107, 205, 1980.

COHEN, M. L., CHOU, M. Y., KNIGHT, W. D., Physics of metal clusters, *J. Phys. Chem.*, 91, 3141, 1987.

COMPTON R. G., BANKS C. E., *Understanding Voltammetry*, World Scientific Publishing Co., pp.112-114, London, 2007.

DEAN, J. A., Lange's Handbook of Chemistry, 15. Edition, McGraw Hill Book Company, New York, 1999.

DEMİR, Ü., SHANNON, C., A scanning tunneling microscopy study of electrochemically grown cadmium sulfide monolayers on Au(111), *Langmuir*, 10, 2794, 1994.

DUFFY, N. W., PETER, L. M., WANG, R. L., LANE, D. W., ROGERS, K. D., Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications, *Electrochim. Acta*, 45, 3355, 2000.

EDE, A. M. D., MORTON, E. J., DeANTONIS, P., Thin-film CdTe for imaging detector applications, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 458, 7. 2001

ERDİK, E., SARIKAYA, Y., Temel Üniversite Kimyası, 15.Baskı, Gazi Kitabevi, sf. 643, Ankara, 2002.

ERDOĞAN İ.Y., ÖZNÜLÜER T., BÜLBÜL F., DEMİR Ü., *Thin Solid Films* 517, 5419, 2009

ERDOĞAN İ.Y., DEMİR Ü., *J. Electroanal. Chem.* 633, 253, 2009

ETTENBERG, M. H., JESSER, W. A., ROSI, F. D., Proceedings 15th Int. Conf. on Thermoelectrics, in: T. Caillat, (Ed.), IEEE, Piscataway, pp. 52–56, NJ, 1996.

FAINER, N. I., KOSINOVA, M. L., RUMYANTSEV, Y. M. SALMAN, E. G., KUZNETSOV, F. A., Growth of PbS and CdS thin films by lowpressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates, *Thin Solid Films*, 280, 16, 1996.

FLOWERS, B. H., WADE, T. L., GARVEY, J. W., LAY, M., HAPPEK, U., STICKNEY, J. L., Atomic layer epitaxy of CdTe using an automated electrochemical thin-layer flow deposition reactor, *J. Electroanal. Chem.*, 524, 273, 2002.

FOUCARAN, A., SACKDA, A., GIANI, A., DELANNOY, F. P., BOYER, A., Flash evaporated layers of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)(\text{N})$ and $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)(\text{P})$, Mater. Sci. Eng., B 52, 54, 1998.

FRARI, D.D., DILIBERTO, S., STEIN, N., BOULANGER, C., LECUIRE, J. M., Comparative study of the Sb_2Te_3 , and $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ films, Thin Solid Films, 483, 44, 2005.

GAI H., WU Y., WANG Z., WU L., Y. Shi, M. Jing, K. Zou, Polym. Bull. 61 (2008) 435.

GAMBOA, S. A., SEBASTIAN, P. J., MATHEW, X., NGUYEN-CONG, H., CHARTIER, P., A CdTe/PMeT photovoltaic structure formed by electrodeposition and processing, Sol. Energy Mater., 59, 115, 1999.

GEORGE, J., PRADEEP, B., Preparation and properties of co-evaporated bismuth telluride thin films, Solid State Commun., 56, 1, 117, 1985.

GERISCHER, H., Principles of Electrochemistry, in: P. J. GELLINGS, H.J.M. BOUWMEESTER, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press Inc., USA, 1997.

GICHUHI, A., BOONE, B., SHANNON E., C. J. Electroanal. Chem. 522, 2002, 21

GOBRECHT, H., LIESS, H. D., TAUSEND, A., Electrochemische Abscheidung von Metallseleniden, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 930, 1963.

GODFREY, S., An introduction to thermoelectric coolers, ElectronicsCooling, Melcor Corp., 2, 3, 1996.

GOLDSTEIN, A. N., ECHER, C. M., ALIVISATOS, A. P., Melting in Semiconductor Nanocrystals, Science, 256, 1425, 1992.

GOLDSTEIN, J. I., ROMING, A. D., Scanning Elektron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1992.

GOMEZ, H., HENRIQUEZ, R., SCREBLER, R., RIVEROS, G., CORDOVA, R., Nucleation and growth mechanism of CdTe at polycrystalline gold surfaces analysed through $\Delta m/t$ simulation transients, *Electrochim. Acta*, 46, 821, 2001.

GONZALEZ, M. M., SNYDER, G. J., PRIETO, A. L., GRONSKY, R., SANDS, T., STACY, A. M., Direct electrodeposition of highly dense 50 nm $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ nanowire arrays, *Nano Letters*, 3, p. 973-977, 2003.

GONZALEZ, M. M., PRIETO, A. L., GRONSKY, R., SANDS, T., STACY, A. M., Insights into the electrodeposition of Bi_2Te_3 , *J. Electrochem. Soc.*, 149, C546, 2002.

GOODRIDGE, F., KING, C. J. H., *Technique of Electroorganic Synthesis, Part 1*, in: WEINBERG, N. L., (Ed.), Wiley, New York, 1974.

GREGORY, B. W., STICKNEY, J. L., Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE), *J. Electroanal. Chem.*, 300, 543, 1991.

GREGORY, B. W., SUGGS, D. W., STICKNEY, J. L., Conditions for the deposition of CdTe by electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE), *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1279, 1991.

GÜNDÜZ T., *Kalitatif Analiz Ders Kitabı, 6. Baskı*, Gazi Kitabevi, sf. 255, Ankara, 1999.

HAMELIN, A., MARTINS, A. M., Cyclic voltammetry at gold singlecrystal surfaces, Part 2. Behaviour of high-index faces, *J. Electroanal. Chem.*, 407, 1, pp. 13–21, 1996.

HAMELIN, A., *Modern Aspects Electrochemistry*, in: B. E. CONWAY, R. E. WHITE, J. O'M. BOCKRIS, Plenum, Vol. 16, p. 1, New York, 1985.

HARRISON, J. A., THIRSK, H. R., *Electroanalytical Chemistry*, in: A. J. Bard, (Ed.), Marcel Dekker, Vol. 5, p. 67, New York, 1977.

HAVA, S., SEQUIERA, H. B., HUNSPERGER, R.G., Thermoelectric and thermal properties of GaAlAs Peltier-cooled laser diodes, *J. Appl. Phys.*, 58, 1727, 1985.

HEINRICH, A., GRIESSMANN, H., BEHR, G., IVANENKO, K., SCHUMANN, J., VINZELBERG, H., Thermoelectric properties of β -FeSi₂ single crystals and polycrystalline β -FeSi_{2+x} thin films, *Thin Solid Films*, 381, pp. 287–295, 2001.

HENGLEIN, A., *Top. Curr. Chem.*, 1988, 143

HENGLEIN, A., Mechanism of reactions on colloidal microelectrodes and size quantization effects, *Top. Curr. Chem.*, 143, 1988.

HENGLEIN, A., Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.*, 89, 1861, 1989

HEYROVSKY, J., Electrolysa so rtufovou kapkovou katodou, *Chem. Listy*, 16, pp. 256–264, 1922.

HODES, G., MANASSEN, J., CAHEN, D., Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes, *Nature*, 261, 403, 1976.

HSIAO, G. S., ANDERSON, M. G., GORER, S., HARRIS, D., PENNER, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1439

HSIAO, G. S., ANDERSON, M. G., GORER, S., HARRIS, D., PENNER, R. M., Hybrid electrochemical/chemical synthesis of supported luminescent semiconductor nanocrystallites with size selectivity: Copper(I) iodide, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1439, 1997

HUANG, B. M., LISTER, T. E., STICKNEY, J. L., Se adlattices formed on Au(100), studies by LEED, AES, STM and electrochemistry, *Surf. Sci.*, 392, p. 27, 1997.

IOFFE, A., *Semiconductors thermoelements and thermoelectric cooling*, Infosearch, London, 1957.

IVES, D.J.G., JANZ, G.J., Reference Electrodes, Academic, Pres, New York, 1961.

IZUTSU, K., Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, Wiley, pp.143-161, Weinheim, 2002

JACKSON, A., BERLOUIS, L. E. A., ROCABOIS, P., Layer-by-layer electrodeposition of cadmium telluride onto silicon, J. of Crystal Growth, 159, 200, 1996.

JEFFREY, C. A., HARRINGTON, D. A., MORIN, S., In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au(1 1 1) surfaces, Surf. Sci., 512, L367, 2002.

KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W., R., Cyclic voltammetry, J. Chem. Educ., 60, p. 702, 1983.

KOLB, D. M., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, in: H. GERISCHER, C. W. TOBIAS, (Eds.), Wiley, p. 125, New York, 1978.

KORVINK, J. G., GREINER, A., Semiconductors for Micro and Nanotechnology, Wiley, pp.16-18, Germany, 2002.

LAGOWSKI, J. J., Chemistry - Foundations and Applications, Thomson Gale, p.78, USA, 2004.

LI, G. R., ZHENG, F. L., TONG, Y. X., Controllable synthesis of Bi₂Te₃ intermetallic compounds with hierarchical nanostructures via electrochemical deposition route, Cryst. Growth Des., 8, 1226, 2008.

LI Q., PENNER R.M., Nano Lett. 5 (2005) 1720.

LI, X. H., ZHOU, B., PU, L., ZHU, J. J., Electrodeposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Te₃ derived alloy nanotube arrays, Cryst. Growth Des., 8, 771, 2008.

LIDE, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Section 12, Boca Raton, 2005.

LISTER T. E., STICKNEY J. L., Formation of the first monolayer of CdSe on Au(111) by electrochemical ALE, Appl. Surf. Sci., 107, p. 153, 1996.

LOKHANDE, C. D., Pulse plated electrodeposition of CuInSe_2 films, J. Electrochem. Soc., 134, 1727. 1987.

LORENZ, W. J., STAIKOV, G., 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization: an atomistic view by in situ STM, Surface Sci., 335, 32, 1995.

LOU, D.Y., Characterization of optical disks, Appl. Opt., 21, 1602, 1982.

LUND, H., Organic Electrochemistry, Chapter 5, Dekker, New York, 1983.

LIU, A., ZHANG, Q. L., TITTEL, F. K., CURL, F. R., SMALLEY, R. E., Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions, J. Chem. Phys., 85, 7434, 1986.

MAITY, R., Chattopadhyay, K.K. J. Nanoparticle Res. 8, 2006, 125.

MALACHESKY, P. A., Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations, Anal. Chem., 41, pp. 1493, 1969.

MATHE, M. K., COX, S. M., FLOWERS, B. H., VAIDYANATHAN, R., PHAM, L., SRISOOK, N., HAPPEK, U., STICKNEY, J. L., Deposition of CdSe by EC-ALE, Journal of Crystal Growth, 271, 55–64, 2004.

MCMURRY, J., FAY, R. C., Chemistry, Fourth Edition, Pearson Prentice Hall, sf. 923-930, USA, 2003.

MENKE, E. J., LI, Q., PENNER, R. M., Bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanowires synthesized by cyclic electrodeposition/stripping coupled with step edge decoration, *Nano Lett.*, 4, 2009, 2004.

MICHEL, S., STEIN, N., SCHNEIDER, M., BOULANGER, C., LECUIRE, J. M., Optimization of chemical and electrochemical parameters for the preparation of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ thin films by electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 23, 2003.

MILLER, B., MENEZES, S., HELLER, A., Anodic formation of semiconductive sulfide films at cadmium and bismuth: rotating-ring-disk electrode studies, *J. of Electroanal. Chem.*, 94, 85, 1978.

MO D., LIUA J., YAO H.J., DUAN J.L., HOU M.D., SUN Y.M., Y.F. Chen, Z.H. Xue, L. Zhang, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 612.

mse.iastate.edu/microscopy/beaminteractions.html, 05/03/2009

MURPHY, C. J., *Anal. Chem.*, 2002, 74, 520 A

MURPHY, C. J., Optical sensing with quantum dots, *Anal. Chem.*, 74, 520 A, 2002.

MURASE, K., WATANABE, H., MORI, S., HIRATO, T., AWAKURA, Y., Control of composition and conduction type of CdTe film electrodeposited from ammonia alkaline aqueous solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4477, 1999.

NICIC I., LIANG J., CAMMARATA V., ALANYALIOĞLU M., DEMİR Ü. , SHANNON C., Underpotential deposition of Te monolayers on Au surfaces from perchloric acid solution studied by chronocoulometry and EQCM, *J. Phys. Chem.*, B 106, 12247, 2002.

NIELSEN, A. E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, London, 1964.

NOLAS, G. S., SHARP, J., GOLDSMID, H. J., Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments, Springer, New York, 2001.

NOZIK A. J., MICIC O. I., Colloidal quantum dots III-V semiconductors, MRS Bull, 23, pp. 24–30, 1998.

O'BRIEN, P., Quantum dots – Nanoparticulates of semiconductors, Current Opinion in Solid State and Mat. Sci., 6, 335, 2002.

OHTA, T., KAJIKAWA, T., KUMASHIRO, Y., Characteristics of (Bi,Sb)₂ (Te,Se)₃-based thick-film thermoelectric elements for power generation, Electr. Eng. Jpn., 110, 14, 1990.

OSAKA, T., INOUNE, N., HOMMA, T., Nucleation of islands in GaAs molecular beam epitaxy studied by in-situ scanning electron microscopy, J. of Crystal Growth, 150, 107, 1995.

OZAKI, T., IWASE, Y., TAKAMURA, H., OHMORI, M., Thermal treatment of CdTe surfaces for radiation detectors, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, 380, 141, 1996.

ÖZNÜLÜER, T., DEMİR, Ü., 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, 2002.

ÖZNÜLÜER, T., ERDOĞAN, İ., ŞİŞMAN, İ., DEMİR, Ü., Electrochemical atom-by-atom growth of PbS by modified ECALE method, Chem. Mater., 17, 935, 2005.

ÖZNÜLÜER, T., ERDOĞAN, İ., DEMİR, Ü., Electrochemically induced atom-by-atom growth of ZnS thin films: a new approach for ZnS codeposition, Langmuir, 22, 4415, 2006.

PANICKER, M. P. R., KNASTER, M., KRÖGER, F. A., Cathodic deposition of CdTe from aqueous electrolytes, J. Electrochem. Soc., 125, 566, 1978.

PANSON, A. J., Electrolytic Preparation of Tellurides, Inor. Chem., 3, 940, 1964.

PENG T., YANG H., DAI K., PU X., HIROA K., *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 432.

PETER, L. M., WANG, R. L., Channel flow cell electrodeposition of CdTe for solar cells, *Electrochem. Commun.*, 1, 554, 1999.

PEZZATINI, G., CAPORALI, S., INNOCENTI, M., FORESTI, M. L., Formation of ZnSe on Ag(111) by electrochemical atomic layer epitaxy, *J. Electroanal. Chem.*, 475, 164, 1999.

PIPREK, J., *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Academic Press, USA, 2003.

POLVANI, D. A., MENG, J. F., CHANDRASHEKAR, N. V., SHARP, J., BADDING, J. V., Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p-type $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$, *Chem. Mater.*, 13, pp. 2068–071, 2001.

QIAO, Z., SHANG, W., WANG, C., Fabrication of Sn–Se compounds on a gold electrode by electrochemical atomic layer epitaxy, *J. Electroanal. Chem.*, 576, p. 171, 2005.

RIFFAT, S. M., MA, X., *Thermoelectrics: a review of present and potential applications*, *Appl. Thermal Eng.*, 23, pp. 913–935, 2003.

RILEY, T., TOMLINSON, C., *Principles of Electroanalytical Methods*, in: A. M. JAMES, (Ed.), Wiley, London, 1987.

ROWE, D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995.

ROTKEVITCH D., BIGIONI T., MOSKOVITS M, XU J.M., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14037.

SASAGAWA M., NOSAKA Y., *Electrochimica Acta* 48, 483, 2003.

SATO, H., HIRAI, T., KOMASAWA, I., Mechanism of formation of composite CdS-ZnS ultrafine particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 2493–2498, 1995.

SATO, N., *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Chapter 2, pp. 24–29, Japan, 1998.

SAYAR, M., *Mineraloji ve Jeoloji*, İTÜ Matbaası, 3. Baskı, İstanbul, 1960.

SAWYER D. T., ROBERTS J. L., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Chapter 2, Wiley-Interscience, New York, 1974

SIENKO, M. J., ROBERT, A. P., *Chemistry*, Fifth Edition, Kosaido Printing Co. Ltd., pp. 281–283, TOKYO, 1976.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Elektroanalitik Kimya*, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ, Bilim Yayıncılık, sf. 563-673, Ankara, 1998.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., *Analitik Kimya Temelleri*, 3. Baskı, Çeviri: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, Bilim Yayıncılık, sf. 303-496, Ankara, 1996.

SORENSEN T. A., VARAZO K., SUGGS D. W., STICKNEY J. L., Formation of and phase transitions in electrodeposited tellurium atomic layers on Au(111), *Surf. Sci.*, 470, 197, 2001.

STICKNEY, J. L., *Electroanalytical Chemistry* 21, 75, 1999.

STICKNEY, J. L., *Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (EC-ALE): Nanoscale Control in the Electrodeposition of Compound Semiconductors*, in: R. C. ALKIRE, D. M. KOLB, (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, p. 4, . Weinheim, Germany, 2001.

STRANSKI, I. N., The theory of crystal growth, *Z. Phys. Chem.*, 136, 259, 1928

SZE, S. M., *Physics of Semiconductor Device*, Wiley Interscience Publication, p. 848, NewYork, 1981.

ŞİŞMAN, İ., CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltilerden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VİS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

ŞİŞMAN, İ., ALANYALIOĞLU, M., DEMİR, Ü., Atom-by-atom growth of CdS thin films by an electrochemical co-deposition method: effects of pH on the growth mechanism and structure, *J. Phys. Chem., C* 111, 2670, 2007.

TEREM, H. N., *Metallurgi*, 3. Baskı, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1965.

TODD, P., CLAIR, S., GOODMAN, D. W., Reactions on surfaces: corrosion, growth, etching and catalysis, in: J. H. MOORE, N. D. SPENCER, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry Volumes 1-3*, Institute of Physics, Philadelphia, 2001.

TOMKIEWICZ M., LING, I., PARSONS, W. S., Morphology, properties, and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2016, 1982.

TORIMOTO, T., OBAYASHI, A., KUWABATA, S., YONEYAMA, H., Electrochemical preparation of ZnS/CdS superlattice and its photoelectrochemical properties, *Electrochem. Commun.*, 2, 359, 2000.

TOUSKOVA, J., KINDL, D., TOUSEK, J., Preparation and characterization of CdS/CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 293, 272, 1997.

ÜN, R., *Metal Kimyası Dersleri*, Şirketi Mürettibiye Basımevi, sf. 11-13, İstanbul, 1968.

XIANG, J., ZHU, P., MASUDA, Y., KOUMOTO, K., Fabrication of selfassembled monolayers (SAMs) and inorganic micropattern on flexible polymer substrate, *Langmuir*, 20, 3278, 2004.

XIAO, F., *Electrodeposition of Nanoengineered Thermoelectric Materials*, PhD, University of California, Chemical and Environmental Engineering, p. 8, 2007.

XIAO, F., HANGARTER, C., YOO, B., RHEEM, Y., LEE, K-H., MYUNG, N. V., Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures, *Electrochimica Acta*, 53, pp. 8103–8117, 2008.

XIONG Y.J., XIE Y., YANG J., ZHANG R., WU C.Z., DU G.A., *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3712.

XU D., LIU Z., LIANG J., QIAN Y.T., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14344.

XU D., XU Y., Chen D., Guo G., Gui L., Tang Y., *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 340.

XU, D., XU, Y., Chen, D., Guo, G., Gui, L., Tang, Y. *Adv. Mater.* 2000, 12, 520.

VAIDYANATHAN, R., STICKNEY, J. L., HAPPEK, U., Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE), *Electrochim. Acta*, 49, 1321, 2004.

VENKATASUBRAMANIAN, R., COLPITTS, T., WATKO, E., LAMWIK, M., EI-MASRY, N., MOCVD of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications, *J. Cryst. Growth*, 170, 817, 1997.

VENKATASUBRAMANIAN, R., SIIVOLA, E., COLPITTS, T., O'QUINN, B., Thin-film thermoelectric devices with high roomtemperature figures of merit, *Nature*, 413, pp. 597–602, 2001.

VENKATASAMY, V., JAYARAJU, N., COX, S. M., THAMBIDURAI, C., STICKNEY, J. L., Studies of Hg_(1-x)Cd_xTe formation by electrochemical atomik layer deposition and investigations into bandgap engineering, *J. Electrochem. Soc.*, 154, H720, 2007.

VERHOEVEN, J. D., *Fundamentals of Physical Metallurgy*, John Wiley & Sons, New York, 1975.

VILLEGAS, I., STICKNEY, J. L., Preliminary studies of GaAs deposition on Au(100), (110), and (111) surfaces by electrochemical atomic layer epitaxy, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 686, 1992.

VINING, C. B., Semiconductors are cool, *Nature*, Macmillan Magazines Ltd., Vol. 413, pp. 557–558, 2001.

WANG Y., HERRON N., *Journal of Physical Chemistry* 95, 525, 1991.

WANG, J., *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 2001.

WANG, Z.L., *Characterization of Nanophase Materials*, Copyright Wiley-VCH Verlag-GmbH 2000, pp. 36.

WEINBERG, N. L., Simplified construction of electrochemical cells, *J. Chem. Educ.*, 49, p.120, 1972.

WELLER, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32,1993, 41.

WOLL, C., CHIANG, S., WILSON, R. J. H., Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *Physical Review B*, 39, 11, 7988, 1989.

WRIGHT, D. A., Thermoelectric properties of bismuth telluride and its alloys, *Nature*, 181, 834, 1958.

YASAN, A., RAZEGHI, M., Review of Crystal, Thin-Film, and Nanostructure Growth Technologies, in: T. STEINER (Ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House Inc., London, 2004.

YANG, W., WU Z., LU Z., YANG X., L. Song, *Microelectron. Eng.* 83 (2003) 1971.

YORUCU, H., ÖZKAN, O. T., ÖZEN, S., MISIRLI, Z., ONURLU, S., *Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskobu Uygulamasına Giriş*, TÜBİTAK-MBEAM, Proje No:031202 8602, Gebze, Eylül 1986.

ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D., *X-ray Characterization of Nanoparticles, Characterization of Nanophase Materials*, in: Z. L. WANG, Wiley, pp. 13–35, USA, 2000.

ZEREN, A., *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, sf. 26-29, İstanbul, 1999.

ZHU, W., YANG, J. Y., GAO, X. H., BAO, S. Q., FAN, X. A., ZHANG, T. J., CUI, K., *Effect of potential on bismuth telluride thin film growth by electrochemical atomic layer epitaxy*, *Electrochim. Acta*, 50, 4041, 2005.

ZHU W., YANG J. Y., ZHOUB D. X, XIAO C. J., DUAN X. K., *Development of growth cycle for antimony telluride film on Au (1 1 1) disk by electrochemical atomic layer epitaxy*, *Electrochim. Acta*, 53, 3579, 2008.

ZIMMER, A., STEIN, N., TERRYN, H., BOULANGER, C., *Optical and thermoelectric characterizations of electroplated n-Bi₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃*, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 1902, 2007.

ZOSKI, C. G., *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, p. 93, New Mexico, USA, 2007.



The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method

Hilal Köse, Mustafa Biçer, Çağla Tütünoğlu,
Ali Osman Aydın, İlkey Şişman*

Department of Chemistry, Arts and Sciences Faculty, Sakarya University, 54187, Sakarya, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 July 2008

Received in revised form

10 September 2008

Accepted 26 September 2008

Available online 9 October 2008

Keywords:

Bismuth telluroselenide

Underpotential deposition

Co-deposition

Thermoelectric materials

Thin films

ABSTRACT

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films were grown on Au(111) substrates using an electrochemical co-deposition method at 25 °C. The appropriate co-deposition potentials based on the underpotential deposition (upd) potentials of Bi, Te and Se have been determined by the cyclic voltammetric studies. The films were grown from an electrolyte of 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 , and 0.3 mM SeO_2 in 0.1 M HNO_3 at a potential of -0.02 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl). X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to characterize the thin films. XRD and EDS results revealed that the films are single phase with approximate composition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. SEM studies showed that the films are homogeneous and have micron-sized granular crystallites.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Thermoelectric (TE) materials are special types of semiconductors that can directly convert heat to electricity [1]. Bismuth-based semiconductors are commonly used for thermoelectric devices such as thermoelectric generators [2] and coolers [3] and for optical storage systems [4]. Bi_2Te_3 and its derivative compounds are considered to be the best materials used in thermoelectric refrigeration at room temperature [5], in particular $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ for the n-type and p-type, respectively [6]. These are currently the most efficient thermoelectric materials at 25 °C in bulk form [7]. The performance of thermoelectric devices depends on the figure of merit (ZT) of the material. In comparison with bulk TE materials, thin film TE materials offer tremendous scope for ZT enhancement [8]. In the formation of high quality thermoelectric devices, a number of thin film formation methodologies are used, including: molecular beam epitaxy (MBE) [9], chemical vapor deposition (CVD) [10], flash evaporation [11], co-evaporation [12], and sputtering [13]. In general, these methods are performed in vacuum and are thermal methods, achieving compound formation by heating the reactants and substrate. However, electrochemical synthesis of thin films is an alternative to vacuum-based methods due

to their low cost and the ability to work at ambient temperature and pressure. In addition, the composition of the thermoelectric materials can be easily controlled through adjusting the concentration of electrodeposition solution.

Thin films can be formed via surface limited reactions by using Atomic layer epitaxy (ALE). Electrochemical surface limited reactions are generally referred to as underpotential deposition (upd) [14]. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE), developed by Stickney and co-workers, is the result of combining upd with the principles of ALE to form a deposition cycle [15]. A layer of the compound is deposited by alternating the underpotential deposition of the metallic element with the underpotential deposition of the non-metallic element in an ECALE cycle. However, this method is very time-consuming and produces a large amount of dilute wastewater due to the substrate being rinsed after each deposition. Automated deposition systems by ECALE were developed to overcome these problems [16]. Up to now, this method has been applied extensively to obtain thin films of CdTe [17], CdS [18], ZnSe [19], GaAs [20], PbSe [21], Bi_2S_3 [22], Bi_2Te_3 [8], ZnS/CdS [23] and $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$ [24]. Another particularly promising method is to deposit both species simultaneously from the same solution by the induced co-deposition mechanisms. In this method, the reduction of the more noble component induced the reduction of the less noble component at a constant potential [25]. Recently, Demir and co-workers have developed a new electrodeposition method, which based on the co-deposition of Pb and S precursors at the upd of Pb and S [26].

* Corresponding author. Tel.: +90 264 295 6063; fax: +90 264 295 5950.
E-mail address: isisman@sakarya.edu.tr (İ. Şişman).

This method, a new electrochemical co-deposition method, is the combination of upd and co-deposition. II–VI compounds such as ZnS [27] and CdS [28] have been successfully formed by using the electrochemical co-deposition method.

Limited works have been reported on the electrochemical synthesis of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films [29–31], nanowires [7] and nanotubes [32]. Furthermore, no work has been reported on the formation of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin film by both ECALE and electrochemical co-deposition method, where the co-deposition potential based on the upd of each element. In this paper, we first report the electrochemical co-deposition of thin films of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ on Au(1 1 1) substrates. This composition is the one that is optimal for bulk thermoelectric applications of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [33]. The appropriate co-deposition potential was determined by cyclic voltammetry. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed for characterization of the thin films.

2. Experimental

Cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis experiments were performed with a PAR model 2273 potentiostat/galvanostat connected to a three electrode cell (K0269A Faraday Cage, PAR) at 25 °C. The Au(1 1 1) working electrode similar to a ball-shaped droplet was (1 1 1)-oriented single-crystal gold (Alfa-Johnson Matthey, 99.995%) prepared as previously described by Hamelin [34]. An Ag|AgCl (3 M NaCl) (Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN) was used as reference electrode and a platinum wire was used as counter electrode. Solutions were prepared with deionized water (i.e., >18 M Ω). The electrolyte for the deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ thin films contains a mixture of 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 , 0.3 mM SeO_2 , and 0.1 M HNO_3 . The pH value of the solutions was 1.2 ± 0.1 . Prior to each experiment, the electrolyte solutions were purged with purified N_2 gas for 15 min. All experiments were performed at 25 °C. The deposition potential for $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ was determined from cyclic voltammetry data of Bi, Te, and Se. The electrodeposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films were performed at -0.02 V since this potential value is suitable with the upd of Bi, Te, and Se.

Characterization of the films was carried out with different techniques. The XRD patterns were recorded by an X-ray diffractometer (Rigaku, D-max 2200, Japan) using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$). The morphologies of the films were examined by SEM, JEOL, JSM-6060LV. The chemical compositions of the films were determined by an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) attached to the SEM.

3. Results and discussion

3.1. Cyclic voltammetry

The cyclic voltammograms for an Au(1 1 1) substrate in 3 mM and 0.3 mM SeO_2 solutions, recorded at the upd region, are shown in Fig. 1. Different responses were observed in each cyclic voltammogram. In the voltammetric behavior of 3 mM $\text{SeO}_2 + 0.1$ M HNO_3 solution, scanning the electrode potential between 1.05 and 0.25 V gave rise to peaks C1–C3, which are usually associated with Se upd [35,36]. On the reverse scan, the stripping peak at 0.91 V corresponds to stripping of Se upd. When the electrode was immersed into 0.3 mM $\text{SeO}_2 + 0.1$ M HNO_3 solution, all of the peak currents decreased. Most upd involves the formation of a single atomic layer, such as Bi [8] and Te [37]. However, Stickney has suggested that the total Se deposited in the upd process is two more monolayers [38]. It can be seen that charge involved in the upd peaks decrease in the voltammogram of 0.3 mM SeO_2 , indicating that

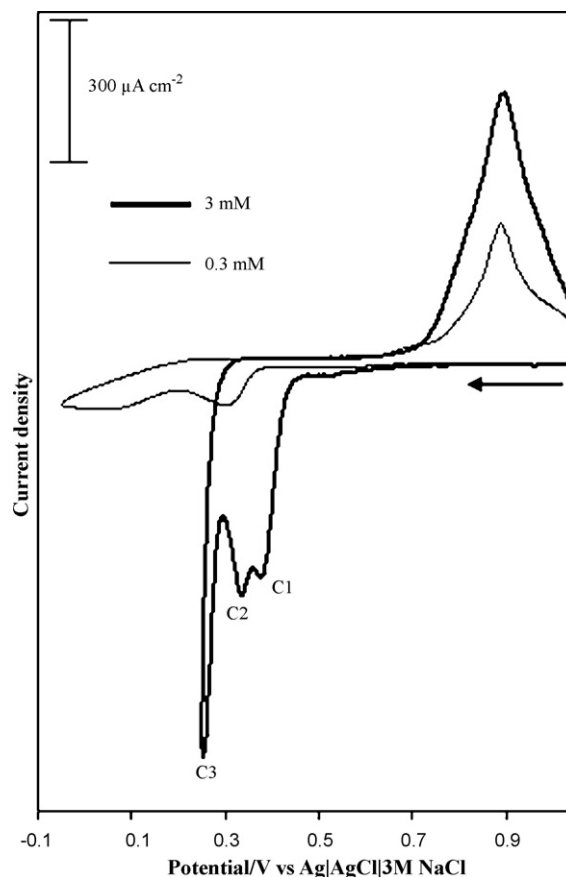


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Se from Au(1 1 1) obtained from 3 mM and 0.3 mM SeO_2 solution in the upd region. The scanning rate is 100 mV/s.

the Se deposited may depend on Se species concentration or kinetic of deposition process. In addition, peak C1 overlaps with peak C2 and cannot be distinguished. If potential of working electrode is scanned more negative potentials through -0.05 V, the Se bulk deposition does not occur. From Fig. 1, it can be noticed that decreasing Se ion concentration causes a shift of the deposition peaks C1 and C3 towards more negative potential, indicating that the deposition process is significantly more sluggish with the Se ion concentration decreasing, which should be attributed to kinetic complications due to the lowering of the Se ion concentration. Consequently, voltammetric investigations show that the charge involved in the upd peaks and the potential of deposition curves of the upd peaks strongly depend on the Se ion concentration below approximately 3 mM. Similar characteristics of the upd dependence on the Se ion concentration have been observed by Alanyaloğlu et al. [36]. As can be seen in Fig. 2, if the potential is scanned towards more negative values in the voltammogram of 3 mM SeO_2 , the Se bulk deposition occurs at about 0.11 V (peak C4) and its corresponding oxidative stripping peak is seen at 0.75 V. On the contrary, during the positive scan between -0.25 and 1.05 V, the oxidative stripping of the Se bulk at 0.75 V nearly disappears in the voltammogram of 0.3 mM SeO_2 . The voltammetric behavior of Se bulk deposition is consistent with what has been reported by Qiao et al. [39].

Fig. 3 shows the cyclic voltammograms for Bi electrodeposition on the Au(1 1 1) substrate. When potential of the Au(1 1 1) electrode is scanned between +0.40 V and -0.02 V, reductive peak I, which corresponds to the Bi upd is seen (thin curve). If potential of Au(1 1 1) working electrode is scanned through more negative

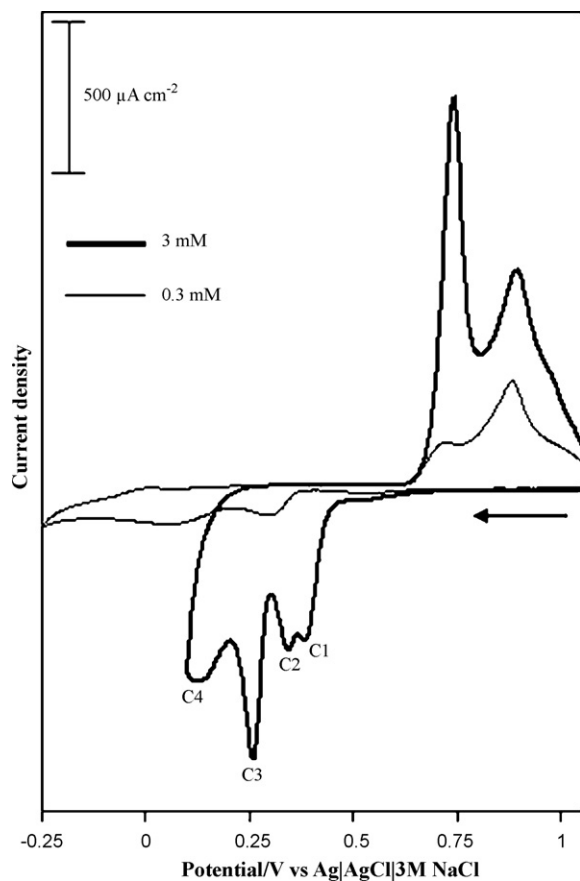


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Se from 3 mM and 0.3 mM SeO_2 in a 0.1 M HNO_3 solution on Au(1 1 1) electrode at a scan rate of 100 mV/s.

potentials than -0.02 V, a second reductive peak II appears at -0.07 V for deposition of Bi bulk (thick curve). Reversing the potential scan, the oxidation of the Bi bulk occurs giving an anodic current peak III. When the potential is scanned towards more positive values, an anodic peak IV, which corresponds to the oxidation of Bi upd, is observed at about 0.23 V. The voltammetric behavior of Bi on Au(1 1 1) is in good agreement what has been reported in the literature [40]. Accordingly to the cyclic voltammograms, if we keep the potential of the electrode constant at a potential that is in range from 0.19 to -0.02 V, which is more positive values than the onset of bulk Bi, an atomic layer of Bi will be deposited at the electrode.

The cyclic voltammetric behavior of an Au(1 1 1) electrode in 2 mM TeO_2 and 0.1 M HNO_3 electrolyte is shown in Fig. 4a. In the range of the electrode potential between 0.90 and -0.02 V, the voltammogram is characterized by two cathodic features, labeled C1 and C2 as well as two anodic peaks, labeled A2 and A1. The reduction peaks are associated with the Te upd. The stripping peaks A2 and A1 correspond to dissolution of Te upd. If potential of working electrode is scanned more negative potentials through -0.02 V, the Te bulk deposition does not occur. When the potential is scanned towards more negative values in the voltammogram, the Te bulk deposition peak occurs at about -0.09 V, labeled C3, and its corresponding oxidative stripping peak, labeled A3, is at 0.47 V. These cyclic voltammograms are similar to that reported previously by authors [37,41,42].

Fig. 4b shows the cyclic voltammograms of the Au(1 1 1) electrode in a solution of 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 2 mM TeO_2 + 0.1 M HNO_3 . These cyclic voltammograms are different from cyclic voltammo-

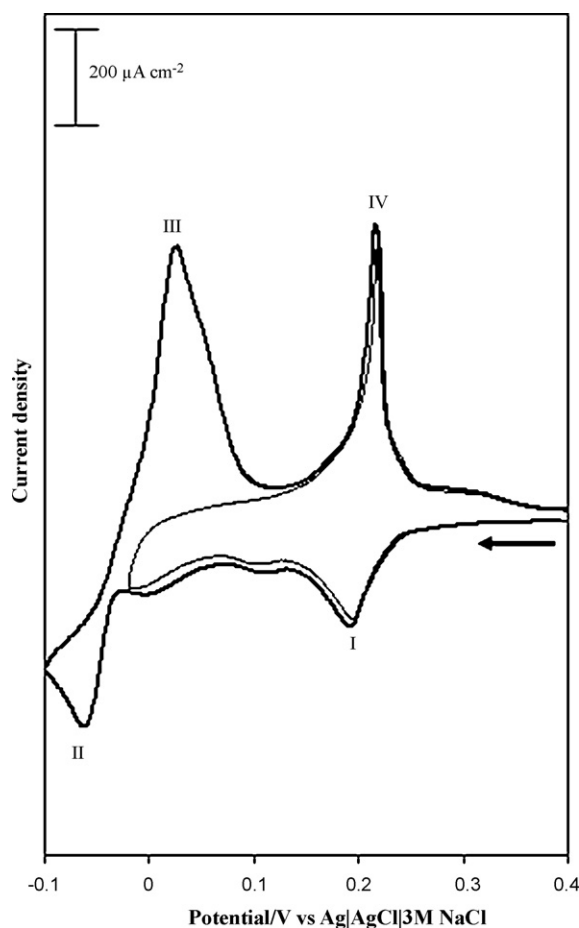


Fig. 3. Cyclic voltammograms of 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in a 0.1 M HNO_3 solution on Au(1 1 1) electrode. The scanning rate is 100 mV/s.

grams of 2 mM TeO_2 . Sweeping negatively from an initial potential of 0.90 V, three reductive peaks (labeled 1–3) are observed. The subsequent anodic stripping peaks were observed at 0.23, 0.44, 0.51 and 0.62 V, labeled as 4, 5, 6 and 7, respectively. Electrochemical “window-opening” experiments, in which the switching potentials were varied, indicate that peaks 3/5 are conjugated. In comparison with Fig. 4a, peak 1 arises at about 0.28 V, shifts 70 mV to a more negative potential in comparison with its counterpart peak, labeled C1. Shifting of first Te upd peak in the presence $\text{Bi}(\text{III})$ ions is consistent with the results in a Cd–Te system that has been reported by Gomez et al. [43]. When the potential is scanned towards more negative values, a relatively broad cathodic peak, labeled 2, is observed 0.13 V and shifted to a more positive potentials compared with second Te upd peak, labeled C2, in Fig. 4a. By comparing Fig. 4b with Fig. 3, peak 2 occurs at more negative potentials than Bi upd peak, labeled I. These observations indicate that the peak 2 is considered to be result of both Bi upd peak and second Te upd peak. As the potential swept to lower values, a third reductive peak, labeled 3, appears around -0.09 V for both Bi bulk and Te bulk. On the reverse scan, an anodic peak, which corresponds to the oxidation of Bi bulk, is not observed at about 0.03 V, in comparison with Fig. 3. The scan proceeded resulted in an oxidative peak (labeled 4), which appears at the same potential as in Fig. 3 and corresponds to the oxidation of Bi upd. The second anodic peak, labeled 5, occurs at about 0.44 V, is shifted by about 30 mV to a more negative potential compared with peak A3 in Fig. 4a. Since the peak, labeled 3, is the co-deposition of Bi_2Te_3 bulk, the second anodic peak, labeled 5, may be assigned to the oxidation of Bi_2Te_3 bulk. These findings are in agreement

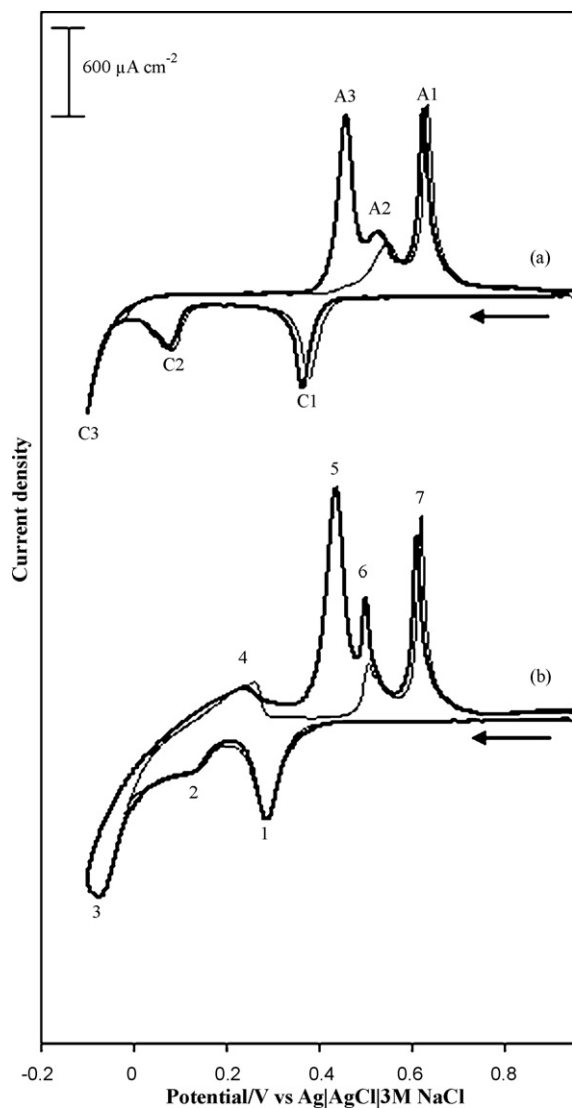


Fig. 4. Cyclic voltammograms of the Au(111) electrode recorded at 100 mV/s in solution containing (a) 2 mM TeO₂ and 0.1 M HNO₃, and (b) 2.5 mM Bi(NO₃)₃, 2 mM TeO₂ and 0.1 M HNO₃.

with the results in a Bi–Te system as reported by previously workers [1,44,45]. The last two anodic peaks, labeled 6 and 7, appear at the same potentials in comparison with their counterpart peaks, labeled A2 and A1, in Fig. 4a. If we keep the potential of the electrode constant at –20 mV, which correspond both Bi upd and Te upd, Bi and Te will be deposited simultaneously at the electrode at this potential.

Cyclic voltammetry analysis of the Au(111) electrode in the deposition solution was carried out to determine the appropriate electrodeposition potential based on the upd for Bi₂Te_{3–y}Se_y deposition. Fig. 5 displays the six voltammetric cycles of the Au(111) electrode in a solution of 2.5 mM Bi(NO₃)₃ + 2 mM TeO₂ + 0.3 mM SeO₂ + 0.1 M HNO₃, each successive lower potential. Sweeping negatively from an initial potential of 1.0 V, three reductive features, i–iii, are observed. When the potential sweep is reversed at –0.15 V and scanned positively, six stripping features, iv–ix, are observed. There are only first reduction peak i (at 0.27 V) and its stripping peak vii (at 0.62 V) in the voltammogram, when the electrode scanned negatively to 0.20 V. In comparison with their counterpart peaks 1/7, in Fig. 4b, peaks i/vii occur at the same potentials. This suggests that i/vii peak pair is associated with Te upd. If potential of working

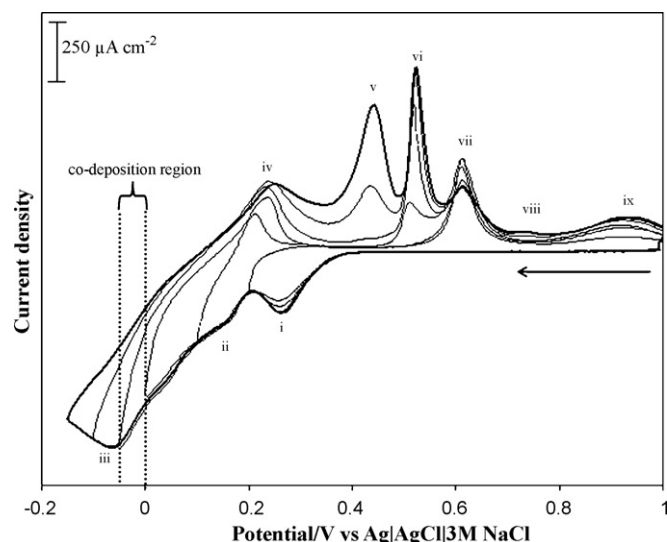


Fig. 5. Window opening cyclic voltammetry of the Au(111) electrode in 2.5 mM Bi(NO₃)₃, 2 mM TeO₂, 0.3 mM SeO₂ and 0.1 M HNO₃ solution. The scanning rate is 100 mV/s.

electrode scanned more negative potentials through 0.10 V, a relatively broad reduction peak, labeled ii, (at about 0.14 V) and three oxidation peaks, labeled iv, vi and ix, appear. Since the oxidation peaks, labeled iv and vi, occur at the same potentials in comparison with their counterpart peaks (labeled 4 and 6 in Fig. 4b), these anodic peaks correspond to the oxidation of Bi upd and second Te upd, respectively. Another oxidation peak, labeled ix, occurs at the same potential in comparison with its counterpart peak (at about 0.91 V), in Fig. 1. These observations indicate that the peak ii is considered to be result of the second Se upd peak as well as both the second Te upd peak and Bi upd peak. When the potential is reversed from 0.0 V and scanned positively, oxidation peaks, labeled iv, vi and ix, become larger. When the potential is scanned negatively to –0.1 V, two anodic peaks, labeled v and viii, arise at 0.44 and 0.75 V, respectively. The relatively small oxidation peak, labeled viii, occurs at the same potential in comparison with the oxidative stripping of the Se bulk in Fig. 2. Another oxidation peak, labeled v, occurs at the same potential in comparison with the dissolution of Bi₂Te₃ bulk in Fig. 4b. If the potential is reversed from –0.15 V and scanned positively, current density of peak v increases. It can be seen that peak v is the oxidative stripping peak of Bi₂Te₃ bulk. However, the other anodic peaks (labeled iv, vi, vii and ix), which are the oxidative stripping peaks of Bi upd, Te upd and Se upd, do not change with prolonged polarization.

Based on the above results, for electrodeposition potential of Bi, Te and Se in upd range can be determined from Fig. 5. If we keep the potential of the electrode constant at a potential that is in the middle of the co-deposition region, as shown in Fig. 5, which stands for a region between the reductive Bi upd, Te upd and Se upd, theoretically, Bi, Te and Se will be deposited simultaneously at the electrode at this potential. Because the value of this potential is not enough for the bulk deposition of Bi, Te and Se, there was no deposition of Bi(III) on Bi, Te(IV) on Te or Se(IV) on Se. Therefore, it should promote the atom-by-atom growth of the mixture of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃, or Bi₂Te_{3–y}Se_y at the substrate. Electrochemical measurements indicate that the composition of Bi₂Te_{3–y}Se_y films is influenced by the SeO₂ concentration in the co-deposition region between the reductive Bi upd, Te upd, and Se upd. In order to obtain the best stoichiometry of Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} compound, various SeO₂ concentrations were studied to optimize the stoichiometry of Bi, Te and Se elements in the films.

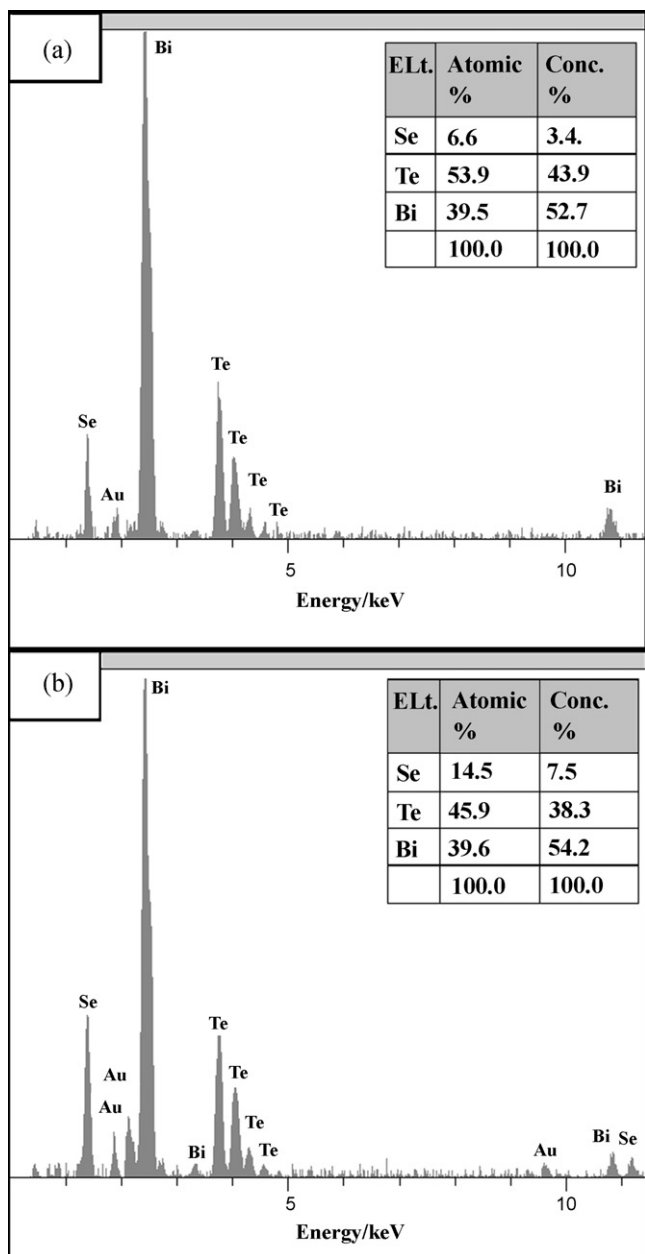


Fig. 6. EDS patterns of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films deposited at -0.02 V for 2 h from various deposition solutions: (a) 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 , 0.3 mM SeO_2 and 0.1 M HNO_3 solution and (b) 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 , 0.6 mM SeO_2 and 0.1 M HNO_3 solution.

3.2. Compositional, structural and morphological characterization of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films

In order to investigate the effect of SeO_2 concentration in the solution on the composition of the films, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films were prepared on Au(1 1 1) substrates by changing only SeO_2 concentration. The representative EDS pattern of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ with $y \sim 0.3$ deposited from 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 , 0.3 mM SeO_2 and 0.1 M HNO_3 solution is shown in Fig. 6a. When the concentration of SeO_2 in the deposition solution was elevated to 0.6 mM, the atomic percentage of Se element in the film was increased (see Fig. 6b). The results indicate that the content of Se in electrodeposited $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films is strongly dependent on the concentration of SeO_2 in the deposition solution. These results could mean that the film is a mixture of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 or that the $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ alloy is

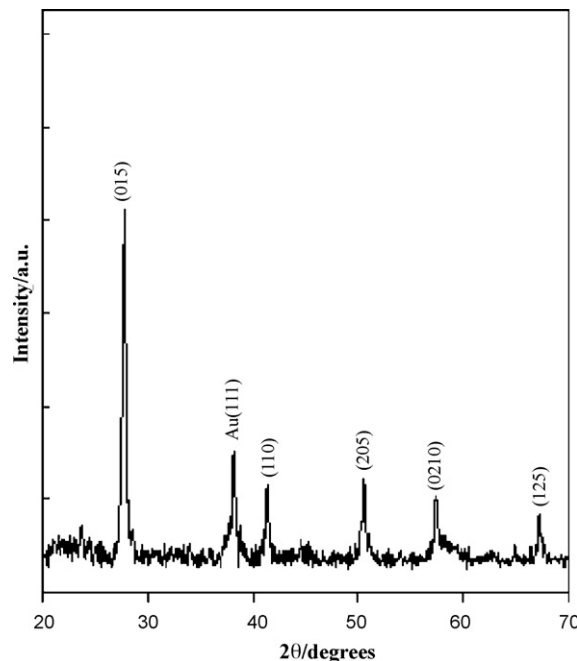
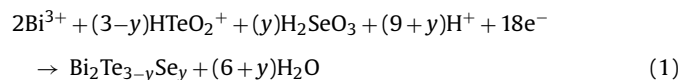


Fig. 7. Powder XRD diffractogram of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ film grown at -0.02 V for 2 h.

formed instead of elemental Te and one phase has formed. These findings are in agreement with the results in a Bi–Te–Se system as reported by previously workers [7,30].

XRD pattern of the film electrodeposited on Au(1 1 1) electrode at -0.02 V in a solution of 2.5 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 2 mM TeO_2 + 0.3 mM SeO_2 + 0.1 M HNO_3 is shown in Fig. 7. The diffraction peak observed at $2\theta = 38.18$ is due to the Au substrate. All the other diffraction peaks could be indexed to the hexagonal Bi_2Te_3 compound (JCPDS, 15–863), indicating that a single phase had formed. The peaks are slightly shifted to smaller d spacings compared to standard Bi_2Te_3 . In other words, the peaks are slightly shifted to larger $2\theta/\text{degree}$ values compared to standard Bi_2Te_3 . Nevertheless, there is only one set of peaks for every plane; we can confirm that the formation is of a single phase. In addition, no diffraction peaks from the elemental Bi and Te are detected. Consequently, the XRD result suggests that an electrodeposition carried out at the co-deposition region is able to induce a single-phase ternary alloy formation can be described as [7]:



The surface morphologies of the films prepared at -0.02 V for various deposition times were investigated with SEM and shown in Fig. 8. The SEM image in Fig. 8a, recorded for a 1 h deposition time, reveals a surface containing smooth granular crystallites with an average size of 0.5 μm . These granular crystallites become larger as the deposition time increases to 2 h and their surfaces are covered by thorn-like nanostructures (see Fig. 8b). These nanostructures may have potential applications in enhancing the thermoelectric performance. By increasing the deposition time, these crystallites become peach pit-like crystallites with average size of 2 μm (see Fig. 8c). However, the films in Fig. 8b and c are shown 3D growth characteristics. Accordingly above analyses for Fig. 3, there is not a big difference in the upd and bulk deposition potentials and that there would be a tendency for the Bi to deposit by a 3D nucleation and growth mechanism in parallel with any upd. Due to the 3D nucleation of Bi, some new Bi_2Te_3 or Bi_2Se_3 crystal nuclei will grow dominantly. Consequently, these results

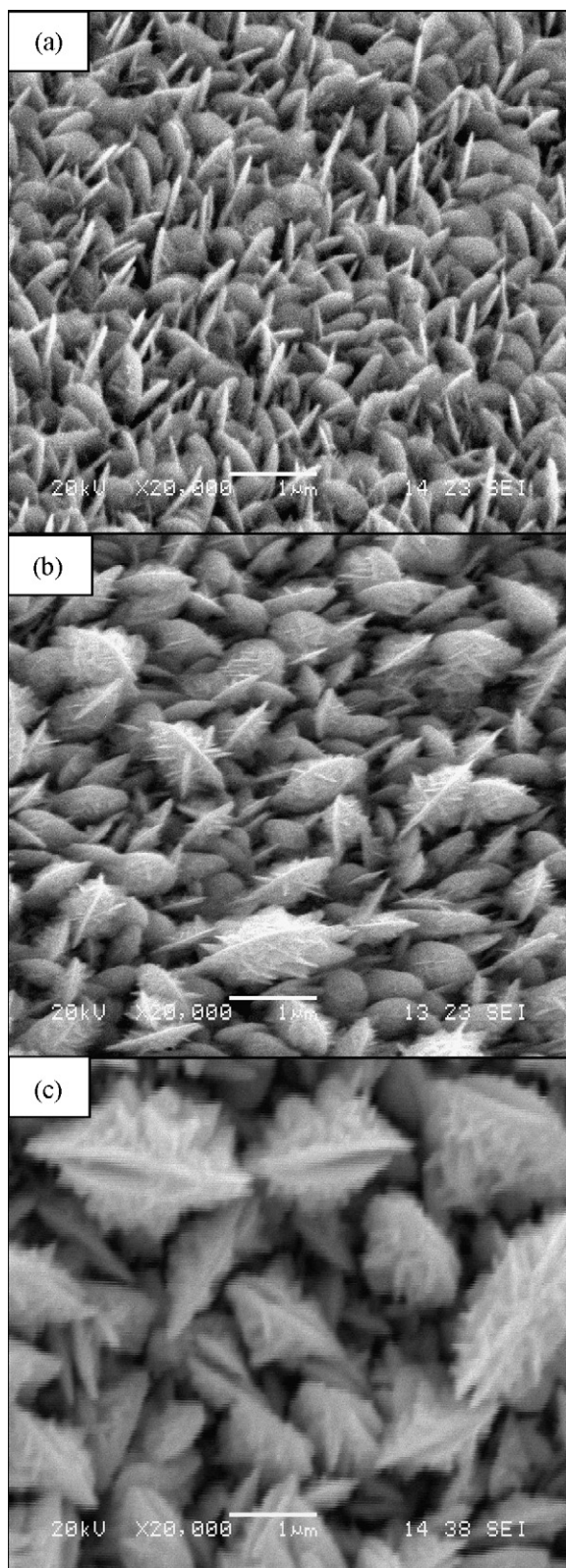


Fig. 8. SEM images of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ films deposited at -0.02 V for various deposition times: (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h.

show that the morphologies of electrodeposited $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films are strongly affected by the deposition times.

4. Conclusions

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films have been successfully prepared by an electrochemical co-deposition method, which based on the upd of Bi, Te and Se from a solution of Bi(III), Te(IV) and Se(IV) in 0.1 M HNO_3 . The cyclic voltammetry and EDS analyses indicated that the composition of the films can be controlled by using different concentrations of SeO_2 in the deposition solution. Consequently, the best stoichiometry of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ films was obtained by a co-deposition method. The films are polycrystalline and exhibit a single phase. SEM studies indicate that the surface of the substrates is covered by granular crystallites with the average size of $2 \mu\text{m}$.

Acknowledgments

This work was funded by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under project number 107T398. Its assistance is gratefully acknowledged. The authors are grateful to Dr. Murat Alanyaloğlu for his valuable discussions and comments.

References

- [1] G.-R. Li, F.-L. Zheng, Y.-X. Tong, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1226.
- [2] T. Ohta, T. Kajikawa, Y. Kumashiro, *Electr. Eng. Jpn* 110 (1990) 14.
- [3] S. Hava, H.B. Sequiera, R.G. Hunsperger, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1727.
- [4] D.Y. Lou, *Appl. Opt.* 21 (1982) 1602.
- [5] A. Ioffe, *Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch, London, 1957.
- [6] D.D. Frari, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *Thin Solid Films* 483 (2005) 44.
- [7] M. Martin-Gonzalez, G.J. Snyder, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *Nano Lett.* 3 (2003) 973.
- [8] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, S.Q. Bao, X.A. Fan, T.J. Zhang, K. Cui, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4041.
- [9] A. Boyer, E. Cisse, *Mater. Sci. Eng. B* 113 (1992) 103.
- [10] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry, *J. Cryst. Growth* 170 (1997) 817.
- [11] A. Foucaran, A. Sackda, A. Giani, F. Pascal Delannoy, A. Boyer, *Mater. Sci. Eng. B* 52 (1998) 154.
- [12] J. George, B. Pradeep, *Solid State Commun.* 56 (1) (1985) 117.
- [13] A. Heinrich, H. Griessmann, G. Behr, K. Ivanenko, J. Schumann, H. Vinzelberg, *Thin Solid Films* 381 (2001) 287.
- [14] D.M. Kolb, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, New York, 1978, p. 125.
- [15] B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 543.
- [16] B.H. Flowers, T.L. Wade, J.W. Garvey, M. Lay, U. Happek, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 273.
- [17] B.W. Gregory, D.W. Suggs, J.L. Stickney, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1279.
- [18] Ü. Demir, C. Shannon, *Langmuir* 10 (1994) 2794.
- [19] G. Pezzatini, S. Caporali, M. Innocenti, M.L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.* 475 (1999) 164.
- [20] I. Villegas, J.L. Stickney, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 686.
- [21] R. Vaidyanathan, J.L. Stickney, U. Happek, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1321.
- [22] T. Öznülüer, Ü. Demir, *J. Electroanal. Chem.* 529 (2002) 34.
- [23] T. Torimoto, A. Obayashi, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 359.
- [24] V. Venkatasamy, N. Jayaraju, S.M. Cox, C. Thambidurai, J.L. Stickney, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) H720.
- [25] M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 566.
- [26] T. Öznülüer, İ. Erdoğan, İ. Şişman, Ü. Demir, *Chem. Mater.* 17 (2005) 935.
- [27] T. Öznülüer, İ. Erdoğan, Ü. Demir, *Langmuir* 22 (2006) 4415.
- [28] İ. Şişman, M. Alanyaloğlu, Ü. Demir, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2670.
- [29] S. Michel, N. Stein, M. Schneider, C. Boulanger, J.-M. Lecuire, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 23.
- [30] L. Bu, W. Wang, H. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3360.
- [31] A. Zimmer, N. Stein, H. Terry, C. Boulanger, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1902.
- [32] X.-H. Li, B. Zhou, L. Pu, J.-J. Zhu, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 771.
- [33] D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [34] A. Hamelin, *Mod. Aspects Electrochem.* 16 (1985) 1.
- [35] B.M. Huang, T.E. Lister, J.L. Stickney, *Surf. Sci.* 392 (1997) 27.

- [36] M. Alanyalıoğlu, Ü. Demir, C. Shannon, *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 21.
- [37] T.A. Sorenson, K. Varazo, D.W. Suggs, J.L. Stickney, *Surf. Sci.* 470 (2001) 197.
- [38] T.E. Lister, J.L. Stickney, *Appl. Surf. Sci.* 107 (1996) 153.
- [39] Z. Qiao, W. Shang, C. Wang, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 171.
- [40] C.A. Jeffrey, D.A. Harrington, S. Morin, *Surf. Sci.* 512 (2002) L367.
- [41] I. Nicić, J. Liang, V. Cammarata, M. Alanyalıoğlu, Ü. Demir, C. Shannon, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12247.
- [42] W. Zhu, J.Y. Yang, D.X. Zhou, C.J. Xiao, X.K. Duan, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3579.
- [43] H. Gomez, R. Henriquez, R. Schrebler, G. Riveros, R. Cordova, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 821.
- [44] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C546.
- [45] E.J. Menke, Q. Li, R.M. Penner, *Nano Lett.* 4 (2004) 2009.

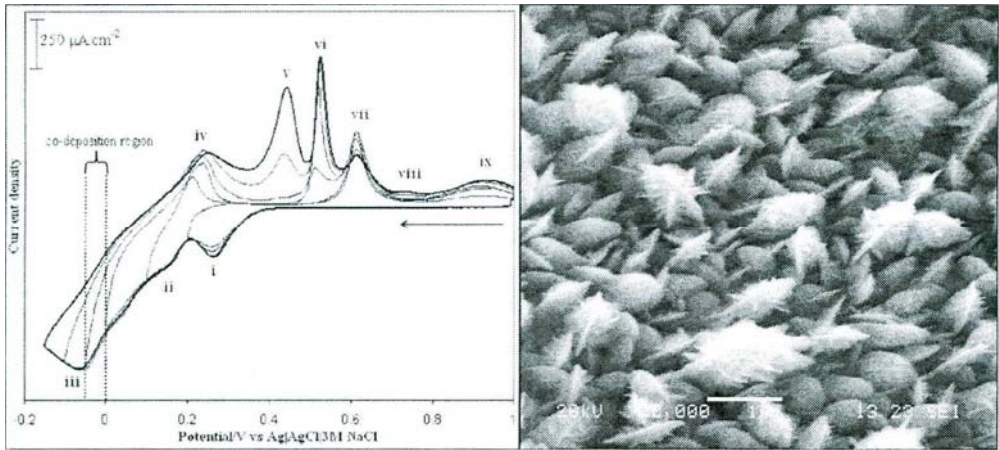
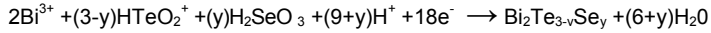
Elektrokimyasal Bir Yöntemle $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ İnce Filmlerinin Sentezi

Hilal KÖSE, Mustafa BIÇER, Ali Osman AYDIN, İlkay ŞİŞMAN

Sakarya Üniversitesi, Fen -Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 54187, Sakarya, Türkiye

hilal.kose@hotmail.com

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filmleri Au(111) substratları üzerinde yeni bir elektrokimyasal kodepozisyon metodu ile 25 °C'de depozit edildi. Bi, Te ve Se'un elektrokimyasal davranışları ve upd depozisyon potansiyelleri dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlendi (Şekil 1.a). Elektrokimyasal sentez, Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrotuna karşı -0,02 V ta 2,5mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2 mM TeO_2 ve 0,3 mM SeO_2 içeren asidik çözeltilerden yapıldı. Oluşum reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi olmaktadır [1]:



Şekil 1. Au(111) substratı üzerinde a) Bi(III), Te(IV) ve Se(IV) içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı ve b) depozit edilen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ince filminin SEM görüntüsü

Yapılan çalışmalar sonucunda, termoelektrik uygulamalar için en uygun stokiyometriye sahip $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [2] kompozisyonu elde edilmiştir [3]. Sentezlenen ince filmlerin karakterizasyonu XRD, SEM ve EDS teknikleriyle yapılmıştır.

Kaynaklar:

- [1] Gonzalez, M. M.; Synder, G. J.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; San ds, T.; Stacy, A. M. Nano Letters, 3,973 -977, 2003.
- [2] Rowe, D.M. (Ed.), CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Pres, Boca Raton, 1995.
- [3] Köse, H.; Biçer, M.; Tütünoğlu, Ç.; Aydın, A.O., Şişman İ. Electrochimica Acta, 54, 1680 -1686, 2009.



Electrochemical synthesis of CdS nanowires by underpotential deposition in anodic alumina membrane templates

Mustafa Biçer, Ali Osman Aydın, İlkay Şişman*

Department of Chemistry, Arts and Sciences Faculty, Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 September 2009
Received in revised form 30 January 2010
Accepted 6 February 2010
Available online 13 February 2010

Keywords:

CdS
Nanowires
UPD
Electrochemical co-deposition
Optical properties

ABSTRACT

Cadmium sulfide (CdS) nanowires were electrosynthesized within the pores of the anodic alumina membranes (AAM) using underpotential deposition (UPD) through an electrochemical co-deposition at room temperature (25 °C). The nanowire arrays were grown from an aqueous solution of CdSO₄, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and Na₂S at pH 4.0. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV–vis absorption spectroscopy, and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to characterize the nanowires. These nanowires have uniform diameters of approximately 90 nm, and their lengths are up to 7 μm. XRD analysis reveals that the electrosynthesized nanowires deposited at –500 mV (vs. Ag/AgCl) have a preferential orientation along (1 1 0) direction for hexagonal crystal. Electrochemical and EDS results of the deposits confirm that the atomic ratio of Cd to S is very close to 1:1 stoichiometry. UV–vis absorption measurement shows a blue-shifted absorption at 488 nm because of the quantum confinement at low dimensions.

Crown Copyright © 2010 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, one-dimensional (1D) semiconductor nanowires have attracted heightened attention due to their unique properties as well as their potentially wide applications in electronic, optical structures and devices [1–3]. CdS has extensive applications in the nonlinear optical materials, light-emitting diodes, solar cells, electronic and optoelectronic devices owing to its wide band gap (2.4 eV) II–VI semiconductor property at room temperature [4]. Several experimental approaches have been reported to synthesize 1D CdS nanostructures including template-assisted electrochemical synthesis [5], laser ablation [6], vapor–liquid–solid [7], colloidal micelle [8], solvothermal methods [9], etc. Electrochemical deposition of CdS nanowires using anodic alumina membrane (AAM) template is very attractive because synthesis of its easy fabrication process, low cost and controlled growth [5,10]. Furthermore, AAM templates, which are produced and sold commercially as filters, have ordered and vertical one-dimensional channels, a high-pore density, and high-aspect ratio pores.

Traditionally, electrochemical techniques have been used to grow semiconductor thin films on conductive surfaces. Because electrochemical techniques are inexpensive, operate at ambient temperatures and pressure, and provide film thickness control. Among the electrochemical techniques, electrochemical atomic

layer epitaxy (ECALE) technique promises to overcome the problems associated with other electrochemical methods, including the formation of highly polycrystalline deposits [11]. In ECALE, a surface limited reaction through underpotential deposition (UPD) is used to synthesize a compound by depositing each element from their separate solutions [12]. However, this method is very time-consuming and produces a large amount of dilute wastewater since the substrate is rinsed after each deposition. Automated deposition systems by ECALE were developed to overcome these problems [13]. Recently, Öznülür et al. have developed an electrochemical co-deposition method, based on co-deposition from the same solution of the precursors of the target compound at a constant potential, which is determined from the UPD potential of each precursor [14]. This method has been successfully applied to obtain thin films of PbS, CdS, and Bi₂Te_{3–y}Se_y [14–16].

In the recent past, CdS nanowires have been fabricated in the channels of AAM templates by electrodeposition in nonaqueous solution containing CdCl₂ and elemental S, but high temperature and expensive organic reagent (dimethylsulfoxide) are necessary in order to dissolve elemental S in the method [5,10,17]. However, Li and Penner reported that the two-step electrochemical/chemical (E/C) synthesis in graphite surfaces is an efficient method to fabricate photoconductive CdS hemicylindrical shell nanowires with diameters in the range of 116–550 nm [18]. On the other hand, no work has been reported on the formation of CdS nanowires at room temperature with aqueous solutions by both ECALE and electrochemical co-deposition method, where the co-deposition potential based on the UPD of each element.

* Corresponding author. Tel.: +90 264 295 6063; fax: +90 264 295 5950.
E-mail address: isisman@sakarya.edu.tr (I. Şişman).

In this paper, we first report the electrochemical co-deposition of CdS nanowires in pores of AAM template from an aqueous solution of CdSO₄, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and Na₂S at room temperature. The appropriate co-deposition potential was determined by cyclic voltammetry studies. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV–vis absorption spectroscopy, and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to characterize these nanowire arrays. Our results indicated that the electrochemical co-deposition method can produce crystalline, stoichiometric and uniform nanowires as well as CdS thin films grown by this method [15].

2. Experimental

Cyclic voltammetry studies and electrodepositions were performed with a PAR model 2273 potentiostat/galvanostat connected to a three-electrode cell system (K0269A Faraday Cage, PAR) under a N₂ atmosphere, at room temperature (25 °C). For cyclic voltammetry measurements, Au(1 1 1) substrate was used as the working electrode. All surface area calculations were carried out by voltammetry technique in 5.0 mM Fe(CN)₆³⁻ aqueous solutions containing 1 M KCl in for single-crystal Au(1 1 1) electrode. The Au(1 1 1) working electrode similar to a ball-shaped droplet was (1 1 1)-oriented single-crystal gold (Alfa-Johnson Matthey, 99.995%) prepared as previously described by Hamelin [19]. On the other hand, an Au/anodic alumina membrane (Au/AAM) composite was used as a working electrode for electrodeposition process. AAM templates (13 mm in diameter) with an average pore diameter of 100 nm in thickness of 60 μm were purchased from Whatman International Ltd. The working electrode was prepared as follows: a layer of Au was thermally evaporated onto one side of AAM to make the surface electrically conductive. An Ag/AgCl/3 M NaCl (+207 mV vs. SHE) was served as the reference electrode, and a platinum wire was used as the counter electrode. Solutions were prepared with deionized water (i.e., >18 MΩ). The electrolyte for the electrodeposition of CdS nanowires contains a mixture of 10 mM CdSO₄ (CdSO₄·8/3H₂O, Merck), 0.1 M EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O, Merck), and 2 mM Na₂S (Na₂S·9H₂O, Merck). The pH of the solution was adjusted to 4.0 ± 0.1 by using CH₃COONa/CH₃COOH buffer. EDTA was used to form a CdEDTA²⁻ complex in order to prevent the chemical precipitation of Cd²⁺ and S²⁻ as CdS. Prior to each experiment, the electrolyte solutions were purged with purified N₂ gas for 15 min. The deposition potential for CdS was determined from cyclic voltammetry data of Cd and S in the presence of EDTA. The electrodeposition of CdS nanowires were performed at -500 mV since this potential value is suitable with the UPD of Cd and S. When the electrodeposition was performed for an appropriate time (usually 5–7 h), the nanochannels were completely filled with CdS deposits, and it could be found that the surface of AAM turned yellow because overfilled products covered on the top surface of the AAM. The AAM filled with CdS nanowire arrays was then rinsed with double-distilled water and absolute ethanol sequentially and dried in air at room temperature.

X-ray diffractometry (XRD, Rigaku, D-max 2200 with Cu Kα radiation), scanning electron microscopy (SEM, JEOL, JSM-6060LV), and transmission electron microscopy (TEM, JEOL-2010) were used to study the crystalline structure and morphology of nanowire arrays. The chemical compositions of the nanowires were determined by an energy dispersive spectrometer (EDS) attached to the SEM. UV–vis absorption spectrum of the nanowires was recorded in wavelength range 360–800 nm using a Shimadzu UV–vis 2401 spectrophotometer. The overfilled nanowires or particles on the surface of the AAM were mechanically polished away using superfine Al₂O₃ powders for XRD measurements. For SEM observa-

tions and EDS measurements, the AAM was partly dissolved with 0.1 M NaOH solution at 25 °C, and then carefully rinsed with deionized water several times. The residual solution on the surface of the template was carefully rinsed with distilled water several times. For UV–vis and TEM observations, the AAM was completely dissolved with 1 M NaOH solution at 25 °C and then rinsed with absolute ethanol. A drop of solution was placed on a carbon grid and allowed to dry prior to transmission electron microscopy analysis.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemistry

A representative cyclic voltammogram for S UPD on the Au(1 1 1) working electrode in 0.1 M EDTA and 2 mM Na₂S solutions at pH 4.0 is shown in Fig. 1a. Broad anodic deposition peak A_S (at -515 mV) is associated with desorption peak C_S (at -545 mV) for one atomic layer of S. The voltammetric behavior of the S UPD is essentially identical to that reported for aqueous solutions [15,20,21]. Integration of the anodic peak (A_S) leading to the formation of S_{ad} layer yields a charge 135 μC/cm² corresponding to roughly 1/3 monolayers with respect to Au atoms per cm², provided that two electrons transferred per H₂S [20,21]. Fig. 1b shows a cyclic voltammogram of Cd on Au(1 1 1) at the underpotential range in aqueous solution containing CdEDTA²⁻ ions at the same pH. The broad cathodic peak (labeled C₁, -350 mV) corresponds to Cd UPD. Subsequent deposition (labeled C₂) involves a mixture of Cd UPD and Au–Cd alloy formation [22]. On the reverse scan, the broad stripping peak about -450 mV corresponds to dissolution of Cd from the alloy, while that at -120 mV corresponds to stripping Cd UPD. This alloy formation is not strictly a surface-limited reaction as is the UPD [23]. Based upon the two electrons process for Cd_{ad} reduction and oxidization, the coverage for the reductive peak C₁, prior to alloy formation, corresponds to approximately 1/3 monolayers and agrees well with that from coulometric study of the Cd UPD on Au(1 1 1) by Stickney and co-workers [24]. If the potential is scanned towards more negative values, a third reductive peak

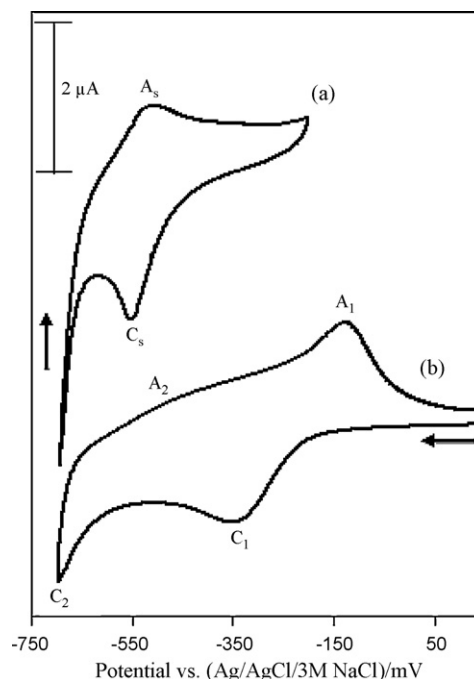


Fig. 1. Overlapped cyclic voltammograms of Au(1 1 1) electrode in 0.1 M EDTA solution (pH 4.0) containing: (a) 2 mM Na₂S and (b) 10 mM CdSO₄ at 100 mV/s.

C_3 appears at -800 mV for the Cd bulk deposition (Fig. 2a). Reversing the potential scan, the oxidation of the Cd bulk occurs giving an anodic current peak A_3 . Compared to a solution of Cd^{2+} in a noncomplexing electrolyte [20], peak C_1 is approximately 250 mV more negative potentials. This is a direct indication of the binding of Cd^{2+} by $EDTA^{4-}$. A similar shift has been observed for the deposition of Cd on an Au/S electrode by UPD in the presence of triethanolamine and cysteine as chelating reagents [25]. In comparison with $CdEDTA^{2-}$ electrolyte at pH 5.0 [15], both cathodic UPD and anodic UPD peak potentials are shifted toward more positive potentials. These observations indicate that the reduction and oxidation potentials of $CdEDTA^{2-}$ are dependent on the pH value of the electrolyte. It is known that the presence of certain adsorbing anions in the electrolyte can affect the deposition process as well as the structure of electrodeposited layers [26]. Therefore, we intentionally added 0.05 M solutions of NO_3^- and SO_4^{2-} anions in both of $CdEDTA^{2-}$ and Na_2S solutions to determine whether any of their electrochemical behaviors were influenced by the adsorption of these anions. We found that the charge and potential of the peaks in the cyclic voltammograms of Cd and S were affected slightly in the presence of these anions.

Figs. 2b and 3b show the cyclic voltammograms of S-modified Au(1 1 1) substrate in a mixture of 10 mM $CdSO_4$ and 0.1 M EDTA solutions at pH 4.0. Briefly, the UPD peak, labeled C_1 in Figs. 1b and 2a, occurs at about -410 mV, shifted to more negative potentials compared with bare Au(1 1 1) (see Figs. 2b and 3b). Similar potential shifts have been reported in a number of other studies on Te–Ag(1 1 1) [27] and S–Au(1 1 1) systems [20]. Anodic stripping peak, labeled A_1 , is slightly shifted to more positive potentials compared with the voltammogram of Cd on bare Au(1 1 1). In addition to these results, the bulk deposition potential of Cd (C_3) has the same potential as on bare Au(1 1 1). The underpotential shift, ΔE_p , the difference between the UPD potential and the bulk deposition potential; is smaller for C_1 on Au(1 1 1)–S than on bare Au(1 1 1). This observation indicates that the deposition of Cd at -410 mV on the Au(1 1 1)–S surface requires less energy than the deposi-

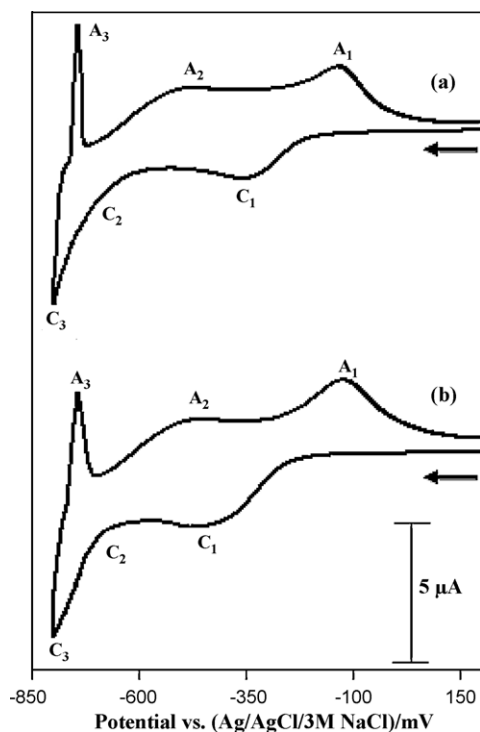


Fig. 2. Cyclic voltammograms of bare Au(1 1 1) (a) and of S-covered Au(1 1 1) (b) in 10 mM $CdSO_4$ with a 0.1 M EDTA solution, pH 4.0. Scan rate: 100 mV/s.

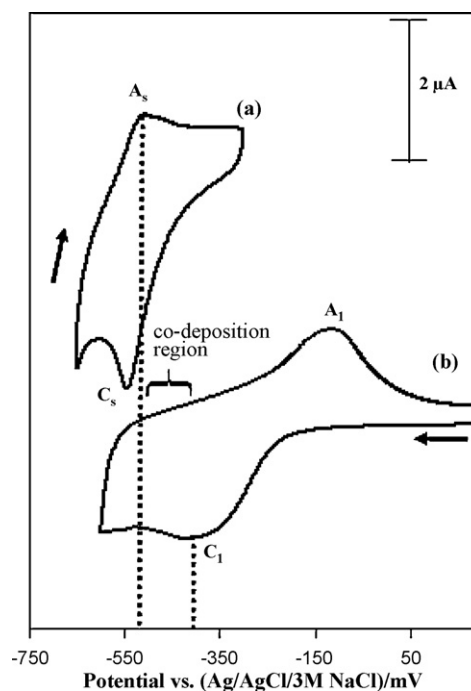


Fig. 3. Cyclic voltammograms for the Cd-covered Au(1 1 1) (a) obtained from 2 mM Na_2S + 0.1 M EDTA solution, pH 4.0 and for the S-covered Au(1 1 1) (b) obtained from 10 mM $CdSO_4$ + 0.1 M EDTA solution, pH 4.0. The scan rate is 100 mV/s.

tion on bare Au(1 1 1). The underpotential shift ΔE_p , is related to the difference between the work function of the depositing metal and that of the substrate [28]. Therefore, interactions of Cd with the substrate weaker than that with the adsorbed S atoms could shift the underpotential deposition towards more negative potential. Moreover, the underpotential shift, between the peak C_1 and bulk deposition, is decreased, which is equivalent to a reduction in bond strength between Cd adatoms and the substrate surface. This change in bond strength should be caused by the interaction of the adsorbed S atoms with Cd atoms, which is obviously stronger than that with the substrate atoms. Consequently, it will make Cd deposition occurs at a more positive potential than that on the bare Au electrode. For the same reason, the shift of anodic stripping peak towards more positive potentials should be caused by the interaction of Cd atoms with the adsorbed S atoms, which is obviously stronger than that with the substrate atoms and makes the Cd deposit more stable.

The electrochemistry of S on Cd-modified Au(1 1 1) in a solution containing 2 mM Na_2S and 0.1 M EDTA at pH 4.0 is almost the same as on bare Au(1 1 1) (Fig. 3a). Both the deposition and stripping peaks are slightly shifted to more positive potentials. The potential shift for the deposition of S on the Au(1 1 1)–Cd has almost the same potential shift (~ 10 mV) as for the stripping of S from the Au(1 1 1)–Cd electrode.

The stability of Cd adatoms on Au(1 1 1) surface was investigated in open-circuit condition and during transference from one solution to another. The thin line, shown in Fig. 4b, was obtained in 10 mM $CdSO_4$ + 0.1 M EDTA solution after the Au(1 1 1) electrode kept at -500 mV for 1 min, then the electrode was held into the same solution for 3 min at the open-circuit conditions. As compared, the thick line in Fig. 4a corresponds to the voltammetric profile in the same solution onto a bare electrode surface. When the external electrode polarization was switched off, the oxidation peak A_1 slightly decreased. Cd adatoms were deposited on the Au(1 1 1) at -500 mV in the solution 10 mM $CdSO_4$ + 0.1 M EDTA. Then the external polarization was switched off, Au(1 1 1)–Cd electrode was rinsed in deionized water and was transferred into the

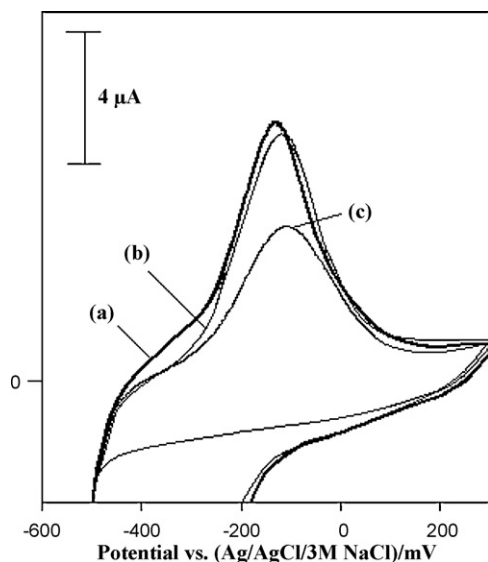


Fig. 4. Cyclic voltammograms of Au(111) electrode in 10 mM CdSO₄ + 0.1 M EDTA solution, pH 4.0. (a) The thick line was obtained on a bare electrode surface. (b) The electrode was kept at -500 mV for 1 min, then the electrode was held for 3 min at open-circuit conditions, and the anodic scan was performed from -550 to 300 mV. (c) Anodic potentiodynamic curve was obtained after Au(111)-Cd electrode had been transferred into the other electrochemical cell, which contained an acetate buffer solution, pH 4.0. Scan rate: 50 mV/s.

other cell, with an acetate buffer solution, pH 4.0. Anodic scan was carried out from the -550 to 300 mV. The peak A₁ suggests that Cd is retained on the surface of the electrode when the latter is transferred from one electrochemical cell into other one (Fig. 4c). These results indicate that the Au(111)-Cd system is sufficiently stable under the open-circuit conditions.

The electrochemical behaviors S and Cd onto an Au/AAM/CdS electrode were investigated. This electrode was obtained from an Au/AAM substrate electrodeposited at -500 mV for 5 min into 10 mM CdSO₄ + 2 mM Na₂S + 0.1 M EDTA solution, pH 4.0. Fig. 5a shows the cyclic voltammogram of the S on the Au/AAM/CdS surface in the UPD region of S in Na₂S solution. As can be seen, the cyclic voltammogram is almost the same as on Au(111)/Cd. However, the stripping peak is slightly shifted to more negative potentials. We have also investigated the voltammetric behavior of Cd on the Au/AAM/CdS surface (Fig. 5b). The cathodic peak for the deposition of Cd is shifted toward more negative potentials compared with that on the Au(111)/S substrate. Similar behavior was observed in Strel'tsov and co-worker's study on Cd UPD onto a *n*-Si/CdTe electrode [29]. These results indicate that the co-deposition of CdS on the Au/AAM surface can be possible in the UPD regions of S and Cd.

Based on the above results, for electrodeposition potential of Cd and S in UPD range can be determined from Figs. 3 and 5. If the potential of the working electrode was kept constant at a potential between the reductive UPD wave of CdEDTA²⁻ and the oxidative UPD wave of S²⁻ (co-deposition region), Cd and S would deposit underpotentially at the electrode surface. These underpotentially deposited Cd and S atoms react to form the CdS. Since the potential values of the co-deposition region are not enough for the bulk deposition of Cd and S, deposition of CdEDTA²⁻ on Cd or S²⁻ on S will not occur. Therefore, it should promote the electrochemical atom-by-atom growth of CdS nanowires.

The electrochemical quantification of the deposits was obtained by stripping voltammetry. Fig. 6 shows the stripping voltammograms recorded in an acetate buffer solution of pH 4.0 after 10 min electrodeposition at -500 mV. Starting to scan from -350 to -650 mV, the stripping peak of S was displayed at about -530 mV.

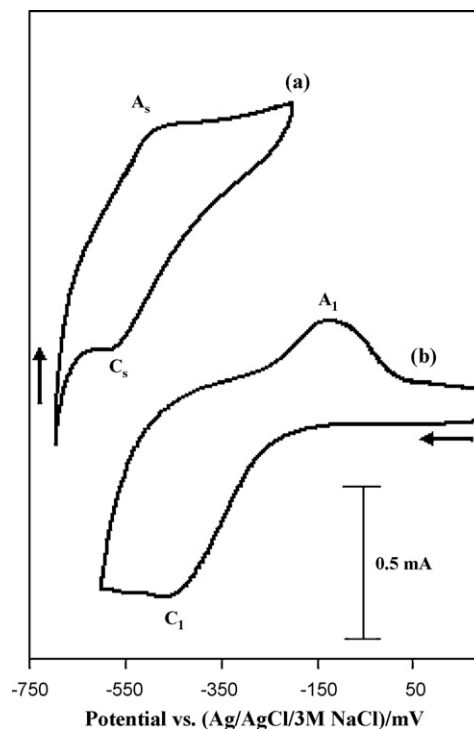


Fig. 5. Cyclic voltammograms of Au/AAM/CdS electrode (a) in 2 mM Na₂S + 0.1 M EDTA solution, pH 4.0 and (b) 10 mM CdSO₄ + 0.1 M EDTA solution, pH 4.0. The scan rate is 100 mV/s.

Reversing the potential, the stripping of Cd was observed at a potential of -130 mV. In the second and subsequent sweeps, no stripping peak of Cd appears to indicate that Cd was completely removed from the surface at the first scan. However, the complete stripping of S requires more than three cycles. The coulometric stripping of the resulting CdS indicated that the coverages of S and Cd were nearly 1:1 under most of the deposition conditions studied. This confirms the CdS nature of the deposited film. In addition, the quantity of Cd and S deposited onto the electrode can be evaluated from the charge of the stripping voltammetric peaks, an evalua-

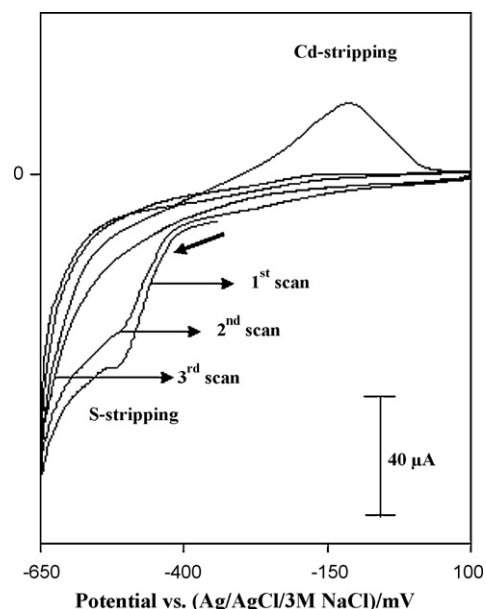


Fig. 6. Oxidative and reductive cyclic voltammograms of CdS deposit in an acetate buffer solution of pH 4.0 after 10 min deposition. Scan rate: 100 mV/s.

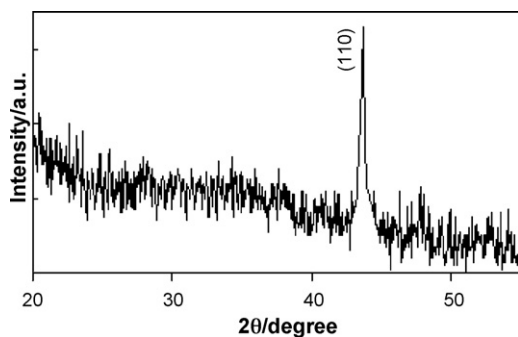


Fig. 7. Powder XRD pattern of the CdS nanowires embedded in the AAM template.

tion which approximately yielded the surface coverage of 8 layers of CdS.

In addition, the deposition current during CdS nanowire arrays electrodeposition into the AAM template at -500 mV was investigated. When the electrodeposition was performed for 6 h, it was observed that the current values dropped from 60 to 15 μ A slowly. This decrease suggests the formation of a poorly conducting structure in the template.

3.2. Crystal structure and composition

XRD pattern of the CdS nanowires electrodeposited on amorphous AAM at -500 mV for 6 h in a solution of 10 mM CdSO₄ + 2 mM Na₂S + 0.1 M EDTA is shown in Fig. 7. It can be seen that a weak and broad peak at $2\theta = 43.7$ corresponds to a hexagonal wurtzite-structured CdS, having the preferential orientation along the (110) plane (JCPDS, 41-1049). The broad XRD peak is ascribed to the small grain size. On the other hand, a slight broad peak at 2θ between 28° and 40° is attributed to the amorphous AAM template [30]. The reason for the weak diffraction peak derived from that CdS nanowires were deposited into the AAM template, not covered on its surface. In addition, it is indicated that the nanowires might be composed of small grains. However, no diffraction peaks from the elemental Cd and S were detected.

The chemical composition of the nanowires was determined by EDS. In the EDS spectrum of the CdS nanowires on partly dissolved AAM shown in Fig. 8, five peaks are found. Weak signals from the O and Na atoms were recorded along with the strong signals of Al, S, and Cd atoms. The Al peak in the spectrum results from alu-

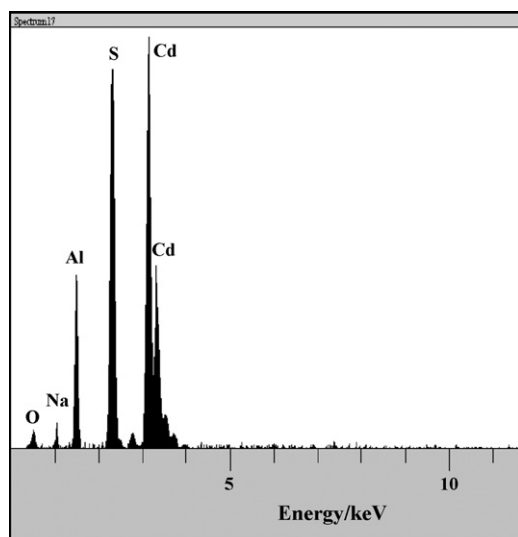


Fig. 8. The EDS spectrum of CdS nanowires prepared by template-electrodeposition in AAM.

mina. EDS analyses of different regions of the electrodeposited CdS nanowires on AAM gave the similar results. Quantitative analysis of the spectrum indicates that the atomic composition of the nanowires is 48.9% Cd and 51.1% S, which is very close to 1:1 stoichiometry.

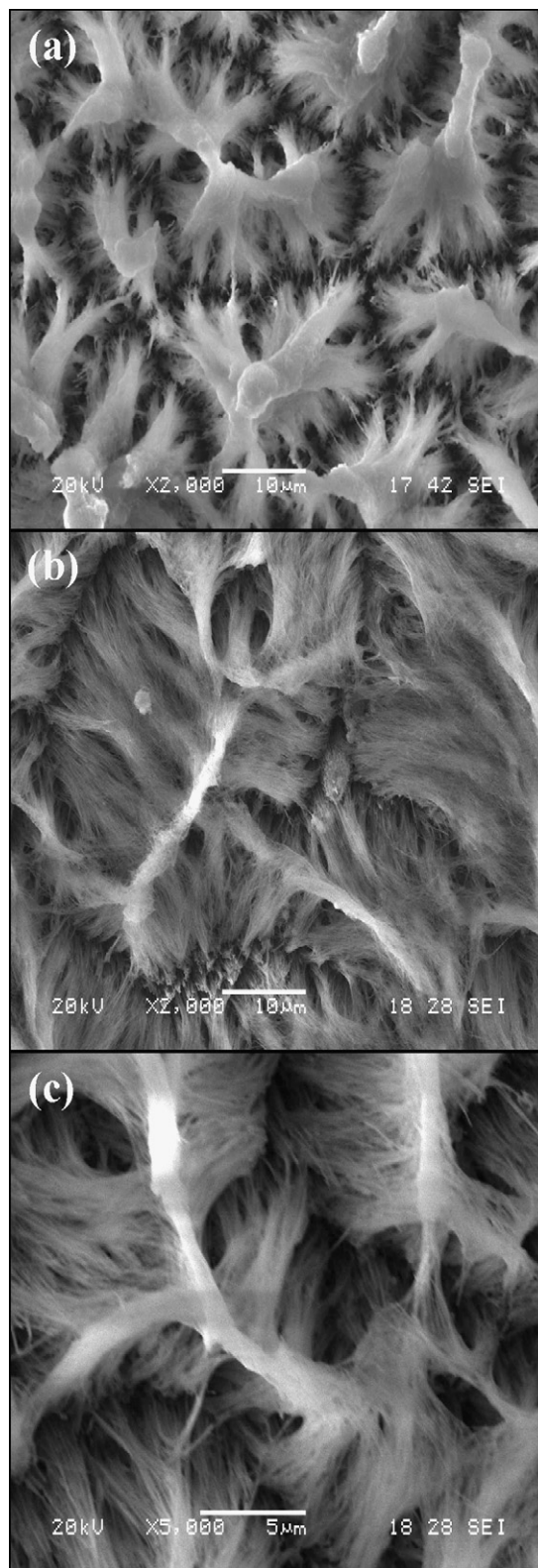


Fig. 9. SEM images of CdS nanowire arrays after etching times of 10 min (a) and 15 min (b and c), respectively.

3.3. Morphology

Fig. 9a shows the SEM morphology of the CdS nanowires after the AAM template has been etched in 0.1 M NaOH for 10 min. However, it can be seen from Fig. 9a that the length of the nanowires is

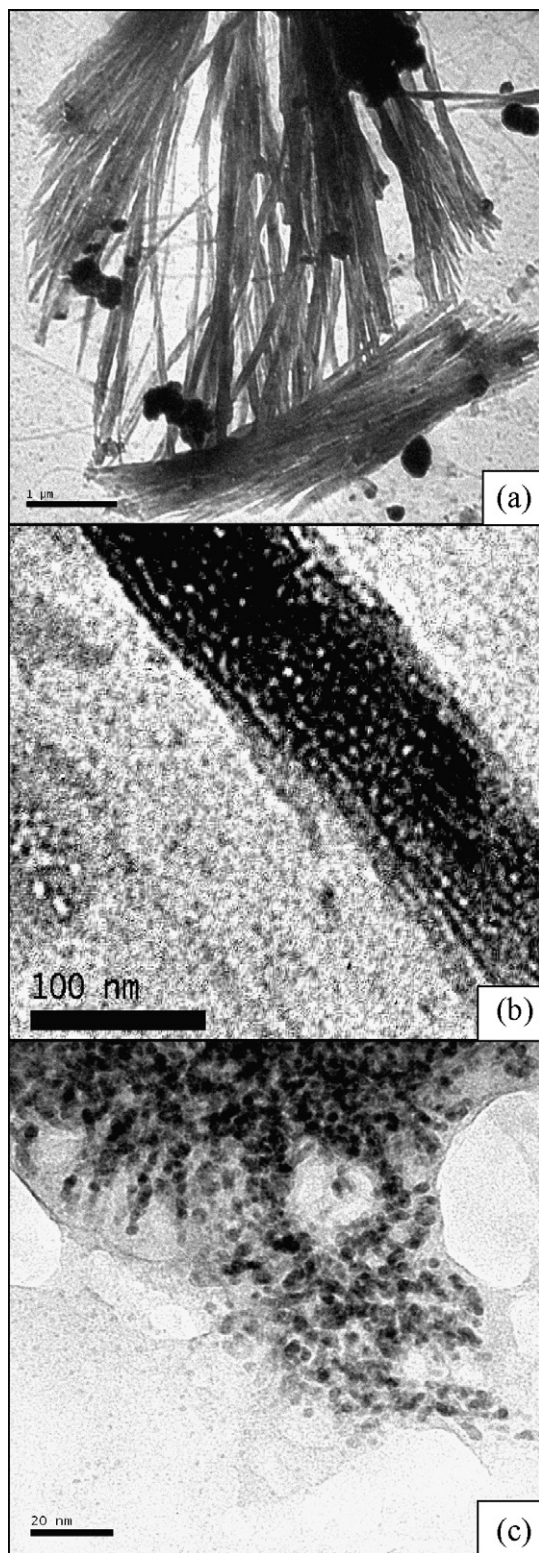


Fig. 10. (a) A typical TEM image of the CdS nanowires electrodeposited in the AAM shown after the complete dissolution of AAM in 1 M NaOH at 25 °C. (b) A TEM image of individual CdS nanowire. (c) A locally enlarged TEM image of the tip of individual CdS nanowire.

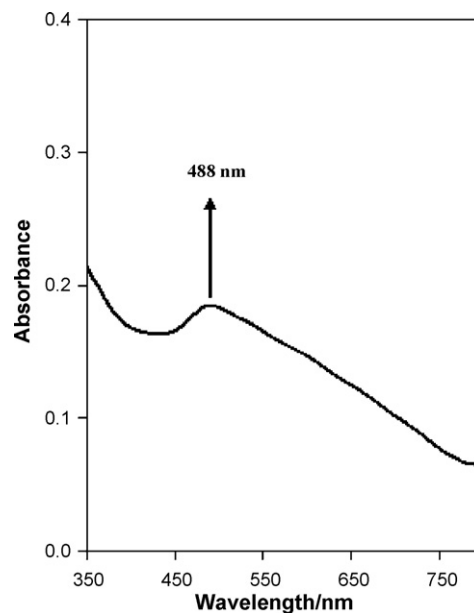
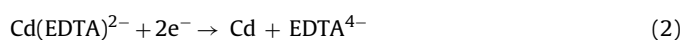


Fig. 11. Typical UV-vis absorption spectrum of CdS nanowires after complete removal of AAM template. The sample was prepared at -500 mV for 7 h.

shorter than the template thickness (about $60 \mu\text{m}$). The reason why the lengths of nanowires were shorter is that the partial removal of the membrane with 0.1 M NaOH solution. Fig. 9b and c is different magnification SEM micrographs of the CdS nanowires after the template has been etched for 15 min. It is clear that the exposed length of the CdS nanowires increases with an increase in the eroding time. It can be seen that a large number of CdS nanowires were liberated from the template and aggregated at the tips due to the van der Waals interaction between them. These results indicate that the length of the nanowires may reach $60 \mu\text{m}$ when the template is completely dissolved with NaOH.

Transmission electron micrographs of CdS nanowires completely removed from the template are shown in Fig. 10. It can be seen from Fig. 10a that the length of the nanowires is about $7 \mu\text{m}$. Although the length of the nanowires is much less than Fig. 9b, it does not mean that the nanowires are so short because, during the preparation of samples for TEM observation, the nanowires are easily broken by the ultrasonic stirring [31]. Similar images were recorded for many of the samples used in this study. The TEM image at higher magnification of CdS nanowire is presented in Fig. 10b. From this image, it can be seen more clearly that the diameter of the nanowire is about 90 nm close to the pore size of the AAM template. A locally enlarged TEM image of the tip of individual nanowire is shown in Fig. 10c. It can be seen that the nanowire was composed of nanoparticles with diameters in the range of $4\text{--}6 \text{ nm}$. As can be seen from Figs. 9 and 10, the AAM template induces the morphology of the deposited CdS nanowires.

Consequently, formation of CdS nanowires in the AAM template in EDTA solution containing Cd^{2+} [18,30] and H_2S at pH 4.0 may be written in the following equations:



According to this sequence, CdS formation inside of AAM involves firstly diffusion of $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$ and H_2S species from solution towards the pore mouth, then inside towards the bottom of pores

where electrochemical reactions of the species occur on gold surface. Then CdS nanowires grow along the pores to the top.

3.4. Optical studies

Fig. 11 shows the UV–vis spectra of nanowires inside the deionized water after complete dissolution of alumina template. The blue shifted absorption at 488 nm as compared to the \sim 515 nm absorption for bulk CdS crystal may be attributed to the quantum confinement effect of CdS nanowires [32]. It is known that the Bohr excitonic radius of the CdS is 5–6 nm [33]. As shown in Fig. 8c, the nanowire was composed of nanoparticles with diameters in the range of 4–6 nm, so the quantum confinement effect was observed in the CdS nanowires. A similar blue-shift has been observed for the solvothermal synthesis of CdS nanowires [34].

4. Conclusions

In summary, stoichiometric CdS nanowire arrays were prepared within the pores of the AAM templates using electrochemical co-deposition method at room temperature. SEM, TEM, and XRD results demonstrated that these CdS nanowires have a uniform diameter and direction of crystal growth. The optical absorption of CdS nanowires exhibits a marked blue-shift compared with that of bulk CdS due to quantum size effect. The method may serve as a model for synthesis of other semiconductor nanowires such as PbS and ZnS.

Acknowledgment

This work was funded by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under project number 107T398. Its assistance is gratefully acknowledged.

References

[1] H. Dai, E.W. Wang, Y.Z. Lu, S. Fan, C.M. Lieber, *Nature* 375 (1995) 769.

- [2] J.R. Heath, P.J. Kuekes, G. Snyder, R.S. Williams, *Science* 280 (1998) 1717.
 [3] X. Duan, C.M. Lieber, *Adv. Mater.* 12 (2000) 298.
 [4] T. Peng, H. Yang, K. Dai, X. Pu, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 432.
 [5] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J.M. Xu, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14037.
 [6] K.V. Anikin, N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, V.V. Voronov, A.G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 357.
 [7] C.J. Barrelet, Y. Wu, D.C. Bell, C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11498.
 [8] Y.J. Xiong, Y. Xie, J. Yang, R. Zhang, C.Z. Wu, G.A. Du, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3712.
 [9] D. Xu, Z. Liu, J. Liang, Y.T. Qian, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14344.
 [10] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 340.
 [11] B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 543.
 [12] D.M. Kolb, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, New York, 1978, p. 125.
 [13] B.H. Flowers, T.L. Wade, J.W. Garvey, M. Lay, U. Happek, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 273.
 [14] T. Öznülier, İ. Erdoğan, İ. Şişman, Ü. Demir, *Chem. Mater.* 17 (2005) 935.
 [15] İ. Şişman, M. Alanyalıoğlu, Ü. Demir, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2670.
 [16] H. Köse, M. Biçer, Ç. Tütünoğlu, A.O. Aydın, İ. Şişman, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1680.
 [17] S.P. Mondal, A. Dhar, S.K. Ray, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 185.
 [18] Q. Li, R.M. Penner, *Nano Lett.* 5 (2005) 1720.
 [19] A. Hamelin, *Mod. Aspects Electrochem.* 16 (1985) 1.
 [20] L.P. Colletti, D. Teklay, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 145.
 [21] M. Alanyalıoğlu, H. Çakal, A.E. Öztürk, Ü. Demir, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10588.
 [22] G. Inzelt, G. Horanyi, *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 111.
 [23] J.L. Stickney, *Electroanal. Chem.* 21 (1999) 75.
 [24] M.D. Lay, K. Varazo, N. Srisook, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 221.
 [25] M. Sasagawa, Y. Nosaka, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 483.
 [26] R. Michaelis, M.S. Zei, R.S. Zhai, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 299.
 [27] F. Forni, M. Innocenti, G. Pezzatini, M.L. Foresti, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3225.
 [28] W. Zhu, J.Y. Yang, X.H. Gao, J. Hou, S.Q. Bao, X.A. Fan, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5465.
 [29] Y.A. Ivanova, D.K. Ivanov, E.A. Strel'tsov, *Theor. Exp. Chem.* 45 (2009) 35.
 [30] W.B. Yang, Z. Wub, Z.Y. Lu, X.P. Yang, L.X. Song, *Microelectron. Eng.* 83 (2006) 1971.
 [31] Z. Yang, Y. Huang, B. Dong, H.L. Li, *Appl. Phys. A: Mater.* 81 (2005) 453.
 [32] D. Mo, J. Liua, H.J. Yao, J.L. Duan, M.D. Hou, Y.M. Sun, Y.F. Chen, Z.H. Xue, L. Zhang, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 612.
 [33] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 525.
 [34] H. Gai, Y. Wu, Z. Wang, L. Wu, Y. Shi, M. Jing, K. Zou, *Polym. Bull.* 61 (2008) 435.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 107T398
Proje Başlığı: BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİMLERİN ve NANOTELLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yrd. Doç.Dr. İlkay ŞİŞMAN, Prof. Dr. A. Osman AYDIN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 54187-Serdivan/Sakarya
Destekleyen Kuruluşun Adı ve Adresi: TÜBİTAK TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu Yürütme Komitesi Sekreterliği Atatürk Bulvarı No: 221 06100 Kavaklıdere / ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.10.2007- 01.10.2009
Öz Proje kapsamında $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ yarıiletken ince filmlerinin $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ kompozisyonundaki elektrodepozisyonu, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, TeO_2 ve SeO_2 içeren çözeltilerden Bi, Te ve Se'un upd potansiyellerine uygun bir potansiyelde Au(111) üzerinde gerçekleştirilmiştir. CdS yarıiletken nanotellerinin sentezi ise, CdSO_4 , EDTA ve Na_2S içeren çözeltiden Cd ve S'un upd bölgesine uygun bir potansiyelde Au/AAM porlarında elektrodepozisyon yoluyla gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen materyaller SEM, TEM, XRD, EDS ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, Yarıiletken, İnce film, Nanotel, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, CdS
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. KÖSE H., BiÇER M., TÜTÜNOĞLU Ç., AYDIN A.O., ŞİŞMAN İ., “The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method”, Electrochimica Acta 2009, 54, 1680–1686. 2. KÖSE H., BiÇER M., AYDIN A.O., ŞİŞMAN İ., “Elektrokimyasal Bir yöntemle $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ İnce Filmlerinin Sentezi” 23. Ulusal Kimya Kongresi AP-042, Sivas, 2009. 3. BiÇER M., AYDIN A.O., ŞİŞMAN İ., “Electrochemical synthesis of CdS nanowires by underpotential deposition in anodic alumina membrane templates”, Electrochimica Acta 2010, 55, 3749–3755.