

**SULU ÇÖZELTİLERDE Fe⁺² ve Fe⁺³
İYONLARININ ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Yeşim HANEDAR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2012**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULU ÇÖZELTİLERDE Fe^{+2} ve Fe^{+3} İYONLARININ
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Yeşim HANEDAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU


SULU ÇÖZELTİLERDE Fe^{+2} ve Fe^{+3} İYONLARININ ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında, Yeşim HANEDAR tarafından hazırlanan bu çalışma 10/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza : 

Üye : Yrd. Doç.Dr. Tuba ÖZNLÜER

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 (örn. BAP, DPT, Tübitak 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 111T488

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ÇÖZELTİLERDE Fe^{+2} ve Fe^{+3} İYONLARININ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Yeşim HANEDAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Fe_2O_3 ince filmlerinin görünür bölge spektrumunun büyük bir kısmını absorplama kapasitesi ve bant enerjisinin suyun fotoelektrolizinde kullanılabilecek seviyede olması, bu filmlerin fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanımını arttırmıştır. Demirin elektrokimyasal özellikleri, Au elektrot üzerinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bulunduğu EDTA ihtiva eden ve etmeyen asidik (pH:5,0), nötral (pH:7,0) ve bazik (pH:9,0) ortamlarda dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelendi. Fe_2O_3 ince filmleri, tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde, eşit konsantrasyonlarda EDTA ve demir iyonlarını bulunduran bazik (pH:12,0) çözeltide pozitif bir potansiyelde, potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile büyütüldü. Hazırlanan Fe_2O_3 ince filmleri, STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) ve XRD (X-ışınları Kırınımı) teknikleri ile karakterize edildi. STM ve XRD sonuçları, yüksek kristal özelliğe sahip Fe_2O_3 ince filmlerin (222) yöneliminde epitaksiyel olarak depozit edildiğini gösterdi.

2012, 104 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fe_2O_3 , elektrodepozisyon, yarıiletken, XRD

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF Fe⁺² AND Fe⁺³ IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Yeşim HANEDAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Fe₂O₃ thin films have attracted a great deal of interest due to the properties of these films such as a large portion of the spectrum of the visible region of the water absorption capacity and the band energy level, which is used in photo-electrolysis photoelectrochemical cells. The electrochemical properties of iron, Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on the Au electrode containing EDTA and EDTA-free acid (pH:5,0), neutral (pH:7,0) and basic (pH:9,0) media were examined using cyclic voltammetry. Fe₂O₃ thin films are growth at a positive potential in a solution containing equal concentrations of EDTA and iron ions in alkaline (pH:12,0) on the single crystal form of Au (111) by potential-controlled electrolysis method. The prepared thin films of Fe₂O₃ were characterized by STM (Scanning Tunneling Microscope) and XRD (X-ray diffraction) techniques. STM and XRD results showed that Fe₂O₃ thin films with high crystallinity (222) orientation were being deposited as epitaxial.

2012, 104 pages

Keywords: Fe₂O₃, electrodeposition, semiconductor, XRD

TEŞEKKÜR

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

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

Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e Sayın Arş. Gör. Fatma BAYRAKÇEKEN NİŞANCI'ya, Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya, Sayın Arş. Gör. Ezgi TOPÇU'ya ve Analitik Kimya Araştırma grubundaki bütün arkadaşlarıma, kimya bölümündeki tüm saygıdeğer hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman sonsuz sevgi ve özveri dolu tüm desteklerinden dolayı aileme özellikle biricik annem Leyla HANEDAR'a sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunar;

Teşekkürü bir borç bilirim.

Yeşim HANEDAR

Ağustos, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1. Materyaller	37
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler	37
3.1.2. Elektrotlar	38
3.1.2.a. Referans elektrot.....	38
3.1.2.b. Çalışma ve karşıt elektrotlar	42
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit	46
3.1.4. Çözeltiler	46
3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)	47
3.2. Yöntemler	48
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	48
3.2.1.a. Voltametri	48
3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz.....	54
3.2.2. Absorpsiyon ve fotofiziksel proseslere dayanan yöntemler	55
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS).....	55
3.2.2.b. İnfrared Bölge (IR) Spektroskopisi	57
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri.....	61
3.2.3.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)	62
3.2.3.b. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	65
3.2.4. X-Işınları kırınım (XRD) yöntemi	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	74

4.1. Dönüşümlü Voltametri İle Asidik, Nötral ve Bazik pH'larda Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ İyonlarının Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	74
4.1.1. Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ iyonlarının dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi.....	74
4.1.2. Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ iyonlarının EDTA varlığında pozitif potansiyellerde gösterdiği piklerin birbirlerine göre bağımlılıklarının incelenmesi	85
4.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen Fe ₂ O ₃ Filmlerinin STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi	94
4.3. Fe ₂ O ₃ 'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi	99
5. SONUÇ	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	105

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzey alanı
Å	Angstrom
a^*Mads	Denge şartları altındaki atomların yüzey aktivitesi
$aMads$	Adsorplanmış atomların yüzey aktivitesi
C	İletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit
C	Konsantrasyon
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektronun yükü
E_e	Dengedeki elektrot potansiyeli
E_g	Bant aralığı enerjisi
*	Değişen bant aralığı enerjisi
E_p	Pik potansiyeli
E_0	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
h	Planck sabiti
I_p	Pik akımı
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pc}	Katodik pik akımı
I_t	Tünelleme akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
k_{Nt}	Çekirdek oluşum hız sabiti
M	Atom veya molekül ağırlığı
M/ρ	Molekül ağırlığı/tabaka yoğunluğu
m_e	Elektronun kütlesi
m_h	Boşluğun kütlesi
μ	Mikron

n	Elektron sayısı
nm	nanometre
$N(t)$	t anında oluşan çekirdek sayısı
N_0	Deneysel olarak belirlenen aktif bölge sayısı
Q	Yük
r_c	Kritik yarıçap
t	Zaman
t	Film kalınlığı
t_m	Maksimum zaman
V	Potansiyel fark
V	Molar hacim
ν	Frekans
ν	Tarama hızı
Ψ_{M-S}	Depozit-substrat arası çekim kuvveti
Ψ_{M-M}	Depozit-depozit arası çekim kuvveti
η	Aşırı potansiyel
ΔE	Potansiyel altı değişim
ΔV	Aşırı potansiyeldeki değişim
ρ	Yoğunluk
α	Absorpsiyon katsayısı
ϵ	Dielektrik sabiti
λ	Dalga boyu
γ	Molar yüzey serbest enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Güneş pilinin bir örnekle gösterimi	2
Şekil 1.2. Bir metalde, bir yarı iletken ve bir yalıtkanda iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji boşluklarının karşılaştırılması;	3
Şekil 1.3. Farklı malzemeler ile imal edilmiş güneş pillerinin elektron koparmak için gereken foton enerji degerleri (eV)	4
Şekil 1.4. (a) İletken ve (b) yarıiletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	6
Şekil 1.5. Yarıiletkenlerin sınıflandırılması	7
Şekil 1.6. n-tipi ve p-tipi yarıiletken malzemelerin oluşturulması	8
Şekil 1.7. Enerji bant yapısı üzerine verici katkının etkisi	9
Şekil 1.8. Enerji bant yapısı üzerine alıcı katkının etkisi	10
Şekil 1.9. Fotovoltaik sistemlerin çalışma prensibi	11
Şekil 1.10. Güneş pili enerji sistemi	12
Şekil 1.11. Tek kristal (a), polikristal (b), amorf kristal (c) yapıları	13
Şekil 1.12. a) Basit küp, b) hacim merkezli küp, c) yüzey merkezli küp	14
Şekil 1.13. Bazı önemli kübik kristal düzlemlerinin Miller işaretleri	14
Şekil 1.14. MS şeklindeki bileşik bir yarıiletkenin ECALE yöntemiyle sentezinin şematik görünüşü	17
Şekil 1.15. Potansiyel altı depozisyon (UPD) ve yığın depozisyonun şematik görünüşü	18
Şekil 2.1. 5 mM FeCl ₃ + 5 mM KF + 1 M H ₂ O ₂ + 0,1 M KCl içerisinde bir Au elektrotun 20 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları ve kütle-potansiyel eğrileri.	24
Şekil 2.2. (a) İlk depozit edilen ve (b) tavlanan filmlere ait SEM görüntüleri.	27
Şekil 2.3. γ -FeOOH (----) ve α -Fe ₂ O ₃ filmlerin (—) (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumu (b) kısa devre fotoakımları	28
Şekil 2.4. $\pm 1,8$ V/SCE arasında paslanmaz çelik substrat üzerinde Fe ₂ O ₃ ince filmlerin dönüşümlü voltamogramı	30
Şekil 2.5. Paslanmaz çelik substrat üzerinde Fe ₂ O ₃ ince filmlerin X-ışını kırınımı örnekleri	32

Şekil 2.6. Paslanmaz çelik substratlar üzerinde oluşturulan demir oksit ince filmlerin a) 2,5 kx ve b)100 kx büyüklükte taramalı elektron mikroskobu görüntüleri....	33
Şekil 2.7. Fe ₂ O ₃ ince filmleri için (hv) karşı $(\alpha hv^2)^{1/2}$ 'nin grafiği ve dalga boyuna karşı ot absorpsiyon katsayısının grafiği (iç kısımdaki şekil). α	34
Şekil 2.8. (a) pH' sı 10 olan 0,1 M HPO ₄ ⁻ /H ₂ PO ₄ tamponu içerisinde 20-tabakalı bir Fe ₂ O ₃ film elektrotun (1 cm ² ,1 Vs ⁻¹) üzerinde negatif potansiyelin etkilerini gösteren siklik voltamogramlar. (b) (i) pH 12, (ii) pH 10, (iii) pH 8 olan 0,1 M karbonat tamponu içerisindeki 10-tabakalı bir Fe ₂ O ₃ film elektrotun (1 cm ² ,1 Vs ⁻¹) siklik voltamogramları (c) pH'ya göre potansiyel bölgeleri	35
Şekil 3.1. Çalışmalarımızda kullanılan üç elektrotlu kapalı tip bölünmemiş hücrenin şematik gösterimi	37
Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları	39
Şekil 3.3. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot	41
Şekil 3.4. Platin karşıt elektrotlar	42
Şekil 3.5. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi	44
Şekil 3.6. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller.	45
Şekil 3.7. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin 2.5 x 2.5 µm ² ölçeğindeki görüntüsü	45
Şekil 3.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat	47
Şekil 3.9. Dönüşümlü voltametricde zamana bağlı potansiyel değişimi.	49
Şekil 3.10. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) EC tip dönüşümlü voltamogramlar ...	50
Şekil 3.11. 6,0 mM K ₃ Fe(CN) ₆ ve 1,0 M olan KNO ₃ içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 50 mV/s).	53
Şekil 3.12. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema	57
Şekil 3.13. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu.	60
Şekil 3.14. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik görünüşü	64
Şekil 3.15. 5.0 M KCN ve 2.0 M NaOH içerisinde elektrokimyasal olarak aşındırılma yoluyla elde edilen bir Pt-Ir (%70-30) tip.	64

Şekil 3.16. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sisteminin şematik görünüşü.....	67
Şekil 3.17. Bir X-ışını tüpünün şeması	69
Şekil 3.18. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	70
Şekil 4.1 pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₂ .5H ₂ O içeren çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	75
Şekil 4.2. 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₃ içeren pH 5,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	75
Şekil 4.3. (a) Fe ⁺² EDTA ve (b) Fe ⁺³ EDTA'nın tür dağılım grafiği. Her bir türün kararlılık sabitleri Tablo 1 'de gösterilmiştir.....	77
Şekil 4.4. pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₂ .5H ₂ O ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	78
Şekil 4.5. 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₃ ve 2,1 mM EDTA içeren pH 5,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100mV.s ⁻¹	80
Şekil 4.6. 0,05 M HPO ₄ ⁻ /H ₂ PO ₄ tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₂ .5H ₂ O ve 2,1 mM EDTA içeren pH 7,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	82
Şekil 4.7. 0,05 M HPO ₄ ⁻ /H ₂ PO ₄ tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₃ ve 2,1 mM EDTA içeren pH 7,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	83
Şekil 4.8. 0,05 M NH ₃ /NH ₄ Cl tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₂ .5H ₂ O ve 2,1 mM EDTA içeren pH'sı 9,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100mV.s ⁻¹	84
Şekil 4.9. 0,05 M NH ₃ /NH ₄ Cl tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl ₃ ve 2,1 mM EDTA içeren pH'sı 9,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	85

- Şekil 4.10.** pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında alınan ve piklerin birbirine bağımlılığını gösteren voltamogram. 88
- Şekil 4.11.** pH'sı 7,0 olan 0,05 M $\text{HPO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4$ tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında alınan ve piklerin birbirine bağımlılığını gösteren voltamogram. 89
- Şekil 4.12.** pH'sı 9,0 0,05 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında alınan ve piklerin birbirine bağımlılığını gösteren voltamogram. 90
- Şekil 4.13.** pH' sı 12,0 olan 0.01 M NaOH içerisinde 2 mM FeCl_2 ve 2 mM EDTA ihtiva eden çözeltiye ait voltamogram. Tarama hızı $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 91
- Şekil 4.14.** pH' sı 12,0 olan 0,01 M NaOH çözeltisi içerisinde a) 20 mM b) 10 mM c) 5 mM d) 1 mM konsantrasyonlarda EDTA içeren çözeltilerde alınan voltamogramlar. Tarama hızı $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 92
- Şekil 4.15.** Tek kristal forma sahip $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ boyutlarında alınan Au(111) elektroduna ait STM görüntüsü..... 95
- Şekil 4.16.** pH'sı 12,0 olan 0.01 M NaOH içerisinde 2 mM FeCl_2 ve 2 mM EDTA ihtiva eden çözelti tek kristal forma sahip Au(111) elektrotu üzerinde içerisinde a) 30 saniye b) 1 dakika boyunca depozit edilen Fe_2O_3 'ün ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)'lik alanda alınan STM görüntüleri..... 97
- Şekil 4.17.** pH'sı 12,0 olan 0.01 M NaOH içerisinde 2 mM FeCl_2 ve 2 mM EDTA ihtiva eden çözelti tek kristal forma sahip Au(111) elektrotu üzerinde içerisinde a) 3 dakika b) 5 dakika boyunca depozit edilen Fe_2O_3 'ün ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)' lik alanda alınan STM görüntüleri..... 98
- Şekil 4.18.** Tek kristal forma sahip Au(111) elektrot üzerinde iki saat boyunca elektrokimyasal olarak depozit edilen Fe_2O_3 ince filmlerinin XRD spektrumları..... 99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.2. Temel birim hücreleri	13
Çizelge 2.1. Demir oksit ince filmlerin paslanmaz çelik ve FTO kaplı cam yüzeyler üzerine deposizyonu için optimize edilmiş preparatif parametreleri	31
Çizelge 2.2. Paslanmaz çelik taban üzerine demir oksit ince filmlerin deposizyonu için gözlenen ve standart ' <i>d</i> ' değerlerinin karşılaştırılması.....	31
Çizelge 3.1. Şekil 3.6'deki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi.	44
Çizelge 4.1. Tür diyagramını oluşturmak için kullanılan EDTA'nın oluşum sabitleri ve denge sabitleri.....	78

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerine sahip işlevli yapıların oluşturulmasıdır. Atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanma kabiliyetini ifade eder. Boyutların, milimetrenin milyonda birine kadar küçültülmesiyle maddelere yeni özellikler kazandıran nanoteknoloji, yakın gelecekte bütün dünyadaki sanayi kollarına ve insan hayatının her alanına yön verecektir. Örneğin, uzun süre solmayan boyalar, etkisini hızlı gösteren ve daha etkili ilaçlar veya bugünkü mevcut bilgisayarlardan binlerce kat hızlı bilgisayarlar, damarların içinde ilerleyerek hastalıkları tedavi edecek nano aygıtlar, organların içinde ameliyat yapabilecek robotlar, betondan daha dayanıklı plastik binalar, hareketlerini şarj edilmiş elektrik ile sağlayan yapay kaslar gelecekte karşımıza çıkacaktır. Ayrıca günümüzdeki temel sıkıntılardan biri olan enerji sarfiyatı sifıra inecek ve zararlı her tür atıktan kurtulmak mümkün olacaktır. Bilindiği gibi dünyamız giderek eskimektedir ve enerji yakıtı olarak kullanılan fosil yakıtları tükenmektedir. Ayrıca fosil yakıtların kullanılmasının etkisiyle küresel ısınma ve kirlilik dünyadaki yaşamsal faaliyetleri tehdit edecek bir boyuta ulaşmıştır. Bu nedenle, bugün, günlük yaşamda ve sanayide kullanılması zorunlu elektrik enerjisinin, çevreye en az zarar verecek şekilde üretimi, iletimi ve tüketiminin gerçekleştirilmesi konusu, çözülmesi gereken en önemli sorunlardan biridir. Klasik enerji kaynaklarının sınırlı olmaları ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebildikleri için güneş pilleri de oldukça önemli hale gelmiştir (Fujishima ve Honda, 1972). Dünyadaki araştırma grupları, güneş pilleri konusunda önemli bir gelişime sahiptir ve yeni materyaller kullanılarak yapılan yeni güneş hücreleri geliştirilmektedir (Meng *et al.* 2007).

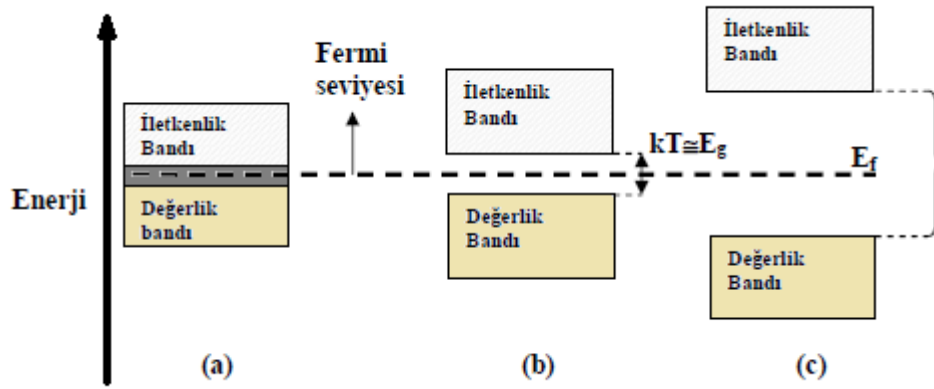
Güneş pilleri her tür ışık altında elektrik üretebilir ve enerjinin korunumu yasasına uygun olarak, ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır; fakat enerjiyi depolayamazlar. Yüzeyleri kare, dikdörtgen, daire şeklinde biçimlendirilen güneş pillerinin alanları 100 cm^2 civarında, kalınlıkları özellikle en yaygın olan silisyum güneş pillerinde 0,2 – 0,4 mm arasındadır(Şekil 1.1) .



Şekil 1.1. Güneş pilinin bir örnekle gösterimi

Güneş pilleri fotovoltajik ilkeye dayalı olarak çalışırlar. Fotovoltajik “güneş ışığını doğrudan elektriğe çevirme” anlamına gelmektedir. Fotovoltajik terimi “foto” ve “volta” kelimelerinden oluşmaktadır. Foto “ışık”, volta ise elektrik birimi olarak kullanılmaktadır. Fotovoltajikler için kullanılan ortak kısaltma PV’dir (Quaschnig *et al.* 2005). Güneş pillerinin tarihçesi 1839 yılında Edmund Becquerel’in ışığın etkisi bulunduğu zamanlara kadar gitmektedir. Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemleyerek fotovoltajik olayını tanımlamıştır. Fakat o yıllardaki teknoloji, bu keşfin kullanılması için oldukça yetersiz kalmıştır. Bu yüzden yarıiletken çağı ancak yüzyıl sonra başlamıştır. Shockley P-N birleşimi için bir model geliştirdikten sonra, ilk güneş pili 1954’te Bell laboratuvarlarında üretilmiştir. Üretilen bu güneş pilinin verimliliği %5 civarında olmuştur. Daha sonraki yıllarda güneş pillerinin verimlilikleri sürekli olarak artırılmıştır ve laboratuvar şartlarında silikon yapılu güneş pillerinin verimlilikleri %25 seviyelerine çıkarılmıştır (Quaschnig *et al.* 2005).

Güneş pili yapmak için en kullanışlı malzemeler yarıiletken malzemelerdir. Bu pillerin yapımında kullanılan yarıiletkenlerin başında silisyum, galyum arsenit, kadmiyum tellür gibi maddeler gelmektedir. Güneş pillerinin ana materyali yarıiletkenler, yarı iletkenin değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki yasak enerji bandının büyüklüğüne göre sınıflandırılır ve maddenin yarı iletken ya da yalıtkan olmasının bir ölçüsü olarak değerlendirilir. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı, yasaklanmış bölge olarak ifade edilen ve genellikle eV cinsinden verilen band aralığı enerjisi (E_g) olarak adlandırılır. Yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler gibi farklı materyal türleri için band enerji seviyeleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

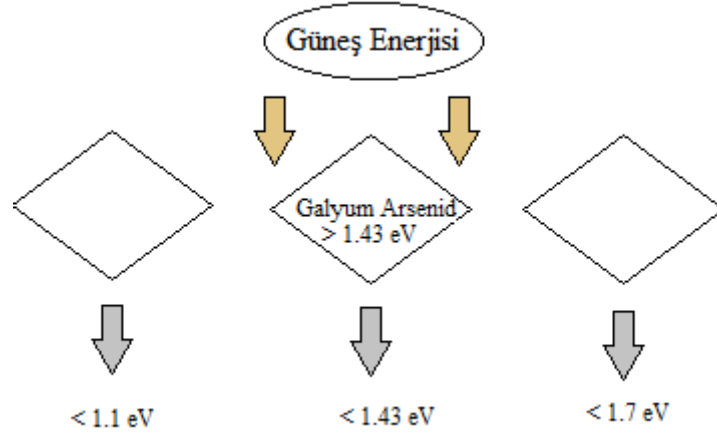


Şekil 1.2. Bir metalde, bir yarı iletkende ve bir yalıtıkanda iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji boşluklarının karşılaştırılması;

*a) İletken, b) Yarıiletken, c) Yalıtkan

Burada, kT termal uyarma enerjisi, E_f Fermi enerjisi ve E_g band aralığı enerjisini ifade eder. Molekül orbitalleri kısmi dolu olan veya değerlik bandı ile iletkenlik bandı çakışan maddelerde, elektronlar dışarıdan uygulanan çok küçük bir enerji ile daha yüksek enerjili enerji düzeyine geçebilirler. Daha yüksek enerji düzeyine geçen elektronlar arkalarında elektron boşlukları (hole) bırakırlar. Elektronlar ve bu boşluklar kristal boyunca serbest olarak hareket edebilirler. Uyarılmış elektronları ve bu elektronların geride bıraktıkları boşlukları serbest olarak hareket edebilen maddelere iletken madde denir. Elektronlar kristal içinde serbest hareket ederek enerji aktarımını sağlayabildikleri için bu maddelerin ısı iletkenlikleri de yüksek olur (Şekil 1.2).

Değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boş ve bant aralığı büyük olan maddelerde, elektronlar dolu bantta serbest olarak hareket edebilirler ve boş banda geçemezler. Bu tür maddelere de yalıtkan madde denir. Bu tanımlardan da anlaşıldığı gibi iletkenlik ve değerlik bandı arasındaki, elektronların dışarıdan uygulanan herhangi bir enerji farkı olmadan aşamadıkları enerji farkı yasak enerji bariyeri veya yasak enerji aralığı olarak adlandırılır ve bu aralığın büyüklüğü, maddenin yarı iletken ya da yalıtkan olarak sınıflandırılmasının bir ölçüsü olarak değerlendirilir. Güneş ışınımında enerji taşıma birimleri olarak tanımladığımız fotonların enerjisi, yasak enerji aralığına eşit ya da ondan büyük ise, değerlik bandındaki bir elektrona enerjisini aktararak onu iletken bandına çıkarır. Yasak enerji aralığı 2,5 eV (elektron volt) değerinden daha büyük ise madde yalıtandır. Güneş spektrumunda enerji 2,5 eV (dalga boyu 0,5 μm) değerinden daha büyük olan bölgedeki güneş ışınlarının miktarı çok az olduğundan, bu tür malzeme fotovoltaik çevrimde soğurucu tabaka olarak kullanılmaya uygun değildir. Band aralığı 1,4 eV ve 1,6 eV arasındaki yarı-iletkenlerin fotovoltaik çevrimde kullanılmak üzere en uygun malzeme olduğu açıktır.



Şekil 1.3. Farklı malzemeler ile imal edilmiş güneş pillerinin elektron koparmak için gereken foton enerji değerleri (eV)

Güneş pilleri için en uygun malzeme olduğu düşünülen yarıiletken maddelerin yasak enerji aralığını değiştiren etkenler şu şekilde sıralanabilir:

- Basınç
- Manyetik alan
- Elektriksel alan
- Kusur konsantrasyonu
- Sıcaklık

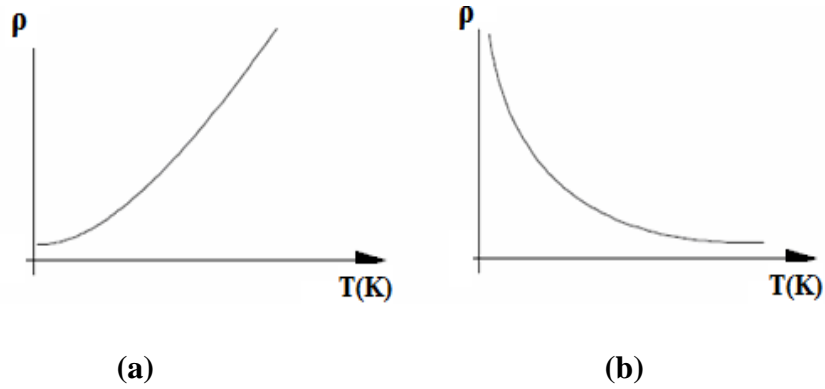
Hidrostatik basınç, atomlar arasındaki mesafeyi küçültür ve yasak enerji aralığının daralmasına sebep olabilir. Yasak enerji aralığının küçülmesinin nedeni, örgü parametrelerinin küçülmesi ve k 'nın ($k=\pi/a$) değişmesinden kaynaklanabilir. Yasak enerji aralığının basınçla değişiminin negatif değer alması, valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensiz olması ile izah edilebilir. Basınç, yarıiletkenin yasak enerji aralığının küçülmesine sebep olmaktadır ve ani değişimler faz geçişleri ile izah edilmektedir (Allakhverdiev *et al.* 1985).

Manyetik alanın etkisi altında olan yarıiletkenin soğurma eğrisi, manyetik alanın olmadığı duruma göre değişiklik gösterir. Manyetik alana yerleştirilen kristallerin içindeki elektronun enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Manyetik alan elektronunun enerjisini kuantlaştırır, bunun yanında hem iletkenlik ve hem de valans bandının yerini değiştirir, yani bantları kaydırır. Manyetik alanın etkisi altında yarıiletkenin yasak bandının enerjisi ΔE_g kadar artmaktadır.

Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bantlarının bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans bandından iletkenlik bandına tünelleme yoluyla geçerler. Dış elektrik alanın potansiyeli (δ) arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tünelleme yoluyla geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan tesiri altında kalan yarıiletkene ışık demeti düşürüldüğünde elektron geçişi, dış elektrik alan olmadığı banda göre $h\nu$ enerjisinden daha küçük enerji ile mümkün olmaktadır. $\delta \neq 0$ olduğunda elektron geçişine uygun $h\nu$ 'nın değeri yasak enerji aralığının küçük değerinde de mümkündür. Bu durumda engel yüksekliği daha da azalır.

Dejenere olmuş yarıiletkenlerin temel soğurma spektrumununun hesaplanması çok zordur. Çünkü kusur merkezlerinin konsantrasyonu çok büyüktür. Bandların serbest taşıyıcılarla dolması ile soğurma spektrumunun kenarı kısa dalga boyuna kayar. Buna Burstein-Moss etkisi denir. Eğer yarıiletkenlerde hem akseptör hem de donör seviyeleri varsa, başka bir deyişle birbirlerini kompanse eden seviyeler bulunuyorsa ve bu seviyeler band meydana getiriyorsa o zaman kompanse oranının derecesinin değişmesi ile soğurma eğrisinin kenarının uzun dalga boyuna kayması mümkündür. Dejenere olmuş yarıiletkenlerde yukarıda bahsedilenlerden başka; band kenarının bozulmasından dolayı optik geçişlerin ihtimali değişir. Bunun çok veya az olması ihtimal dahilindedir.

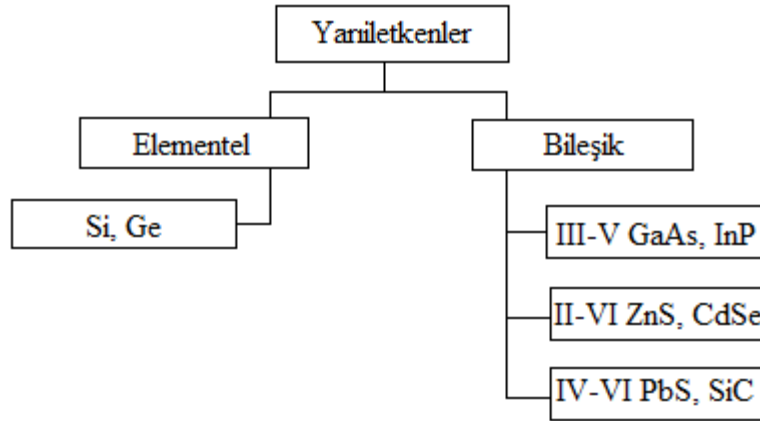
Yarıiletken bir maddenin sıcaklığı değiştiğinde serbest elektron sayısı büyük oranda değiştirebilir. Sıcaklık mutlak sıfır noktasından yukarı arttırıldığında valans elektronları kovalent bağları kırmak için gerekli enerjiyi alır ve dolayısıyla serbest elektron sayısı artar. Taşıyıcı sayısının artmasıyla iletkenlik oranı artar ve direnç azalır. Kısaca yarıiletkenlerin öz direnci sıcaklık arttıkça exponansiyel olarak azalır (Şekil 1.4.b). İletkenlerde ise durum tam tersi olarak gerçekleşir ve direnç sıcaklık arttıkça artar (Şekil 1.4.a). Bunun nedeni iletkenlerdeki taşıyıcı sayısının sıcaklık artışıyla yeteri kadar artmamasıdır. Buna karşın atomların titreşim genlikleri sıcaklıkla artar ve elektronların saçılmalarını artırır.



Şekil 1.4. (a) İletken ve (b) yarıiletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi

Yarıiletkenlerin iletkenliği yalıtkandan çok yüksek, iletkenlerden çok daha düşüktür. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin iletkenlikleri, 10^5 ile 10^{-4} S.cm⁻¹ arasındadır ve iletkenliği 10^{-6} S.cm⁻¹ den daha küçük olan maddeler yalıtkan özellik gösterirler. Bahsedildiği gibi band aralığı enerji değerlerine göre ise, yaklaşık olarak 0-4 eV arasındaki değerlere sahip maddeler yarıiletken olarak kabul edilmektedir. Bugün bilinen en önemli yarıiletkenlerden elementel yarıiletkenlere: silisyum (Si) ve germanyum (Ge); ikili bileşik yarıiletkenlere: kurşun sülfür (PbS), bakır (I) oksit (Cu₂O), kurşun tellür (PbTe), kadmiyum sülfür (CdS), galyum arsenit (GaAs) ve indiyum sülfür (In₂S₃); üçlü bileşik yarıiletkenlere: alüminyum galyum arsenit (Al_{1-x}Ga_xAs), kadmiyum kurşun sülfür (Cd_{1-x}Pb_xS) ve bakır indiyum sülfür (CuInS₂) örnek olarak verilebilir. Genel olarak, yarıiletkenler iki ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır (Alanyalıoğlu 2006).

Şekil 1.5’de görüldüğü gibi bu sınıflandırma (organik yarıiletkenler hariç) sadece inorganik elementleri kapsamaktadır.



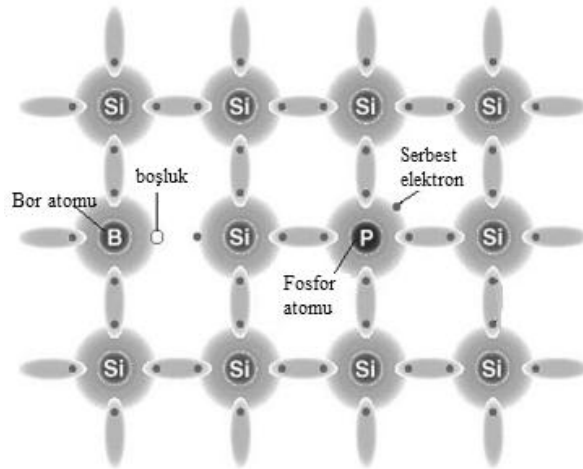
Şekil 1.5. Yarıiletkenlerin sınıflandırılması

Valans bandında bulunan elektronlar, eklenen katkı atomlarından dolayı oluşan E_v üzerindeki enerji seviyelerine, arkalarında boşluklar bırakarak geçmek için herhangi bir zorluk çekmezler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında valans bandında katkılama ile orantılı boşluk (hol) oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği artar.

Yarıiletkenlerin güneş pili olarak kullanılabilmesi için n ya da p tipi katkılanma yapılması gereklidir. Yarıiletken materyallere küçük miktarlarda belirli safsızlıklar ilave edilmesi işlemine katkılama denir.

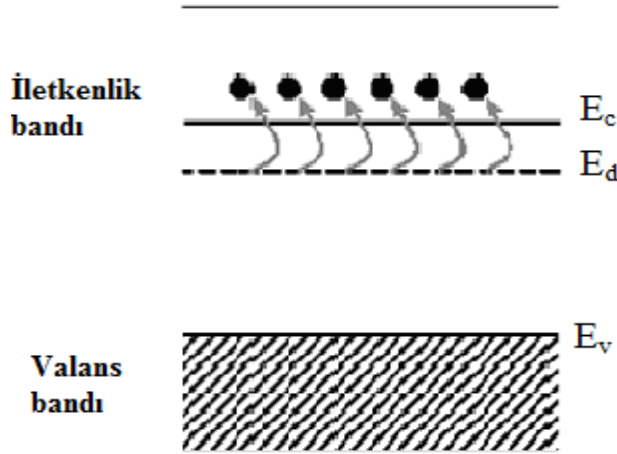
Katkılanma ile veya örgü bozuklukları ile bir yarıiletken malzemenin elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Örneğin, saf silisyuma belirli bir oranda bor katıldığında silisyumun iletkenliği yaklaşık olarak yüz bin kat artar. Genellikle saf silisyum veya germanyuma, III-A grubu elementlerinin (B, Al veya In) katılması ile p-tipi, V-A grubu elementlerinin (P, As, Sb veya Bi) katılması ile de n-tipi olarak ifade edilen iki farklı yarıiletken elde edilebilir.

Katı silisyuma çok az miktarda fosfor ya da antimon ilave edilirse; katı silisyum yapısı altındakine benzer, her bir silisyum atomu diğer dört silisyum atomuna kovalent bağ ile bağlıdır. Antimon silisyumdan bir fazla valans elektronuna sahiptir ve dört valans elektronunu silisyum ile kovalent bağ oluşturmak için kullandıktan sonra bir elektronu serbest kalır. Bu fazla elektron, katı boyunca bir voltaj uygulanarak antimon atomundan uzaklaştırılabilir. Serbest elektron yapı boyunca hareket edebilir ve bir iletkenlik elektronu olarak iş yapar. Bu tip safsızlıklar iletken elektronlar oluşturdukları için elektron verici safsızlıklar olarak adlandırılır. Elektron verici safsızlıklar içeren katılara da n-tipi yarıiletken denir, n negatifliği ifade eder (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. n-tipi ve p-tipi yarıiletken malzemelerin oluşturulması

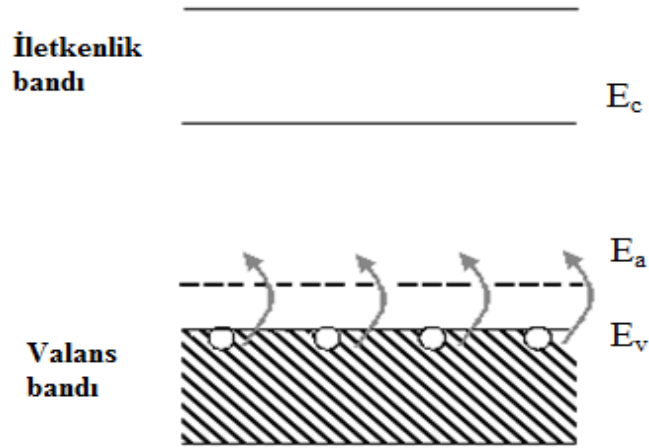
Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 1.7'deki enerji band diyagramı ile açıklanabilir. Katkılama işlemi sonucunda, yasak enerji aralığında, E_g değeri öz malzemeden oldukça düşük olan farklı bir enerji düzeyi meydana gelir. Buna donör düzeyi denir ve E_d ile gösterilir. Eklenen katkı atomlarından gelen serbest elektronlar, bu enerji düzeyinde kalırlar ve dış ortamdan gelen küçük bir ısı değişimiyle, oda sıcaklığında bile kolayca iletkenlik bandına geçebilirler. Bunun sonucunda oda sıcaklığında iletkenlik bandında çok sayıda elektron oluşur ve malzemenin elektriksel iletkenliği büyük oranda artar.



Şekil 1.7. Enerji bant yapısı üzerine verici katkının etkisi

Şekil 1.6'de silisyuma bor ilave edildiğinde yukarıda anlatılan olayın tersi gerçekleşir. Bir bor atomu üç valans elektronuna sahiptir. Silisyum kristalinde, her bir bor atomu için bir bağ orbitalinde tek bir boşluk vardır. Bir valans elektronu yakın bir silisyum atomundaki bu boş orbitale uyarılabilir. Bu silisyum atomunda oluşturulan boşluk tekrar komşu silisyum atomundaki bir elektronla dolar. Böylece, elektronlar kristal içinde bir yönde serbestçe hareket ederken, boşluklar (pozitif çukurlar) diğer yönde hareket ederler. Böylece katı, elektrik iletkeni olarak görev yapabilir. Elektron eksikliği olan safsızlıklara alıcı safsızlıklar denir. Alıcı safsızlık içeren katılar p-tipi yarıiletkenler adı verilir ve p pozitifliği ifade eder (Chang *et al.* 2000).

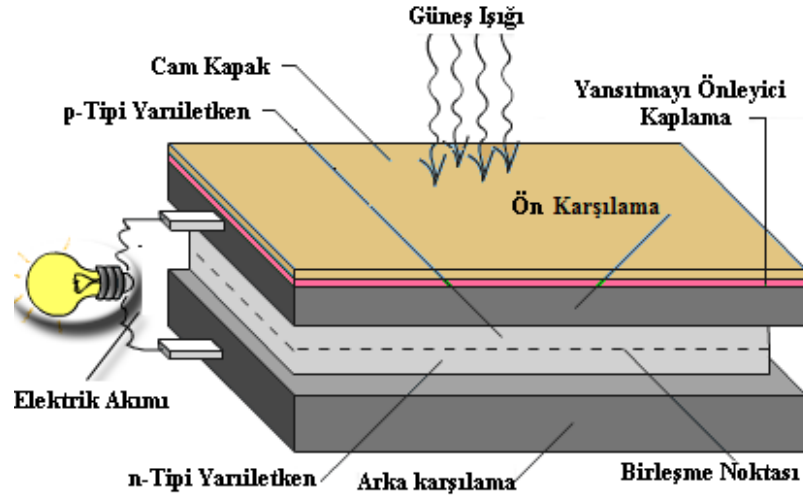
Katkılama işlemi neticesinde, yasak enerji aralığında E_g değeri öz malzemeden düşük olan, ayırık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Buna akseptör düzeyi adı verilir ve E_a ile gösterilir. Bu katkılama işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi Şekil 1.8'deki enerji band diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 1.8. Enerji bant yapısı üzerine alıcı katkının etkisi

Fotovoltaik olayı sırasında gerekli katkı maddelerinin katılması ile oluşan n ve p tipi yarıiletkenler bir araya gelerek yarıiletken eklemeler oluştururlar. n tipi yarıiletkenlerde elektronlar, p tipi yarıiletkenlerde ise holler çoğunlukla taşıyıcıdır (Şekil 1.9). n ve p tipi yarıiletkenler bir araya gelmeden önce her iki maddede elektriksel bakımdan nötraldir. Yani p tipinde negatif enerji seviyeleri ile hol sayıları eşitken, n tipinde pozitif enerji seviyeleri ile elektron sayıları eşittir. pn eklemi oluşturulduğunda n tipindeki çoğunluk taşıyıcısı olan elektronlar, p tipine doğru hareket ederek akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengesi oluşuncaya kadar devam eder. pn tipi eklemde, p bölgesi tarafında negatif, n bölgesi tarafından da pozitif yük birikir. Bu eklem bölgesine "geçiş bölgesi" ya da "yükten arındırılmış bölge" adı verilir. Bu bölgede oluşan elektrik alan "yapısal elektrik alan" olarak adlandırılır. Yarıiletken eklemde güneş pili olarak çalışabilmesi için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm iki aşamada olur, ilk olarak pn eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-boşluk çiftleri oluşturulur. Daha sonra bu elektron-boşluk çiftleri bölgedeki

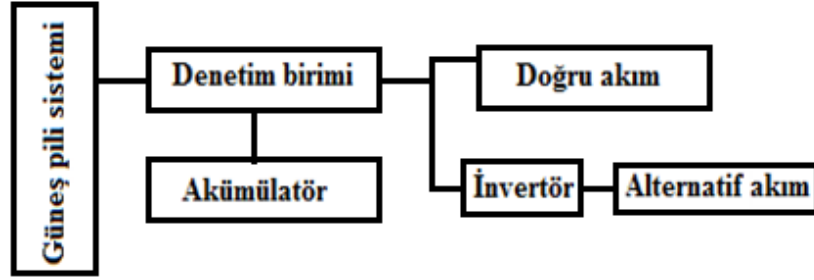
elektrik alan yardımıyla birbirinden ayrılır. Bu şekilde güneş pilleri içindeki dahili elektrik alanı elektronları n bölgesinden, p bölgesine sürükleyen bir pompa gibi çalışır. Bu sistem sayesinde güneş ışınları kolaylıkla elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir.



Şekil 1.9. Fotovoltaik sistemlerin çalışma prensibi

Güneş pilleri, elektrik enerjisinin gerekli olduğu her uygulamada kullanılabilir. Güneş pil sistemleri uygulamaya bağlı olarak, invertörler, akümülatörler, akü şarj denetim aygıtları ve çeşitli elektronik destek devreleri ile birlikte kullanılırlar. Bu sistemler, özellikle yerleşim yerlerinden uzak, elektrik şebekesi olmayan bölgelerde, jeneratöre yakıt taşımının zor ve pahalı olduğu durumlarda kullanılabilirler. Bunun dışında bu sistemlerin dizel jeneratörler veya başka güç sistemleri ile birlikte karma olarak kullanılmaları da mümkündür. Güneşin yetersiz olduğu zamanlarda ya da özellikle gece süresince kullanılmak üzere genellikle sistemlerde akümülatör bulundurulur. Güneş pili sistemleri gün boyunca elektrik enerjisi üreterek bunu akümülatörlerde depolar, yüke gerekli olan enerji akümülatörden alınır. Akünün aşırı şarj ve deşarj olarak zarar görmesini engellemek için kullanılan denetim birimi ise akünün durumuna göre, ya güneş pillerinden gelen akımı veya yükün çektiği akımı keser. Şebeke uyumlu alternatif akım elektriğinin gerekli olduğu uygulamalarda, sisteme bir invertör eklenerek akümülatördeki DC gerilim, 220 V, 50 Hz'lik sinüs dalgasına dönüştürülür. Benzer şekilde, uygulamanın şekline göre çeşitli destek elektronik devreler sisteme katılabilir.

Bazı sistemlerde, güneş pillerinin maksimum güç noktasında çalışmasını sağlayan maksimum güç noktası izleyici cihazı bulunur. Aşağıda şebekeden bağımsız bir güneş pili enerji sisteminin şeması verilmektedir (Şekil 1.10).

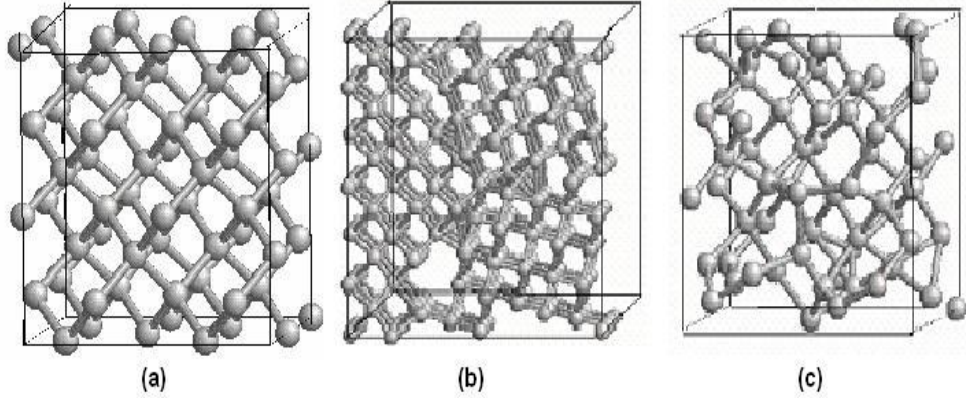


Şekil 1.10. Güneş pili enerji sistemi

Element ve bileşik yarıiletkenler olarak iki guruba ayrılan yarı iletken maddelerin element yarı iletkenlerine ait kullanım alanlarından bahsedildi. Bunun yanında bileşik yarı iletkenlerinde oldukça geniş kullanım alanları mevcuttur. Bu kullanım alanları arasında elektronik uyarılmaya dayanan alan etkili transistörler (FET) ve ışık saçan diyotlar (LED) bulunmaktadır. Gerilim kontrollü devre elemanı olan FET'ler, osilatör devrelerinde, televizyonun VHF yükselticilerinde ve vericilerde kullanılmaktadır. Yine bilgisayarı oluşturan en temel bileşenlerden mantık devreleri de, diyot ve transistör gibi bileşik yarıiletken elemanlardan oluşmaktadır. Günümüzde sensörlerin yapımında da yarıiletkenler karşımıza çıkmaktadır. Gün ışığı-hareket sensörleri, infrared algılayıcı ile ışığa duyarlı direncin, uygun elektronik elemanlarla bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu sensörler hareket eden cisimi algılayarak, devreyi açıp kapamaya yarayan anahtarlardır. Ayrıca bileşik yarıiletken ince filmler güneş pilleri, fotodedektörler, fotoalgılayıcı transistörler, parçacık dedektörleri ve bunun gibi birçok alanda sahip oldukları özellikleriyle günlük yaşamımızdaki yerlerini almaktadırlar. Ortaya çıkan bu durum yarıiletkenlerin önemini gittikçe artırmakta ve her geçen gün daha fazla araştırmacının dikkatini çekmesini sağlamaktadır.

Endüstriyel olarak üretilen yarıiletken cihazların başarılı olarak çalışabilmesi için, bu cihazların temelini oluşturan bileşik yarıiletken ince filmler oldukça yüksek kaliteye

sahip olmalıdır. Yüksek kalitede filmler elde etmek için genellikle tek kristal formda bulunan tabakalar gereklidir. Doğada, katı haldeki maddeler amorf, polikristal ve tek kristal tip olmak üzere belirli kristal yapısına sahiptirler (Şekil 1.11).

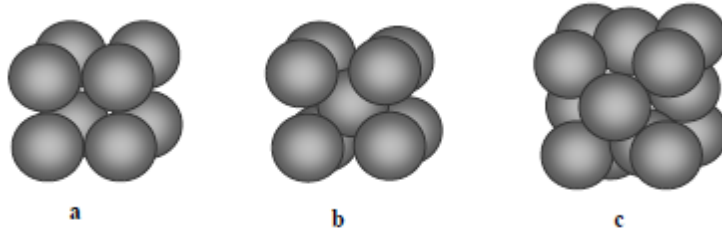


Şekil 1.11. Tek kristal (a), polikristal (b), amorf kristal (c) yapıları

Tek kristal materyaller, düzenli geometrik tekrarlanabilirliğe veya yüksek derecede bir düzenlenmeye sahiptirler (Şekil 1.11.a). Polikristal materyaller ise, birçok atomik ya da moleküler boyutlardaki düzenlenmelerden oluşurlar (Şekil 1.11.b). Fakat bu düzenli bölgelerin, birbirlerine göre yönelimleri ve büyüklükleri farklıdır. Amorf materyaller ise, yalnızca birkaç atom ya da molekülün oluşturduğu düzenli yapıları içerirler ve daha çok rastgele bir düzenlenmeye sahiptirler (Şekil 1.11.c).

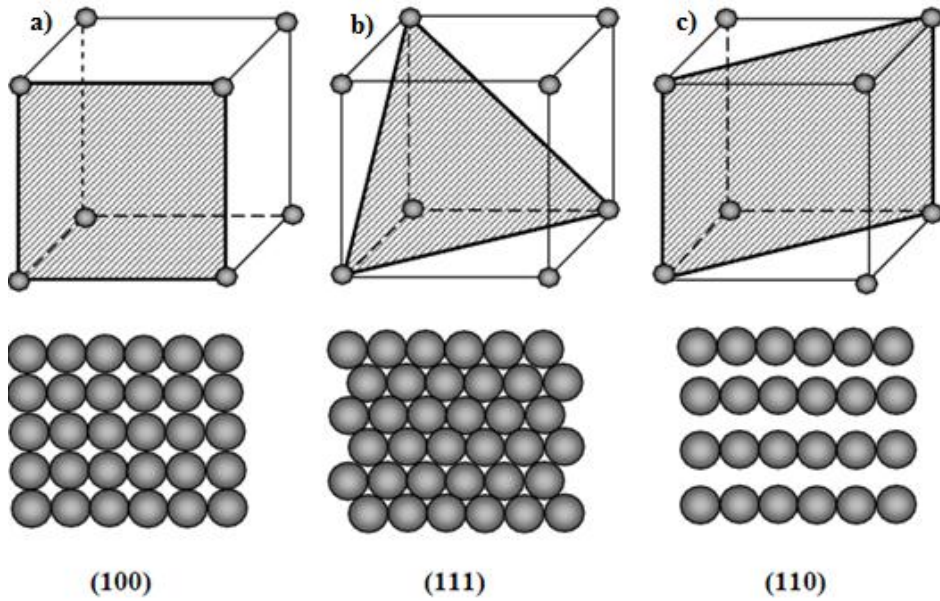
Çizelge 1.2. Temel birim hücreleri

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



Şekil 1.12. a) Basit küp, b) hacim merkezli küp, c) yüzey merkezli küp

Katıların farklı yapılarını tanımlayabilmek için birim hücre kavramı önerilmiştir. Düzenli yapının en küçük birimine birim hücre denir. Birim hücre, tüm kafesin bütün özelliklerine sahiptir. Bir birim hücrenin büyüklüğünü ve şeklini birbirini kesen üç eksen boyunca a, b ve c uzunlukları ve bu eksenler arasındaki açılar belirler. Yedi tane temel birim hücre vardır (Çizelge 1.2).



Şekil 1.13. Bazı önemli kübik kristal düzlemlerinin Miller işaretleri

* a) (100), b) (111), c) (110)

İyonik kristallerin yapılarının açıklanmasında sıkı istiflenme düzeninden yararlanılır. Sıkı istiflenmede tanecikler aralarında en az boşluk kalacak şekilde düzenlenirler. İki tür sıkı istiflenme vardır. Birisi kübik sıkı istiflenme diğeri ise hekzagonal sıkı

istiflenmedir. Kübik sıkı istiflenmede, tanecikler arası boşlukların büyüklüğü birbirinin aynısıdır. Kübik sıkı istiflenme yapısı aynı zamanda yüzey merkezli kübik yapıdır. Basit küp yapısı (sc) her köşede bir atoma sahip; hacim merkezli küp yapısı (bcc) küpün merkezinde fazladan bir atoma sahip; yüzey merkezli küp yapısı (fcc) ise, her bir yüzey düzleminde fazladan atomlara sahiptir. Şekil 1.12'de görülen basit küp, hacim merkezli küp ve yüzey merkezli küp yapıları arasında, tanecikler arası boşluğu en az olanı yüzey merkezli küptür. Kübik kristal düzlemlerini göstermek için Miller işaret düzeni kullanılır. Bir kristal düzleminin Miller işareti; düzlemin, küpün birim hücresinin paralel olmayan x, y ve z kristal çizgi eksenlerini kestiği kesirli kesişme noktalarının kesirleri tamsayıya çevrilerek bulunan karşılığıdır. Birim hücrenin küp kenarları, birim uzunlukları belirler ve kafes düzlemlerinin kesişme noktaları bu birim uzunluklar cinsinden belirlenir. Bu tamsayılar kristal çizgi düzleminin Miller işaretleridir. (hkl), Miller işaretlerinin genel gösterilişidir ve sırasıyla kübik kristalin bir düzleminin x, y ve z eksenlerine ait Miller işaretleridir. Kübik kristalli yapıların en önemli üç kristal çizgi düzlemi Şekil 1.12'de gösterilmektedir. Yapılardaki a, b ve c uzunlukları ters çevrilerek kullanımı daha kolay olan Miller indeksleri (hkl) elde edilir. Örneğin Şekil 1.12.a'daki düzlemin koordinatları $(1, \infty, \infty)$ 'dur ve düzlemin Miller gösteriminde değerler ters çevrilerek $(1, 0, 0)$ halini alır, yani bu düzlem (100) düzlemdir denilir. Aynı yaklaşımla Şekil 1.12.b'deki düzlemin (111) ve Şekil 1.13.c'deki düzlemin de (110) düzlemi olduğu anlaşılır.

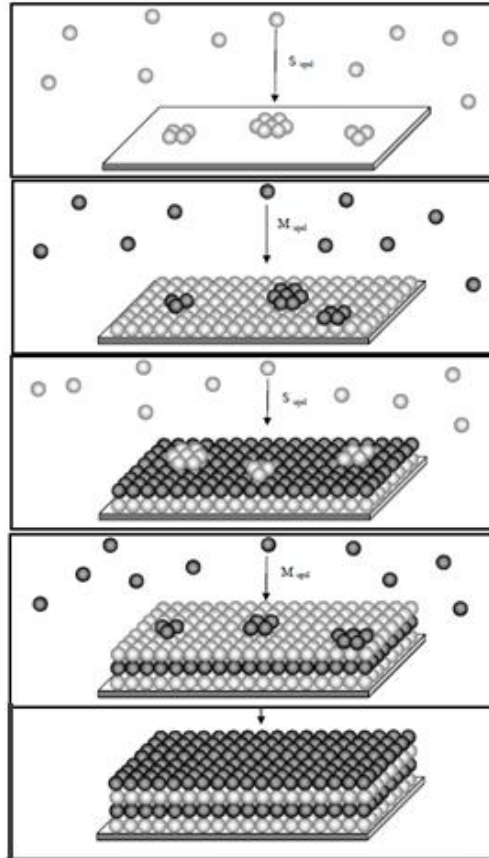
Yüksek kalitede bileşik yarıiletken filmlerin sentezlenebilmesi için epitaksiyal oluşumun sağlanması şarttır. Epitaksi, bir materyalin tek kristal forma sahip filmlerinin, tek kristal forma sahip substratlar üzerinde oluşumudur. Başka bir deyişle, birbiri üzerinde yaklaşık aynı örgü sabitlerine sahip farklı materyallerin oluşumudur (Stringfellow *et al.* 1982). Bundan dolayı, tek kristal forma sahip substrat üzerinde, bileşik yarıiletken materyalin iyi düzenlenmiş, yüksek kalitede tek kristal formda oluşumu büyük bir öneme sahiptir. Bileşik yarıiletken materyallerin sentezi için, sıvı faz epitaksi (LPE), arayüzey alaşım tekniği (IAT), kimyasal buhar depozisyon yöntemi (CVD), kimyasal banyo depozisyon yöntemi (CBD), moleküler demet epitaksi yöntemi (MBE), atomik tabaka epitaksi yöntemi (ALE), yüzey iyonik tabaka adsorbsiyon-

reaksiyon yöntemi (SILAR) ve elektrokimyasal yöntemler gibi çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Hankare *et al.* 2008).

Elektrokimyasal depozisyon sistemlerinde, bir substrat üzerinde elektrokimyasal olarak adsorblanan atomların çekirdekleşmesi ve kristal büyümesi elektrokristalizasyon ile izah edilebilir. Difüzyonla elektrot yüzeyine gelen çözültideki elektroaktif türlerin, elektron transferi sonucunda yüzeyde katı faz oluşturmaya “elektrokristalizasyon” denir. Bir substrat üzerinde elektrokristalizasyonun ilk basamağı, gerçek depozisyondan önce substrat üzerinde elektroaktif tür atomlarının adsorblanması, ikinci basamak ise elektron transferi sonucu adsorblanan atomların bir araya gelerek kararlı kristal faz oluşturmaya (çekirdekleşme) ve sonrada oluşan bu çekirdeklerin büyümesidir. Adsorblanan atom ile substrat atomu (A-S) ve adsorblanan atomlar (A-A) arasındaki etkileşim kuvvetleri, elektrokristalizasyonun sonraki basamak mekanizmalarının açıklanmasında önemli parametrelerdir. Elektrokimyasal depozisyon teknikleri; ekonomik olmaları, uygulama kolaylığı, atmosfer şartları altında çalışılabilmesi, çok yüksek vakum gibi bakımı zor sistemler gerektirmemeleri, atomik seviyede kontrolünün yapılabilmesi, film kalınlığının çevrim sayısı ile belirlenebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Fakat bu avantajlarının yanında iki önemli dezavantajı da bulunmaktadır. Birincisi; elektrokimyasal depozisyonda çekirdek oluşumu ve büyümesi, adsorbsiyon–desorbsiyon ve difüzyon gibi etkenler, bileşik yarıiletken materyalin polikristal yapıda oluşmasına neden olabilir. İkincisi; elektrokimyasal olarak depozit edilen materyalin yapısının destekleyici elektrolit ilavesine ve substrat yüzey kristal yapısına bağlı olarak karışık bir hal almasıdır.

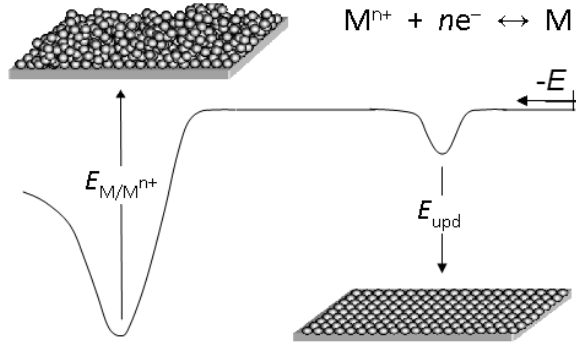
Stickney ve çalışma grubu UPD prosesini ilk defa kullanarak elektrokimyasal olarak tabaka tabaka ince film materyal sentezleme işlemi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi (ECALE) tekniği adını alan bu yöntemde, ince film halindeki bileşik yarıiletken materyal, materyali oluşturan her bir komponentin ardışık potansiyel altı depozisyonuyla elde edilir. Elektrokimyasal atomik tabaka epitaksi tekniği bire bir sitokiyometriye sahip olan CdTe, CdSe, CdS gibi polar materyallerin sentezinde başarıyla uygulanabilmektedir (Demir and Shannon 1994;

Gichuhi *et al.* 1998; Forni *et al.* 2000). ECALE yöntemiyle elde edilen bileşik yarıiletken materyalin kristal yapısı ilk tabakanın morfolojisine bağlıdır. İlk tabaka, kristal yapıda materyal sentezinde oldukça önemli bir yere sahip olması nedeniyle atomik seviyedeki ilk tabakanın anlaşılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bileşik yarıiletkenlerin sentezi için kullanılan ECALE yönteminde, bileşik yarıiletkeni oluşturan her bir komponentin atomik tabakalarını ardışık olarak kendi potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozit etmek için her bir komponentin kendi çözeltisi kullanılır. Her bir potansiyel altı depozisyondan sonra, substrat yüzeyinde adsorblanmış iyonların uzaklaştırılmaları için saf suyla durulanması gerekir. Bu durum potansiyelin kontrol edilememesine, yüzeyde adsorblanmış filmin hava bileşenleri ile reaksiyon vermesine ve muhtemelen oksitlenmelerine, kimyasal madde ve zaman kaybına neden olur (Öznülür *et al.* 2005).



Şekil 1.14. MS şeklindeki bileşik bir yarıiletkenin ECALE yöntemiyle sentezinin şematik görünüşü

Şekil 1.14'te MS şeklindeki bir metal sülfür bileşik yarıiletken materyalinin ilk iki tabakasının ECALE yöntemiyle sentezi şematize edilmektedir. Sentez prosesi, tek kristal forma sahip bir substrat yüzeyi üzerine, sülfür içeren uygun bir çözeltiliden, sülfür atomlarının potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozisyonunu sonrasında; tek atomik sülfür tabakası ile modifiye edilen substrat üzerine, metal içeren uygun bir çözeltiliden, metal atomlarının potansiyel altı depozisyon potansiyelinde depozisyonundan oluşur. Bu çevrim istenildiği kadar tekrar edilerek atomik seviyede kontrollü olarak istenilen kalınlıkta MS bileşik filmi sentezlenebilir.



Şekil 1.15. Potansiyel altı depozisyon (UPD) ve yığın depozisyonun şematik görünüşü

Potansiyel altı depozisyon (UPD) bir metalin elektrodpozisyonu için Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde substrat yüzeyine metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonu olarak tanımlanır (Demir *et al.* 1996). UPD sınırlı bir yüzey prosesidir ve bu yüzden film tabakası, üç boyutlu büyüme kinetiğine karşılık, iki boyutlu olarak oluşur. Ayrıca UPD, “Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde yabancı substrat yüzeyine metal iyonlarının elektrokimyasal depozisyonu” olarak da tanımlanabilir. Bu tanım ametaller için daha negatif potansiyeller şeklindedir. Bulk (yığın) depozisyonunun olabilmesi için ise, UPD prosesine göre daha fazla enerjiye (potansiyel) ihtiyaç vardır. Bulk depozisyon sonucunda üç boyutlu ve düzensiz film tabakası oluşur. Voltametrik incelemelerde UPD piki, yığın depozisyon pikine göre daha küçük akım yoğunluğuna sahiptir (Şekil 1.15).

Nanokristal yapıda metal oksit sentezlemek için çok sayıda teknik vardır. Bunlardan elektrodpozisyon tekniği, nanoyapıların hazırlanmasında çok uygun bir tekniktir ve elektrokimyasal parametreler kontrol edilerek istenen boyutta ve yüksek kalitede nanoyapılar elde edilebilir. Buna ilaveten yarıiletken nanoyapıların hazırlanmasında düşük maliyetli ve normal şartlarda altında çalışılabilen teknikler önem kazanmaktadır. Ancak mevcut literatürde metal oksitlerin elektrokimyasal sentezi için yığın depozisyon potansiyeli kullanılmıştır. Bu potansiyelde yapılan elektrokimyasal depozisyonlarda genelde polikristal yapıda malzeme oluştuğu çok iyi bilinmektedir. Yüksek kristal formda ve epitaksiyal malzeme büyütülebilmesi için, potansiyel altı depozisyona (UPD) dayalı Elektrokimyasal Atomik Tabaka Epitaksi (ECALE) metodu geliştirilmiştir. Ancak bu metot, sentezlenecek olan bileşik yarıiletkenin her atomik tabakası için farklı çözücüler ve farklı potansiyeller kullanılmasını gerektirdiğinden, potansiyel kaybı, tekrarlanabilirlik ve çözelti israfı gibi önemli problemlere sebep olur. Bu dezavantajları bertaraf etmek için grubumuz, ikili ve üçlü bileşik yarıiletkenlerin (kalkojenitler) elektrokimyasal sentezlerinde oldukça başarılı bir şekilde uygulanabilen ve UPD tekniğine dayanan yeni bir elektrokimyasal metot geliştirmiştir (Öznülür *et al.* 2005). Bu metot ile bileşik yarıiletken malzemeler, tek bir depozisyon potansiyeli kullanılarak aynı çözelti içinde oldukça yüksek kalitede ve çok pratik olarak sentezlenebilmektedir. Değişik ülkelerden bilim insanları, geliştirdiğimiz bu metodu kullanmaya başlamışlar ve metodun oldukça karmaşık sistemlerde bile, çok kolaylıkla uygulanabildiğini göstermişlerdir (Zhu *et al.* 2010). Bu tez kapsamındaki çalışmada amacımız, bu metodu Fe_2O_3 metal oksit bileşiğinin nanoboyutta sentezlenebilmesi için uyarlamak ve geliştirmektir. Bu çalışma için Fe_2O_3 metal oksitinin seçilme sebebi olarak solar spektrum için uygun yasak enerji aralığı, düşük maliyet ve çevre dostu doğası gibi özellikleri sayılabilir. Bu amaç için demir iyonlarının elektrokimyasal özellikleri Fe^{+2} , Fe^{+3} iyonlarının ve kompleksleştirici olarak EDTA'nın kullanıldığı farklı pH'ya sahip çözeltiler içerisinde Au substrat üzerinde incelendi. Daha sonra FeEDTA kompleksini ihtiva eden ortamlarda (pH 5,0, pH 7,0, pH 9,0 ve pH 12,0 tampon ortamında) demir oksitin depozisyonunun gerçekleşeceği potansiyel bölgesi belirlenmeye çalışıldı. Hem pozitif hemde negatif bölgeyi kapsayacak şekilde yapılan voltametrik çalışmalar dikkate alınarak pozitif potansiyellerdeki demir oksit oluşumunu açıklayan iki basamaklı bir mekanizma önerildi. ((1) ve (2))



Bütün elektrokimyasal ölçümler için dönüşümlü voltametri (CV) kullanıldı. Fe_2O_3 nanoyapıların morfolojik ve yapısal incelenmesinde, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) teknikleri kullanıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fotoelektrokimyasal hücrelerin ticarileştirilmesinde en önemli faktör fotoaktif elektrotların verimliliği (hedef %10) ve kararlılığıdır (Gratzel 2001). Günümüzde, kararlı olan fotoaktif elektrotların (metal oksitler) verimi düşükken, verimi yüksek olan geleneksel çok eklemli yarıiletkenler ise çok kısa zamanda bozunurlar (Gratzel 2001). Buna ilaveten, kullanılan fotoelektrotun cinsi, boyutu ve yapısı fotoelektrokimyasal hücrenin verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Bundan dolayı, özellikle fotoelektrokimyasal hücreler için yarıiletken materyallerinin seçimi oldukça zordur. Son yıllarda nanoboyutta ve tek kristal formdaki yarıiletken elektrotların, bulk boyutta ve polikristal formdakilere nazaran daha yüksek dönüşüm verimine sahip olduğu görülmüştür (Chhabra *et al.* 1995). Yarıiletkenlerde dönüşüm verimi, üzerine düşen fotonun oluşturduğu elektron-hol (negatif-pozitif yük) çiftinin yeniden birleşme hızının ve malzemenin kristal yapısındaki kusur sayısının artmasıyla ters orantılıdır. Parçacık boyutu küçüldükçe, yüzeydeki atom sayısı ve yüzey alanı/hacim oranı artar. Buda uygun aktif yüzey sayısını ve ara yüzeyde yük transfer hızını artırarak, yığın haline göre daha yüksek katalitik aktiviteye sebep olur. Bu nedenle, nanoboyutun kontrolü hem bant aralığı enerjisinin hem de elektron hol rekombinasyon hızının kontrolü anlamına gelir (Arthur 2010).

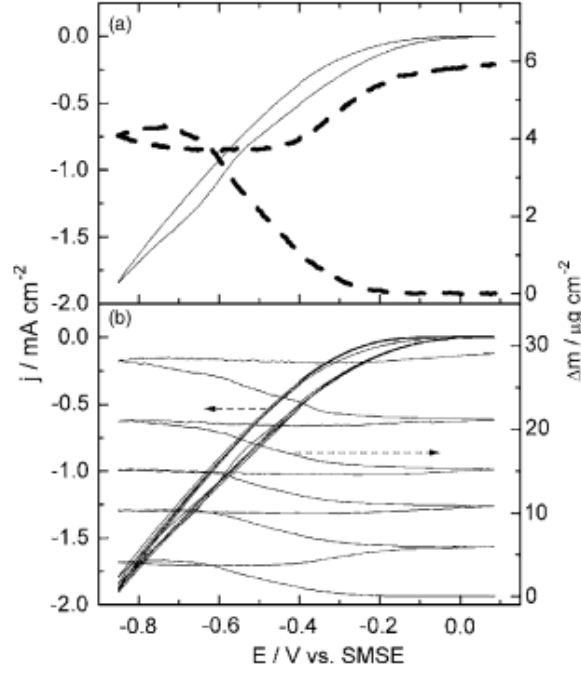
Geniş bant enerji aralığına (sırasıyla rutil ve anatas için 3,0 ve 3,2 eV) sahip titanyum dioksit (TiO_2), en yaygın şekilde incelenen bir fotoelektrot materyal olmasına rağmen, aktivasyonu solar enerji spektrumunun sadece %4-5'lik kısmını oluşturan UV bölgesi ile sınırlı kalmaktadır (Zhu *et al.* 2010). Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar, fotoanot için daha düşük bant aralığı enerjisi gösteren daha spesifik tungsten trioksit (WO_3), bakır (I) oksit (Cu_2O), ZnO ve demir(III)oksit ($\alpha-Fe_2O_3$, hematit) gibi alternatif n-tipi yarıiletken materyallerin kullanımını içeren araştırmalar üzerine odaklanmıştır (Luzzi 2004).

Demir oksit (α -Fe₂O₃, hematit), solar spektrumun önemli bir kısmının kullanımına izin veren yasak enerji aralığına ($E_g \sim 2,2$ eV) sahip olmasından dolayı güneş enerji dönüşümündeki kullanım için oldukça uygun bir n-tipi yarıiletkenidir. Ayrıca uygun yasak enerji aralığı ve değerlik bant kenar pozisyonu kadar, düşük maliyet ve çevre dostu doğası da gelişen α -Fe₂O₃ temelli fotoelektrokimyasal hücreleri daha çekici hale getirmektedir. Yine α -Fe₂O₃'in foto korozyona karşı dirençli olması ve nötral ve bazik sulu çözeltilerde yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması da, onu suyun oksijen ve hidrojene fotoelektrolizi için uygun bir aday yapmaktadır. Demir oksidin iletkenlik bandı hidrojen üretimi için gerekli olan seviyenin biraz altında olmasına karşın, değerlik bandı oksijen üretimi için oldukça uygundur. Bu yüzden, sıralı hücreler, fotoelektrokimyasal diyotlar veya diğer materyallerin uygun bant pozisyonları ile biyo fotoelektrotların oluşumu bir dış gerilim kullanmaksızın suyun fotoelektrolizi için α -Fe₂O₃ kullanımına ihtiyaç duyar. Bu bağlamda, çok bileşenli ve çok eklemli fotoelektrot yapılarına sahip fotoelektrokimyasal hücrelerin kolay oluşumunu sağlayan bir ince film elektrot olarak α -Fe₂O₃'in üretimi oldukça önemlidir (Spray and Choi 2009). α -Fe₂O₃ fotoelektrotları hazırlamak için yaygın olarak kullanılan metotlar, sprey piroliz (Khan ve Akikusa 1999), kimyasal buhar depozisyon (Kennet ve Allen 2005), sol-jel metodu (Miyake and Kozuka 2005), termal oksidasyon (Fu *et al.* 2003) ve demir metalinin anodizasyonunu (Prakasam *et al.* 2006) içerir. Çeşitli araştırma grupları tarafından Fe₂O₃ ince film elektrotları (veya FeOOH gibi ilgili bileşikleri) hazırlamak için elektrodepozisyonun uygun bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Bu çözelti temelli metot, ek sentez parametreleri olarak depozisyon potansiyeli ve akımına sahip olduğundan dolayı α -Fe₂O₃'in zayıf iç yük iletim özelliklerini etkileyen depozitin bileşimini ve morfolojisini değiştirmek için oldukça yararlı bir fırsat sunmaktadır. Ayrıca diğer tekniklerle karşılaştırıldığı zaman, elektrokimyasal teknikle üretilen demir oksit ince filmlerin nispeten daha küçük yasak enerji aralığına sahip olduğu belirlenmiştir (Kulkarni and Lokhande 2003). Ancak yine de, Zotti ve grubu tarafından yapılan öncü çalışmalardan sonra hematit ince filmlerin elektrodepozisyonu ile ilgili çok fazla çalışma mevcut değildir. Katodik ve anodik elektrodepozisyon yöntemlerinin her ikisi de α -Fe₂O₃ filmleri hazırlamak için kullanılmıştır. En yaygın katodik depozisyon metodu Fe³⁺ iyonlarını içeren bir çözeltilerde H₂O₂'nin redüksiyonu ile OH⁻ iyonlarının

elektrokimyasal oluşumuna dayanır. Çalışma elektrotta yakın bölgedeki pH artışı, tavlama ile fotoaktif α -Fe₂O₃'e dönüşebilen FeOOH filmler olarak Fe³⁺ iyonlarının çökmesine neden olacak şekilde çözeltideki Fe³⁺ iyonlarının çözünürlüğünü azaltır. Son yıllarda, Pt, Mo ve Cr katkılı yüksek derecede fotoaktif α -Fe₂O₃ elektrotlar bu yöntem ile McFarland ve grubu tarafından hazırlanmıştır (Hu *et al.* 2008).

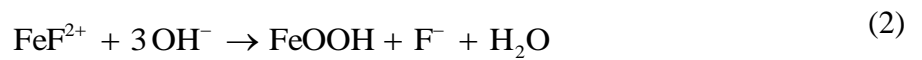
Yarıiletken demir oksit ince filmlerin basit, pahalı olmayan elektrodepozisyonu, Fe²⁺ iyonlarının 0,1 M sitrik asit ile kompleksleştirildiği alkali sülfat çözeltisinde (pH: 9,0) potansiyel kontrollü olarak gerçekleştirildi. Depozit edilen demir oksit filmlere ait X-ışınları kırınım sonuçları analiz edilerek, monoklinik kristal yapısına sahip epsilon (ϵ) fazlı Fe₂O₃ oluştuğunu gösterdi. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden demir oksit filmlerinin homojen, düzenli ve substratın yüzeyini tamamen kapladığı ve yine bu ince filmlerin optiksel yasak enerji aralığı ise 1,90 eV olduğu tespit edilmiştir. Mikrodalga uygulamaları için, dielektrik materyallerde artan iletkenlikten dolayı, elektriksel ve dielektrik özellikleri incelendi. Elektriksel direnci, 10⁴ Ω cm olan ϵ - Fe₂O₃'in dielektrik sabitinin de frekansa bağlı olduğu bulunmuştur (Kulkarni ve Lokhande, 2003).

Son yıllarda potansiyel çevrimine dayanan yeni bir elektrokimyasal yöntem ile α -Fe₂O₃ (hematit), nanokristal ince filmlerin büyümesi ile ilgili bir çalışma Dalchiele ve grubu tarafından yayınlanmıştır (Schrebler vd 2007). Bu çalışmada Fe (III) + KF + H₂O₂'nin sulu çözeltisinde altın substratlar üzerinde (oksid hidroksit demir bileşiklerini içeren çözeltide) hematitin, elektrokimyasal oluşumu elektrokimyasal kuartz mikrobalans (EQCM) ve voltametrik teknikler kullanılarak in-situ olarak incelenmiştir. Dalchiele ve grubu tarafından yapılan voltametrik deneyler, sadece hidrojen peroksit redüksiyonun gözlemlendiği 0,0 ve -900 mV arasında oluşturulmuş ve 25 çevrimden sonra, elektrot yüzeyinin kırmızı bir film ile kaplandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.1. 5 mM FeCl₃ + 5 mM KF + 1 M H₂O₂ + 0,1 M KCl içerisinde bir Au elektrotun 20 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları ve kütle-potansiyel eğrileri. (a) ilk voltametik çevrim (b) ilk beş voltametik çevrim.

Şekil 2.1.a’da birinci potansiyel çevrim esnasında elektrodepozisyon çözeltisinde bir Au elektrot ile EQCM deneyleri ile elde edilen akım yoğunluğu ve kütle yük-potansiyel eğrilerinin ilk voltametik çevrimini göstermektedir. Bu çevrimde H₂O’nun elektroredüksiyonu doygun civa/civa sülfat referans elektrota karşı yaklaşık 0,0 V civarında başlar fakat -200 mV’ da elektrotta bir kütle artışı gözlenir. İkinci olay, çalışma elektrota yakın bölgedeki elektrokimyasal olarak oluşan OH⁻ anyonlarının konsantrasyonlarının artması ve daha sonra aşağıdaki reaksiyonlara göre elektrot üzerine demir(III) oksihidroksit bileşiklerinin çökmesi sonucu gerçekleşmesidir.



toplam reaksiyonun



-700 mV' da, önceden oluşan filmin redüksiyonundan dolayı kütle artışı durduğu ileri sürülmüştür (Eşitlik 4).



X-ışınları kırınım ölçümleri, elektrodepozit edilen demir oksit filmleri ya amorf ya da çok küçük kristal boyutuna sahip olduğunu gösterirken, bu filmler, 30 dakika boyunca 520°C'de tavlandıktan sonra yapılan XRD analizleri α -Fe₂O₃ fazının varlığını doğrulamıştır. Bu potansiyel çevrim sentezinde sadece Fe (III) oksihidroksit bileşiklerinin (amorf veya kristal) elde edildiği, tavlamadan sonra α -Fe₂O₃ fazına dönüştüğü tespit edilmiştir. Mevcut α -Fe₂O₃ nanokristal filmlerin ortalama 36 nm'lik kristal boyutuna sahip olduğu tespit edilmiş ve film büyümesini incelemek için sentez bir ECQM kullanılarak izlenmiştir.

pH 13,0'de 0,1 M NaOH + 0,05 M KI elektroliti içerisinde SnO₂/F kaplı cam substratlar üzerinde elde edilen n tipi hematit ince filmlere ait fotoelektrokimyasal ölçümler, SMSE'ye karşı -1,08 V'luk bir düz bant potansiyeline ve 1 kHz'lik ac frekansında alınan Mott-Schottky grafiklerinden 1,26x10¹⁹ cm³'lük bir görünür donör yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur.

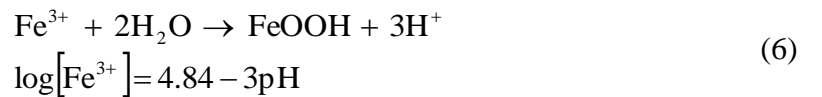
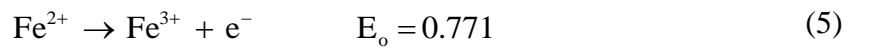
Yine aynı çalışmada katodik ve anodik elektrodepozisyon yöntemlerinin her ikisinde α -Fe₂O₃ filmleri hazırlamak için kullanılmıştır. En yaygın katodik depozisyon metodu Fe³⁺ iyonlarını içeren bir çözeltide H₂O₂'nin redüksiyonu ile OH⁻ iyonlarının elektrokimyasal oluşumuna dayanır. Çalışma elektrotta yakın bölgedeki pH artışı,

tavlama ile fotoaktif α -Fe₂O₃'e dönüşebilen FeOOH filmler olarak Fe³⁺ iyonlarının çökmesine neden olacak şekilde çözeltideki Fe³⁺ iyonlarının çözünürlüğünü azaltır. Son yıllarda, Pt, Mo ve Cr katkılı yüksek derecede fotoaktif α -Fe₂O₃ elektrotlar bu yöntem ile McFarland ve grubu tarafından hazırlanmıştır (Hu 2008).

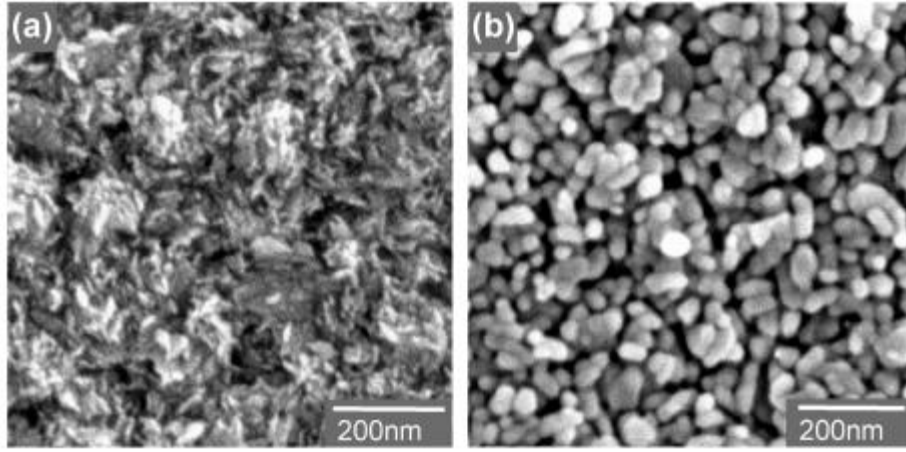
Diğer yandan, ilk olarak Cohen ve çalışma grubu tarafından yayınlanan çalışma, anodik depozisyon metodu ile FeOOH filmlerinin oluşumu Fe³⁺ iyonlarının çökmesiyle takip edilen Fe²⁺ iyonlarının Fe³⁺ iyonlarına oksidasyonunu içerir (Leibenguth and Cohen, 1972). Onlar, nötral depozisyon çözeltisinde (pH: 6,6-8,0) Fe²⁺ iyonlarının sınırlı çözünürlüğünü kullanmışlardır. Bu yüzden, kompleksleştirici türler (amonyum sülfat/amonyum, borik asit/amonyum borat), çözeltide Fe²⁺ iyonlarını tutmak için kullanılmıştır. Cohen ve çalışma grubu, FeOOH şeklinde depozit edilip tavlama olmadan sonra elde edilen α -Fe₂O₃ filmlerin fotoaktivitesini değil depozisyon kinetiği ve depozit edilen fazın bileşiminin kontrolünü incelemişlerdir.

Spray ve Choi ise, yüksek oranda transparan nanokristal α -Fe₂O₃ filmlerini az asidik (pH: 4,1) ve nötral ortamda anodik elektroddepozisyon yöntemi ile hazırlamışlardır (Spray ve Choi 2009).

Bu incelemede kullanılan anodik depozisyon prosesinin iki basamaktan oluştuğu ileri sürülmüş; ilk basamak, Fe²⁺ iyonlarının Fe³⁺ iyonlarına oksidasyonu (Eşitlik 5) ve ikinci basamak ise depozisyon çözeltisi içerisinde (pH 4,1'de $\approx 1 \times 10^{-7}$) Fe³⁺ iyonlarının sınırlı çözünürlüğünden dolayı demir oksihidroksit olarak Fe³⁺ iyonlarının çökmesidir. (Eşitlik 6).

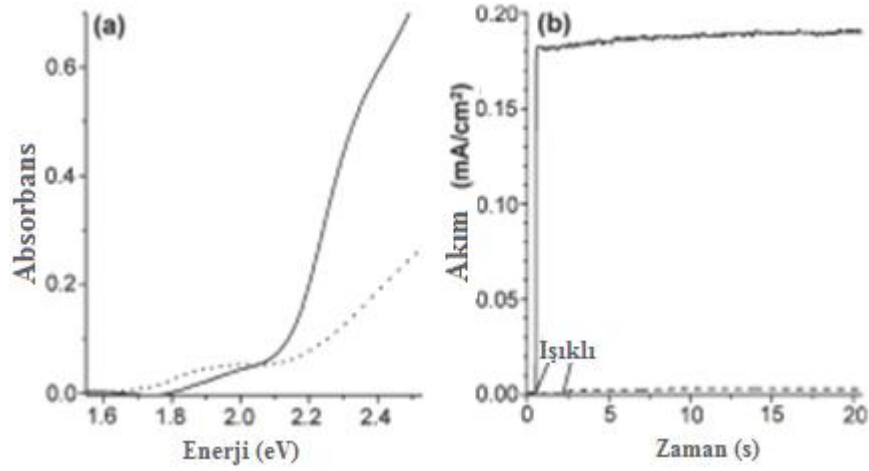


Depozit edilen filmler amorf olmasına rağmen γ -FeOOH için beklenen karakteristik kaymaları göstermişlerdir. Bu filmler, daha sonra hava ortamında 520°C’de tavlانarak transparan nanokristal α -Fe₂O₃ filmlere dönüştürülmüş, α -Fe₂O₃ filmlerin 10 nm’den 100 nm’ye kadar değişen boyutlara sahip yuvarlak veya oval parçacıklardan oluştuğu taramalı elektron mikroskopi tekniği ile tespit edilmiştir. γ -FeOOH şeklinde depozit edilen ve tavlanan filmlerin her ikisinde son derece yüksek adezyon ve homojenlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. (a) İlk depozit edilen ve (b) tavlanan filmlere ait SEM görüntüleri.

γ -FeOOH ve α -Fe₂O₃ filmlerin her ikisinde 0,5 M tetrabutylamonyum iyodür ve 0,04 M iyot içeren 60:40 oranında propilen: asetonitril içeren çözeltide, ışık altında n-tipi kısa devre fotoakımı oluşturduğu göstermiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. $\gamma\text{-FeOOH}$ (----) ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmlerin (—) (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumu (b) kısa devre fotoakımları.

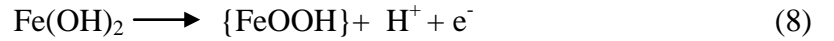
Çeşitli kalınlıklara sahip $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmler foton absorpsiyonu ve fotoakım üzerine film kalınlığının etkisini incelemek için hazırlanmıştır. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmlerin kısa-devre fotoakımı, foton absorpsiyonu ve filmlerin yüzey alanındaki artıştan dolayı artan film kalınlığıyla aşamalı olarak yükseldiği belirlenmiş, ancak yinede, film kalınlığı 400-500 nm'yi aştığı zaman film/substrat arayüzeyinde Fe_2O_3 parçacıklarının kümeleşmesinin baskın olduğu ifade edilmiştir. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmler, bir nötral ortamda (pH:7,5), anodik depozisyon yöntemiyle FeOOH filmler tavlanarak da hazırlanmıştır. Nötral ortamda hazırlanan filmin iki katı kadar kalınlığa sahip olduğu ve iki filmin aynı miktarda $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içerdiği zaman asidik ortamda hazırlanan filmden 2 kat daha fazla bir yüzey pürüzlülüğü gösterdiği rapor edilmiştir. Bu filmlerin fotoakımlarının mukayesesi (yüzey alanı, film kalınlığı) zayıf yük iletim özelliklerine sahip $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elektrotlarda fotoakım oluşumuna elektrot yapılarının etkisinin daha iyi anlaşılmasına olanak sağladığı belirtildi.

S.S. Kulkarni ve C.D. Lokhande çalışmalarında pahalı olmayan basit elektrodpozisyon metodu ile demir oksit ince filmlerinin elektriksel, dielektriksel, optiksel, yapısal özellikleri belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, sulu bazik sülfat çözeltisinden (pH: 9,0) demir oksit ince filmlerinin elektrodpozisyonunu (300°K) oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Demir oksit ince filmlerin kristal yapıları ve tanecik büyüklüğü X-

ışını kırınımı analizleri ile incelenmiştir. Yarı iletken demir oksit (Fe_2O_3) ince filmlerin elektrodpozisyonu bir bazik sülfat çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. 0,1 M demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,1 M sitrik asit ile karıştırılmış, 1N NaOH eklenecek çözeltinin pH'sı (pH:9,0) bazik yapılmış ve demir oksit (Fe_2O_3) ince filmlerin depozisyonu oda sıcaklığında (300°K) potansiyometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal çalışmalarda demir oksit ince filmlerinin depozisyonu için kullanıldığında, çözeltide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin oluşumu için katodik reaksiyonun aşağıdaki gibi meydana geldiği rapor edilmiştir.

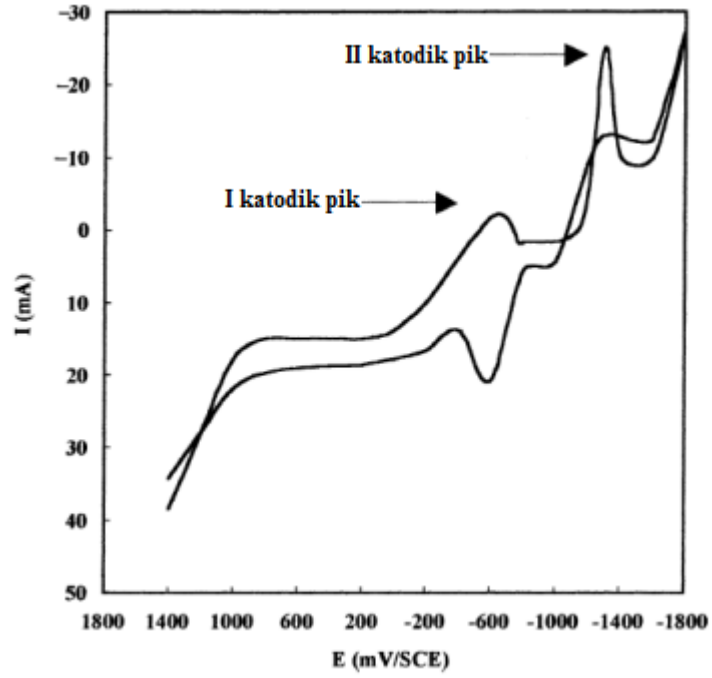


NaOH içerisinde Fe_2O_3 ve FeOOH oluşumu ve davranışları çalışılmış ve yüksek potansiyelde ($\geq 1,2$ V), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aşağıdaki reaksiyondaki gibi çözeltide çözüldüğü bulunmuştur (Muuralidharan ve Veerashanmugamani 1985).



Çalışmadaki, FeOOH 'ın 1 N NaOH'daki incelemeleri eşitlik 8'e de uymaktadır.

$\pm 1.8\text{V/SCE}$ arasında paslanmaz çelik substrat üzerinde dönüşümlü voltametri taramasının tipik grafiği şekil 2.4'de gösterilmektedir. Voltamogram incelenirken, $-0,32$ V/SCE'de oluşan katodik pik I'in paslanmaz çelik substratın yüzeyinde demirin redüksiyonuna karşılık geldiği düşünülmüştür.



Şekil 2.4. $\pm 1,8$ V/SCE arasında paslanmaz çelik substrat üzerinde Fe_2O_3 ince filmlerin dönüşümlü voltamogramı.

Depozisyon potansiyelleri çözeltilerde güçlü kompleks oluşumundan dolayı negatif bölgeye doğru kaymaktadır (Antropov 1977). -0.32 V/SCE’de gerçekleşen reaksiyonun eşitlik 9’da gösterildiği gibi gerçekleştiği belirtilmiştir.



Potansiyel daha da arttırıldığı zaman ise $-1.3\text{V} / \text{SCE}$ ’de katodik pik (II) ’nin oluştuğu gözlenmiştir. Fe_2O_3 ’ün oluşumunun, yüksek alkali ortamda ve daha yüksek potansiyelde gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu yüzden potansiyel arttırıldığında daha hızlı akım artışı ve Fe_2O_3 ’ün daha hızlı büyüdüğü belirtilmiştir. Voltamogram incelenerek paslanmaz çelik ve FTO kaplı cam substratlar üzerinde demir oksit ince filmleri için depozisyon potansiyeli Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Demir oksit ince filmlerin paslanmaz çelik ve FTO kaplı cam yüzeyler üzerine deposizyonu için optimize edilmiş preparatif parametreleri

Substat	Depozisyon potansiyeli V/SCE(V)	Zaman (dak)
Palanmaz Çelik	-1.35	25
FTO	-1.28	20

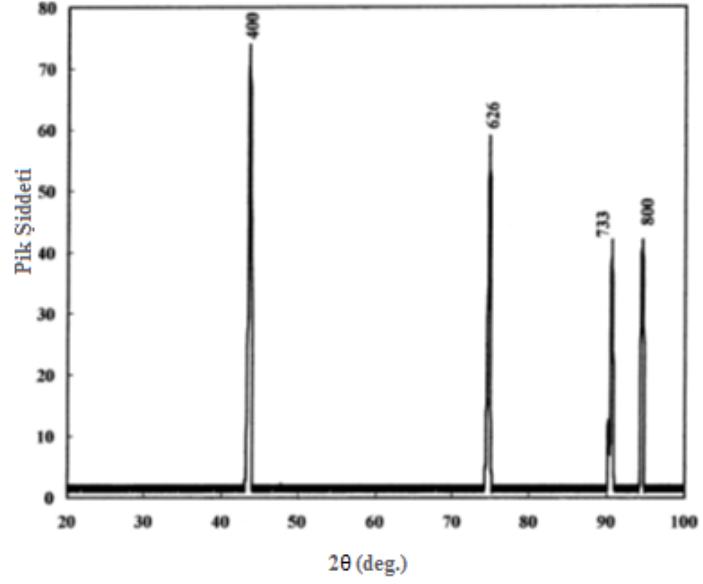
Demir oksit ince filmlerin kristal yapı tanımlamaları ve yapı ispatı için X-ışını kırınımı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Monoklinik kristal yapılu demir oksit incelenmiş, ve d değerleri Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi standart d değerleri ile mukayese edilmiştir (ASTM data card file no 16-653).

Çizelge 2.2. Paslanmaz çelik taban üzerine demir oksit ince filmlerin deposizyonu için gözlenen ve standart ' d ' değerlerinin karşılaştırılması.

Elde Edilen ' d '	Standart ' d '	Düzlem
2.073	2.071	(400)
1.268	1.268	(626)
1.082	1.081	(733)
1.048	1.041	(800)

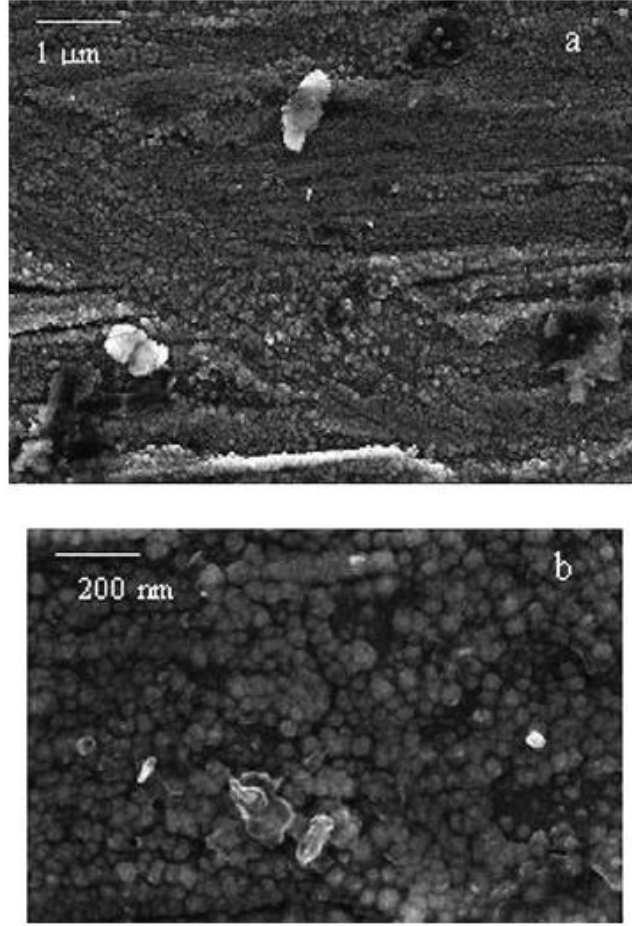
XRD çalışmaları Fe_2O_3 monoklinik kristal yapıda olduğunu belirlenmiş, tanecik büyüklüğünün nanometre düzeyinde olduğu da bulunmuştur.

Şekil 2.5’de paslanmaz çelik substratlar üzerinde demir oksit ince filmlerinin X ışını kırınım örnekleri gösterilmiştir. Oda sıcaklığında ($300^{\circ}K$)’de elektrod deposizyon ile monoklinik demir oksit ince filmlerin oluştuğu belirlenmiştir.



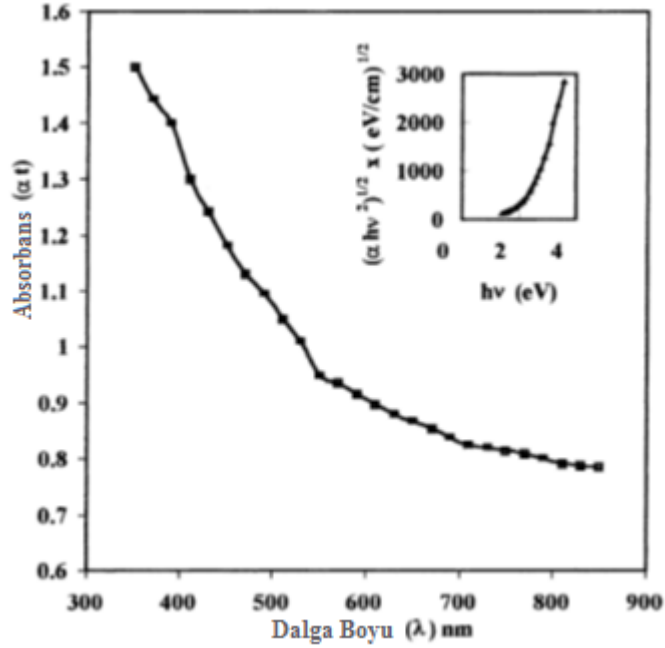
Şekil 2.5. Paslanmaz çelik substrat üzerinde Fe_2O_3 ince filmlerin X-ışını kırınımı örnekleri

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, demir oksit ince filmlerin substrat yüzeyine homojen ve düzenli bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Şekil 2.6. a ve 2.6.b'de sırasıyla düşük (2,5 kx) ve yüksek (100 kx) büyütmede paslanmaz çelik üzerinde demir oksit ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri gösterilmiştir. Küre şeklindeki demir oksit ince filmlerin düz, yoğun, homojen ve görülebilen herhangi bir delikler ve kırıklar olmaksızın substrat yüzeyinde düzenli bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.6. Paslanmaz çelik substratlar üzerinde oluşturulan demir oksit ince filmlerin a) 2,5 kx ve b)100 kx büyüklükte taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

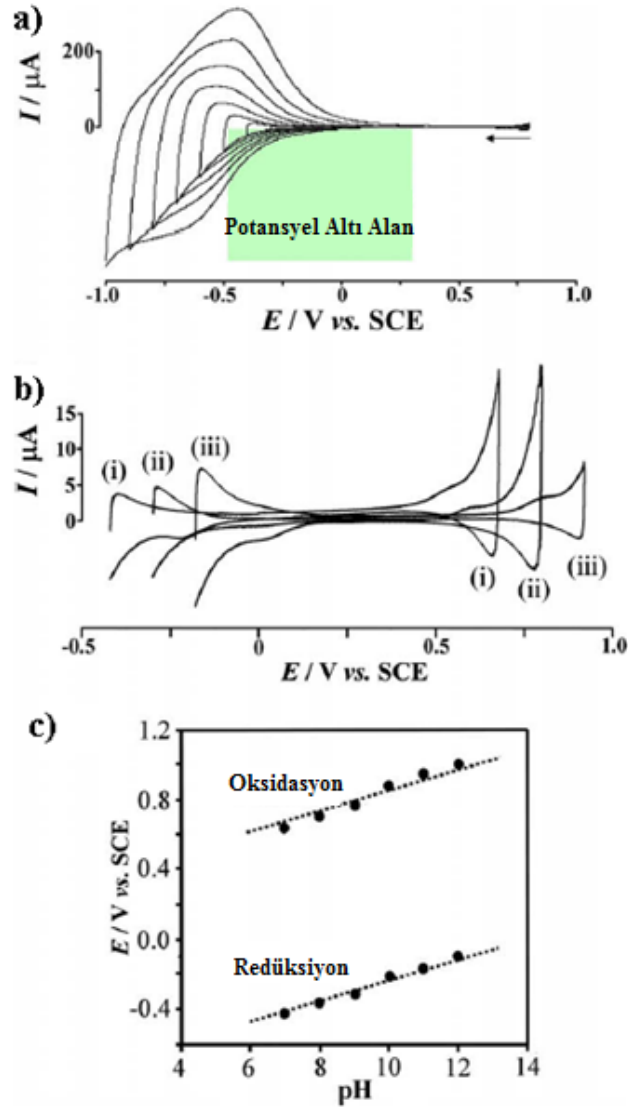
Demir oksit filmlerin band aralığının 1,90 eV olduğu hesaplanmıştır. Demir oksit ilginç bir band aralığına sahiptir ve bu yüzden demir oksit ince filmlerinin optiksel özellikleri incelenmiştir. FTO kaplı cam substratlar üzerinde elektrodepozit edilen demiroksit ince filmlerin optiksel absorptans spektrumu 350-950 nm dalga boyu aralığında spektrofotometre kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 2.7’de demir oksit ince filmlerine ait dalga boyuna (λ) karşı absorptans grafiği (αt) gösterilmektedir. Optiksel veri filmin band aralığı enerjisi (E_g) hesaplanarak analiz edilmiştir. Şekil 2.7’de ilave olarak demir oksit ince filmler için foton enerjisine ($h\nu$) karşı $(\alpha h\nu^2)^{1/2}$ nin grafiği gösterilmiştir. İnce filmlerin band aralığı değerinin 1,9 eV olduğu spreyleme yöntemi ile oluşan demir oksit ve elektrosentez yöntemiyle oluşan demir oksit değerleri açık bir şekilde mukayese edilerek bulunmuştur.



Şekil 2.7. Fe₂O₃ ince filmleri için $(\alpha hv^2)^{1/2}$ 'nin grafiği ve dalga boyuna karşı ot absorpsiyon katsayısının grafiği (iç kısımdaki şekil). α

Elektrokimyasal teknikler ile üretilen demir oksit ince filmler, optiksel absorpsiyon çalışmalarında, diğer metotlarla (R.M. Redon, *et al.* 2008) karşılaştırıldığında, daha düşük band aralığına (R.M. Redon *et al.* 1981) sahip olduğu rapor edilmiş, mikrodalga uygulamaları için dielektrik materyallerinde ilgi artışından dolayı, elektriksel ve dielektriksel özellikleri de çalışılmıştır.

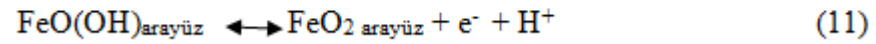
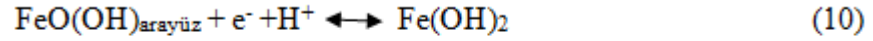
Marken ve çalışma grubu Mezoporlu Fe₂O₃ ince film elektrotların karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Mezoporlu Fe₂O₃ ince film elektrotları için voltametrik çalışmalar pH:10,0 HPO₄⁻/H₂PO₄ tamponu çözeltisine daldırılmış 20 katmanlı film elektrot için Şekil 2.8.a'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. (a) pH' sı 10 olan 0,1 M $\text{HPO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4$ tamponu içerisinde 20-tabakalı bir Fe_2O_3 film elektrotun ($1 \text{ cm}^2, 1 \text{ Vs}^{-1}$) üzerinde negatif potansiyelin etkilerini gösteren siklik voltamogramlar. (b) (i) pH 12, (ii) pH 10, (iii) pH 8 olan 0,1 M karbonat tamponu içerisindeki 10-tabakalı bir Fe_2O_3 film elektrotun ($1 \text{ cm}^2, 1 \text{ Vs}^{-1}$) siklik voltamogramları (c) pH'ya göre potansiyel bölgeleri

Elde edilen voltamogramlarda Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesi açık şekilde görülmektedir. Demir, fosfat indirgenme potansiyeline kadar tarandığında, yeni bir çift veya voltametrik sinyaller -500 mV 'ta (vs SCE) oluştuğu belirlenmiştir. Fakat sadece potansiyel altı alanındaki indirgeme için tarandığında Fe(II) arayüzeyinin inert kaldığı ve dönüşüm olmadığı görülmüştür. $+750,0 \text{ mV}$ 'da ki anodik proses için herhangi bir sonuç elde edilememiştir. Potansiyel altı alanı sınırlandırıldığında (hem indirgenme hemde yükseltgeme için) hem katodik hemde anodik prosesler iyi bir şekilde tahlil

edilmiştir. Şekil 2.8.b’de sulu karbonat tampon çözeltisinde alınan deneylerin verileri görülmektedir. 0,0 mV ile 500,0 mV potansiyel aralığında dönüşümlü indirgenmenin gerçekleştiği görülmüştür ve buradan Fe₂O₃ nanopartikül film arayüzeyinde Fe(III)’ün Fe(II)’ye indirgendiği sonucuna varılmıştır. 500,0 mV ile 1000 mV pozitif potansiyel aralığında anodik sonuçlar elde edilmiştir. Bu proses de dönüşümlüdür. Buradaki prosesin kesin olmamakla beraber Fe(IV)’ün oluşumuna işaret ettiği düşünülmüştür. Fe₂O₃ nanopartiküllerin sulu tampon arayüzeyindeki Fe(IV)’ün dönüşümlü oluşumu hem karbonat hemde fosfat içeren tampon ortamında temelde benzerdir. Çözelti pH’ının etkisi şekil 2.8.b’de gösterilmiştir. Her pH birimi için potansiyelin yaklaşık 58,0 mV kaydığı şekil 2.8.c’de gösterilmiştir ve eşitlik 10 ve 11’de verilen mekanizmalar ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir.

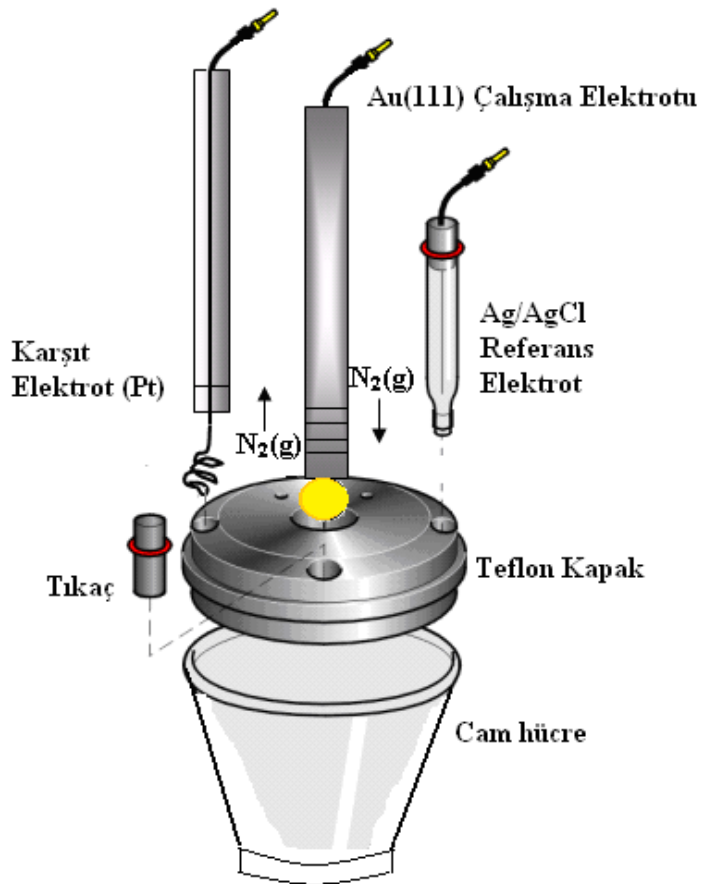


3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre, elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.



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

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlenemediği ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığı için elektrokimyasal çalışmalarda çoğunlukla üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 3.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre belirlenir ve bu da reaksiyonun her aşamasında elektrot potansiyelinin bilinmesini sağlar. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot, içinde elektroaktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücü içerisinde daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir.

Bu tez kapsamındaki elektrokimyasal çalışmalarda, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek amacıyla kapalı tipteki üç elektrotlu hücrelerde ve inert azot gazı atmosferinde uygulanmıştır (Şekil 3.1).

3.1.2. Elektrotlar

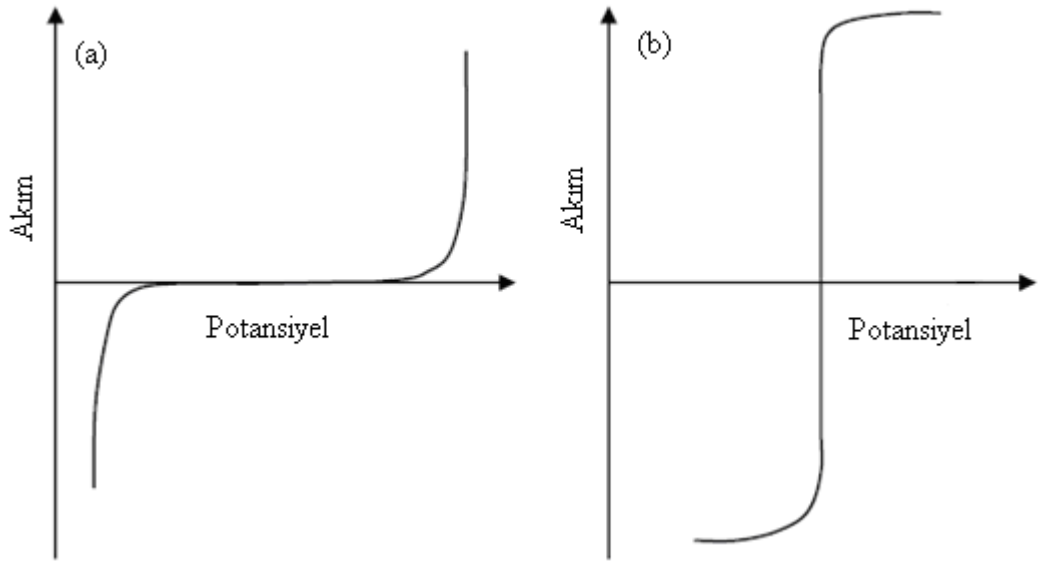
Üç elektrotlu bir hücrede çalışma, karşıt ve referans (Skoog *et al.* 1998) olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

3.1.2.a. Referans elektrot

Çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemek için potansiyostat tarafından potansiyeli referans olarak alınan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin doğru olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel belirsizliğinin önlenmesi ve çözelti direncinin değişiminin etkisiz kılınması için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir. Şekil 3.2’de ideal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardır.

İdeal bir referans elektrot;

- Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır
- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.



Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları

Bilinen temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). Standart hidrojen elektrotlar, geçmişte hem referans elektrot olarak hemde pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak kullanılmıştır. Genellikle standart hidrojen elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Standart hidrojen elektrot (SHE), elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolü sırasında meydana gelen zorluklardan dolayı pek kullanışlı değildir bu yüzden pek tercih edilmezler. Kullanışlı bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı ve gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Ayrıca bir referans elektrotun gerilimi zamanla değişmemeli yani içinden küçük akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalabilmelidir. Standart hidrojen elektrot yukarıda

sıralanan özelliklere sahip değildir ve bu sebeple yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan referans elektrotlara bırakmıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymun kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl).

Doymun kalomel referans elektrot, (Hg₂Cl₂) ve metalik Hg' dan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur. Kolay hazırlanmasından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir. Doymun kalomel elektrotunun yarı tepkimesi,



şeklindedir, bu yarı tepkimenin potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Doymun kalomel elektrotun 25°C'deki standart potansiyeli $E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,244 \text{ V}$ tur.

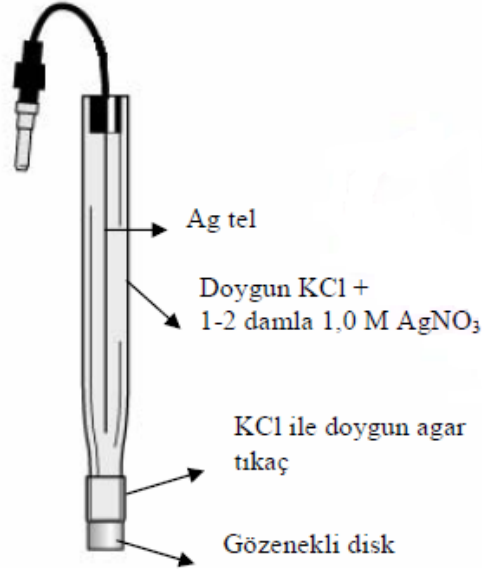
Çok yaygın olan diğer bir referans elektrot ise gümüş-gümüş klorür elektrottur. Bu elektrot, elektrolitik olarak AgCl ince tabakası ile kaplanmış gümüş telin hem gümüş klorür hem de potasyum klorür açısından doymun bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmektedir (Şekil 3.3). Ag/AgCl elektrotunun yarı hücre tepkimesi,



'dir. Elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli, standart hidrojen elektroda karşı 25°C 'de $0,199\text{ V}$ 'tur.



Şekil 3.3. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Potasyum klorürün molar konsantrasyonu, hem gümüş-gümüş klorür hem de doymun kalomel referans elektrot için elektrot potansiyelini etkilemektedir. Örneğin, kalomel elektrot için potasyum klorürün molar konsantrasyonu $1,0$ ve $0,1\text{ M}$ olarak alındığında 25°C 'deki gerilimleri sırasıyla $0,282$ ve $0,334\text{ V}$ 'tur. Kalomel elektrotlar 60°C 'nin üzerinde yapılan çalışmalar için uygun değildir bu yüzden gümüş-gümüş klorür elektrotlar tercih edilir. Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebilir bu yüzden yaklaşık 3M 'lık çözeltilerde dikkatli bir şekilde muhafaza edilmelidir. Kalomel, Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak alınan ölçümlerde, ölçülen değerden referans elektrotunun gerilimi çıkarılarak gerilim bulunabilir. Çalışmamızda, laboratuvar şartlarında kolayca hazırlanabildiği ve oldukça kullanışlı olduğu için Ag/AgCl elektrot referans elektrot tercih edildi.

3.1.2.b. Çalışma ve karşıt elektrotlar

Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrotu genellikle altın, platin ve camsı karbon gibi “inert” bir materyaldir. Çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzeye sahiptir. Çalışma elektrotunun ara yüzeyinde elektron transferi nedeniyle elektriksel bir akım oluşur ve bu akıma faradayik akım denir. Karşıt elektrot, çalışma elektrotundaki Faraday prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Yani karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Tez kapsamındaki çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak Platin tel elektrotlar (Şekil 3.4) kullanıldı.



Şekil 3.4. Platin karşıt elektrotlar

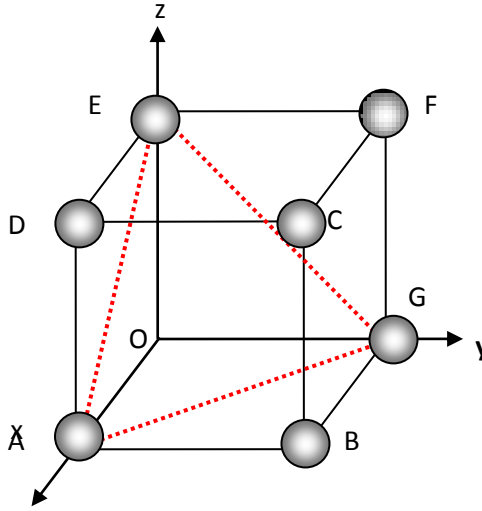
Çalışma elektrotu ve referans elektrot birbirlerinin tam tersi mantıkta çalışırlar. Çalışma elektrotu kolayca polarize edilebilir olmalıdır. Yani potansiyeli kolayca değişebilmelidir. Referans elektrot ise üzerinde akım geçtiğinde potansiyeli değişmemelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon sırasında indirgenme reaksiyonu gerçekleştiğinde katot olarak, oksidasyon sırasında ise yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiğinde anot olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1972).

Bu sebeple kullanılacak elektrot materyali seçilirken elektrotun aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar (Lund 1983).

Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapları 100 μm 'den büyük olan makro elektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip olan mikro elektrotlardır. Mikro elektrotların yarıçapları 10 Å 'a kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı, elektroliz işlemi sırasında reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için büyük, voltametrik çalışmalarda polarizasyonu sağlamak için küçük tutulmalıdır.

Kristal yapılı maddeler, kristal yapılı olmayan maddelere kıyasla oldukça düzenlidir. Kristal yapılı maddelerde atomlar üç boyutlu olarak, belirli bir düzene göre dizilirler ve kristal kafesini oluştururlar. Kafes yapısını oluşturan basit geometrik şekillere birim hücre, atom veya atom gruplarının bulunduğu yerlere de kafes noktası denir. Bir kristal yapısında bütün kafes noktaları özdeştir. Birim hücrenin kenar uzunlukları kafes parametresi olarak adlandırılır. Doğada bulunan kristal kafes yapılarından birisi olan kübik kristal kafes yapısının üç tip birim hücresi vardır. Bunlar, basit, yüzey merkezli ve hacim merkezli birim hücreleridir. Atomların dizildikleri tabaka veya düzlemlere atom düzlemleri ya da kristalografik düzlem adı verilir. Kübik yapıdaki düzlemler, Miller indisleri (hkl) yardımıyla gösterilir. Burada birim hücrenin bir köşesi orijin olarak alınır ve herhangi bir düzlem, bunların eksenlerle kesiştiği noktalara ait koordinatların tersi alınarak belirlenir. Bir koordinat sisteminin birim uzunluğu olarak kristal yapının kafes parametresi alınır. Bir eksene paralel olan bir düzlem, o ekseni sonsuzda keser. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi Şekil 3.5'de görülmektedir.

Kübik yapıdaki düzlemlere ait indislerin belirlenmesi aşağıda, bir örnekle açıklanmaktadır (Şekil 3.5). Küpün herhangi bir köşesi veya istenilen bir atom orjin noktası olarak alınabilir. Kafes parametresi, $a=1$ birim uzunluk olarak alınır.



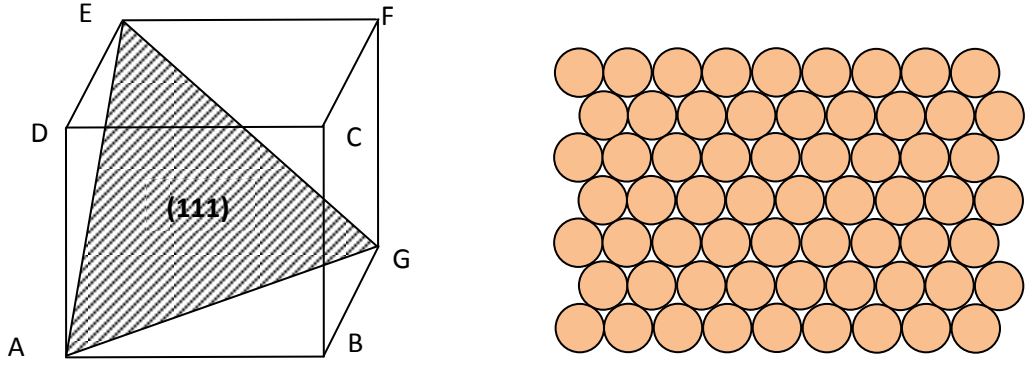
Şekil 3.5. Kübik yapının birim hücresi ve koordinat sistemi

Örneğin Şekil 3.6' da verilen EAG düzlemi (111) indisleri ile gösterilir. Birbirine paralel olan bütün düzlemler aynı indislere sahiptir. Miller indisleri (hkl) bir düzlemi veya bu düzleme paralel düzlemleri gösterir. Şekil 3.6'da yüzey merkezli kübik (111) yüzeyinin geometrik modeli gösterilmiştir. Görüldüğü üzere (111) düzlemi, yüksek atom yoğunluğuna sahiptir.

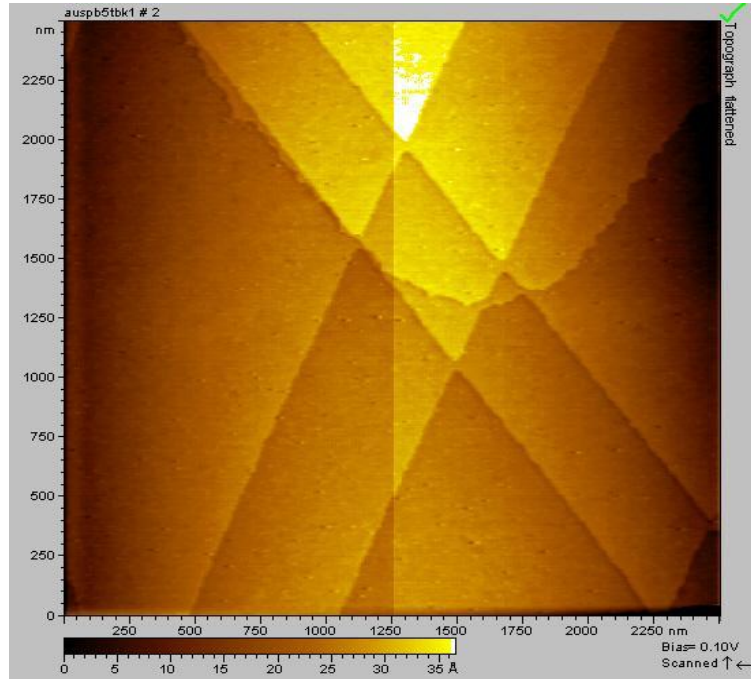
Çizelge 3.1. Şekil 3.6'deki EAG düzlemine ait miller indislerinin belirlenmesi.

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

Altının (111) kristal yapısının laboratuvar şartlarında daha kolay elde edilebilmesinden dolayı çalışma elektrotu olarak daha fazla tercih edilir. Tercih edilmesinin bir başka önemli sebebi de Au(111)'ın daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahip olmasıdır.



Şekil 3.6. Yüzey merkezli kübik yapıdaki (111) düzlemini temsil eden şekiller.



Şekil 3.7. Bir Au damlası üzerindeki Au(111) yüzeyinin $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ölçeğindeki görüntüsü.

Elektrokimyasal, morfolojik ve kristal yapı incelemelerinde de referans yüzey olarak kullanılan Au(111) kristal yapısının hazırlanışı şu şekildedir: Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristal altın telin (%99,999 saflıkta) uç kısmı H₂-O₂ alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutulularak damla üzerinde ortalama 3000 µm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyi elde edilir (Clavilier *et al.* 1980) .

Atomik seviyede kusursuz olan bu yüzeylerdeki üçgensel biçimler hekzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklar olup, bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir altın atomunun çapı olan 0,3 nm kadardır.

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, çözücü elektroaktif maddeyi çözebilmeli ve çözünen maddeden daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. Diğer bir önemli husus da, çözücünün parçalanma potansiyeli elektroaktif bileşiğinkinden büyük olmalıdır, çünkü küçük olursa çözücünün kendisi reaksiyona girer. Aynı durum destekleyici elektrolit için de geçerlidir. Bu yüzden destekleyici elektrolit inert olarak seçilmelidir. Protik (sulu) ortamda böyle bir problem yoktur. Çalışmalarımız sulu ortamda gerçekleştirildiğinden destekleyici elektrolit kullanılmamıştır.

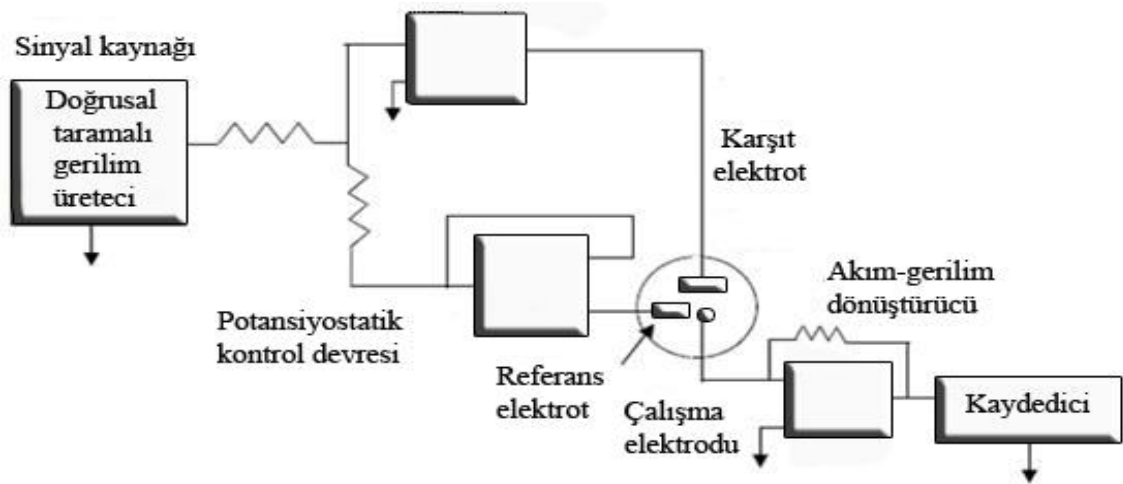
3.1.4. Çözeltiler

Çalışmalarımızda aşağıdaki çözeltiler kullanıldı.

- i. FeCl₂ (Aldrich)
- ii. FeCl₃ (Aldrich)
- iii. etilendiamin tetraasetikasit (EDTA)(Fluka)
- iv. CH₃COOH/CH₃COONa tamponu
- v. HPO₄⁻/H₂PO₄ tamponu
- vi. NH₃/NH₄Cl tamponu
- vii. 0,01 M NaOH çözeltisi

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Potansiyostat bu kontrolü, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinden akımı geçirerek sağlar. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilir değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen değişken ise hücre akımıdır. Elektroanalitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.

Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek akım veya potansiyel şeklinde analitik bir sinyal oluşturur. Dedektörler tarafından bu analitik sinyal anlaşılabilir hale getirilir. Genellikle elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar aracılığıyla elektrik akımına dönüştürülür. Akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici aracılığıyla artırılarak değişik işlemlerden geçirilirler. Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal jeneratöründen elde edilen sinyal potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre

bağlıdır ve bu hücrede çalışma, referans ve karşıt elektrotlar bulunur. Referans elektrottan hiç akım geçmez, çünkü referans elektrotun bağlı olduğu devrenin yani, işlemsel yükselticinin giriş impedansı çok yüksektir. Ancak karşıt elektrottan akım geçer. Aslında sinyal karşıt elektrota uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrotunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiyle yükseltilerek ölçülür. Tez kapsamındaki elektrokimyasal çalışmalar, (Bioanalytical Systems) BAS100W Electrochemical Workstation marka işlemsel yükseltgeçli elektrokimyasal analizör kullanılarak uygulandı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yanı sıra elektrokimyasal sentezlerde yapılabilmektedir.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

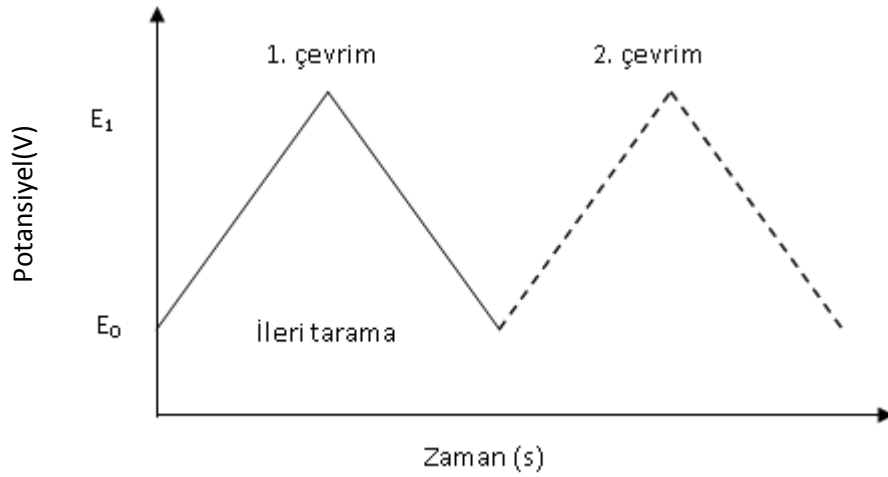
3.2.1.a. Voltametri

Voltametri, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesidir. Voltametri, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Genel olarak voltametricide kullanılan çalışma elektrotu olarak mikroelektrotlar seçilir. Bu elektrotların yüzey alanları polarizasyonu artırmak için birkaç milimetrekare yada bazı uygulamalar için birkaç mikrometrekareden büyük veya küçük olabilir.

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başlarında, voltametrimin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Polarografinin diğer voltametric tekniklerden en büyük farkı ise çalışma elektrotu olarak damlayan civa elektrotunun kullanılmasıdır. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin açığa çıkarılmasında kullanılan yaygın tekniktir. Ayrıca voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı

sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarının araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilen elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmaları hakkında bilgi veren önemli bir metottur. Günümüzde özellikle ilaç endüstrisinde birçok ürünün analizi kolayca voltametri tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Ayrıca voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilir güçlü sistemler geliştirilmiştir.

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

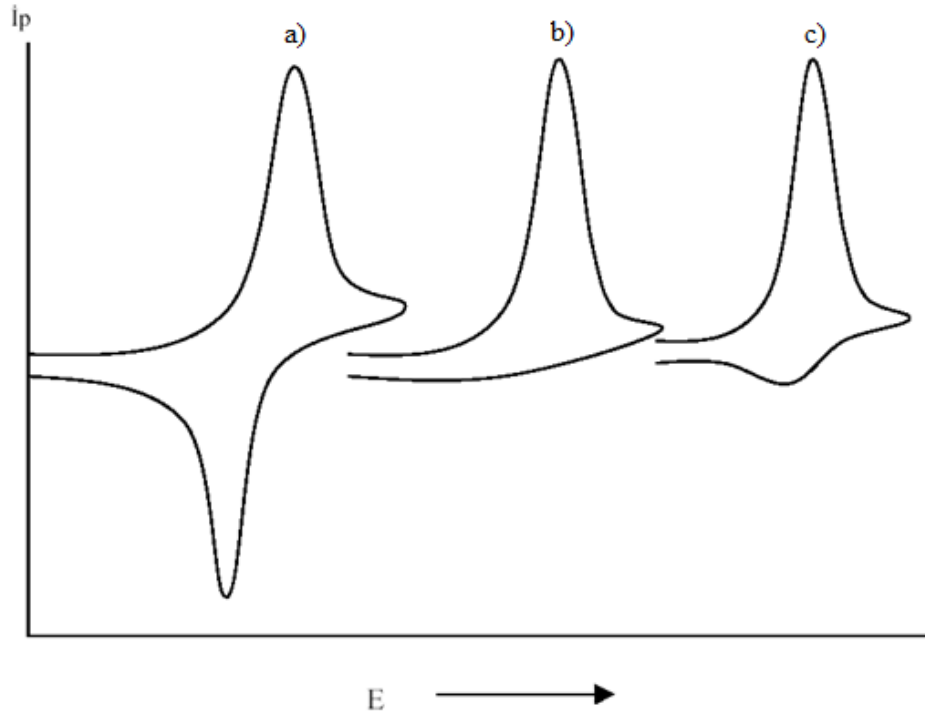


Şekil 3.9. Dönüşümlü voltamtride zamana bağlı potansiyel değişimi.

Özellikle elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin edinilmesinde kullanılmaktadır. Öncelikle potansiyel bir başlangıç potansiyelinden (E_0) başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline (E_1) kadar değiştirilir (Şekil 3.9). Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında bu potansiyelde beklemeden tekrar aynı doğrusal

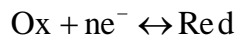
eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım potansiyele karşı grafik edilir. Bu akım-potansiyel eğrileri voltamogram olarak adlandırılır.

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



Şekil 3.10. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) EC tip dönüşümlü voltamogramlar

Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram Şekil 3.10.a'daki gibidir.

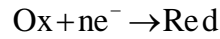


İleri yöndeki taramada bir elektroredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile meydana gelir. Dönüşümlü voltametri de elde edilen pikin maksimum akım değeri I_p , Randles-Sevcik eşitliği (Eşitlik 3.5)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

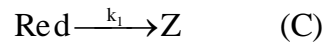
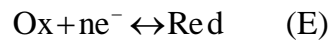
$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.5)$$

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

Dönüşümsüz reaksiyonlarda (Şekil 3.10.b) ise, geri dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmez. Tarama hızı ne olursa olsun geri dönüşüme ait herhangi bir pikin görülmemesi, burada gerçekleşen reaksiyonun tamamen dönüşümsüz olduğunu gösterir.



İlk önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan yarı dönüşümlü voltamogram Şekil 3.10.c'deki gibi gösterilebilir. Küçük bir dönüşüm pikinin gözleendiği bu sistem için değişik tarama hızları ile denemeler yapılır. Yüksek hızlarda anodik pikin boyunun katodik pike ulaştığı, düşük hızlarda ise anodik pikin kaybolduğu görülür. Bu durum reaksiyonun,



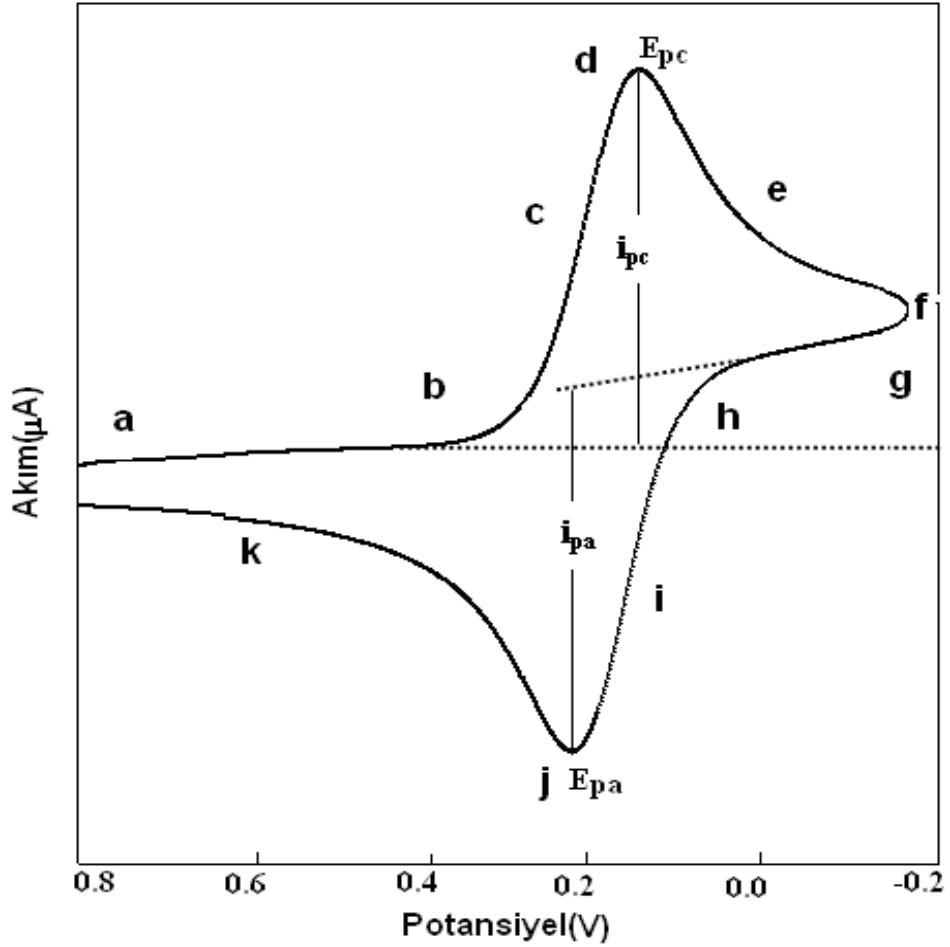
şeklinde olduğunu göstermektedir. Burada voltamogramın tarama hızına bağımlılığı elektron transfer hızı ile k_1 , hız sabitinin büyüklüğüne bağlıdır. Eğer k_1 çok küçükse, her zaman anodik pik gözlemek mümkündür. Çünkü, anodik pikin oluşumuna sebep olan materyal k_1 hızıyla henüz Z'ye dönüşmemiştir. k_1 'in büyük bir değere sahip olduğu durumda ise kısa bir sürede oluşan tüm redüktant Z'ye dönüşeceğinden düşük tarama hızlarında anodik pik gözlenmezken, yüksek tarama hızlarında küçük bir pik elde edilir. Kısacası, değişik tarama hızlarında alınan voltamogramlardaki pik akımları (I_p) karşılaştırılarak reaksiyon mekanizmaları aydınlatılabilir.

Dönüşümlü voltametrinin uygulamasına klasik bir örnek olarak 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin +0,8 V ile -0,2 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.12'da verilmektedir (Evans *et al.* 1983). Çalışma ve karşıt elektrot platin, referans elektrot ise doygun kalomel elektrottur. +0,8 V'luk başlangıç potansiyelinde (a noktası) zayıf bir anodik akım gözlenir ve tarama devam ettikçe hemen sıfıra iner. Bu ilk negatif akım, suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur. Katodik yöndeki taramada +0,7 ile +0,4 V arasında elektrot potansiyeli Fe^{3+} iyonlarının indirgenmesini sağlayacak kadar yeterince negatif olmadığından, b noktasına kadar herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel +0,4 V'a gelince Fe^{+3} elektroaktif türlerinin, Fe^{+2} türlerine indirgenmesi sebebiyle, bir katodik akım gözlenir. Burada çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen reaksiyon;



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

indirgenmesine yetecek kadar negatiftir. Potansiyel Fe^{+2} iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak kadar pozitif olduğunda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün indirgenmesi daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzeye yakın bölgelerde biriken $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 'ün yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur.



Şekil 3.11. 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 50 mV/s).

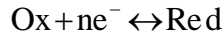
Bu anodik akım sonucu anodik bir pik oluşur (j noktası) ve aynı şekilde Nernst difüzyon tabakasındaki iyonların konsantrasyonu azalacağından difüzyon etkisiyle k noktasına kadar akım azalır. Dönüşümlü bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık birbirlerine eşittir. Ayrıca böyle bir sistem için, anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasında $(0.059/n)$ V

(n=transfer edilen elektron sayısı) değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. Genel olarak tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik akımı tarama hızı ile artmasına rağmen, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır; fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağılıdır.

3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz

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

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



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

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

Bu teknik sayesinde potansiyelin kontrollü bir şekilde sabit tutulmasıyla elektroaktif türlerin yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak depozit edilmeleri mümkün olmaktadır. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak potansiyostat kullanılarak çalışma

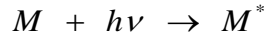
elektrotunun potansiyelinin referans elektrota göre ayarlandığı üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir.

3.2.2. Absorpsiyon ve fotofiziksel proseslere dayanan yöntemler

Kullanılan yöntemlerden, absorpsiyon ölçümüne dayananlar aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)

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



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup (10^{-14} s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

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

boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

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

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

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

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

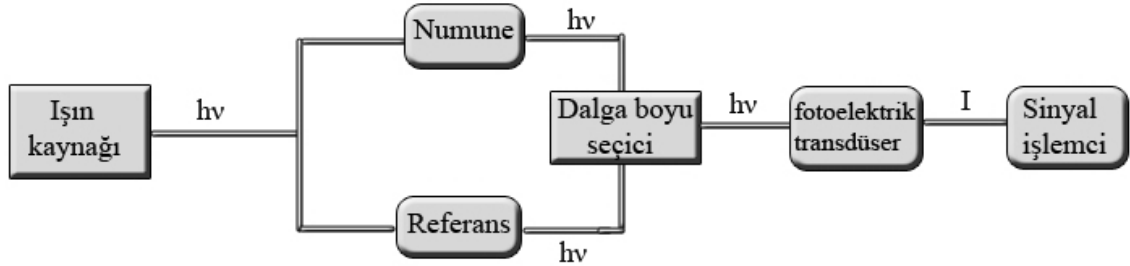
Absorbans ile geçirgenlik arasında,

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

ilişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için spektrofotometre adı verilen bir düzenek kullanılır (Şekil 3.12) ve ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektörden oluşur. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışımaya yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Sıvı numuneler için örnek kabı olarak 200-320 nm dalga boyu aralığında kuartz, 320-700 nm aralığındaki bölgede ise cam küvetler kullanılabilir. Ayrıca katı numuneler için optikçe transparant elektrotlar (OTE) üzerine adsorplanmış katı materyaller ile ölçüm yapılabilir. Örneğin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti dedektör ile ölçülür. UV ve görünür bölgede

fotovoltaik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır.



Şekil 3.12. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema.

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

3.2.2.b. İnfrared Bölge (IR) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0,78 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine "infrared bölgesi" adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi aynı zamanda titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Bunun sebebi bu spektroskopinin temelini, infrared ışınlarının sadece molekülün titreşim hareketleri esnasındaki absorpsiyonuna dayanmasıdır. Burada kullanılan infrared ışınları UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili olmadığından dolayı ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır.

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı,

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

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın (0,78 µm-12,5 µm), orta (2,5 µm-15 µm) ve uzak (15 µm-1000 µm) infrared olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi 1,5 eV'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır. Ayrıca, IR spektrumunda 4000-1300 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge fonsiyonel grup bölgesi, 1300-400 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu, moleküller hakkında oldukça fazla bilgi edinilen spektrumlardan birisidir. Bir molekülün sadece optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared

spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

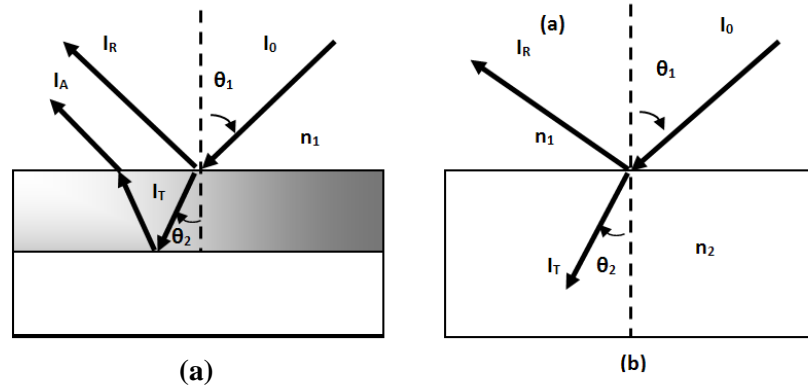
Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda alınmış olan spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların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

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

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

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

Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, speküler reflektans ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak kabul edilip Şekil 3.13.a'da gösterildiği gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.13. Speküler reflektans ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu.

Burada I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen infrared ışığı n_2 kırılma indisine sahip ince filme gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde ilerler ve yansıtıcı substrat üzerinden geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Bu ışık demeti ince filmde geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddetinden daha küçüktür. Bundan dolayı, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans R , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafiğe geçirilirse, maddeler için

görünüşte geçirgenlik spektrumuna benzeyen bir spektrum elde edilir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar, I_A 'nın şiddetinin speküler bileşen I_R 'ye kıyasla çok yüksek olduğu zaman beklenir.

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

Kalın filmler için speküler reflektans deneyleri, yansıyan ışığın speküler bileşeninin belirlenmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Yine, I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen IR ışığı n_2 kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı (I_R), speküler bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılır. Gelen ışının diğer bir kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde yol alır (Şekil 3.13.b). Yansıtılan veya geçen ışının miktarı daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir. Üstelik, verilen herhangi bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir.

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

3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından oldukça farklılık gösterir. Bu nedenle katı yüzey özelliklerinin karakterizasyonu, heterojen kataliz, yarıiletken ince film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda hayati bir öneme sahiptir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Çok yüksek ayırıcılığa sahip taramalı prob mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Diğer yüzey karakterizasyon metotlarından (optik ve elektron mikroskopları) farklı olarak taramalı prob mikroskopları örnek yüzeyinin x ve

y eksenleri boyunca analizini yapmakla kalmaz aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca da incelemesini yapar. Taramalı prob mikroskoplarından en yaygın kullanılanları, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). Her iki yöntemde, numune yüzeyine çok yakın ve z eksenini boyunca aşağı yukarı hareket eden çok sivri bir uçla raster modelindeki tarama prensibine dayanır. Bu iki teknik sayesinde yüzey morfolojisi, Å seviyesinden 100 µ'a kadar ölçülebilir. Gerek STM, gerekse AFM hızla gelişen nanoteknoloji açısından vazgeçilmez birer araçtır. Çalışmalarımızda yüzey morfolojisinin ne şekilde geliştiğini görmek amacıyla, "Molecular Imaging" marka "Picoscan" model STM/AFM sistemi kullanıldı.

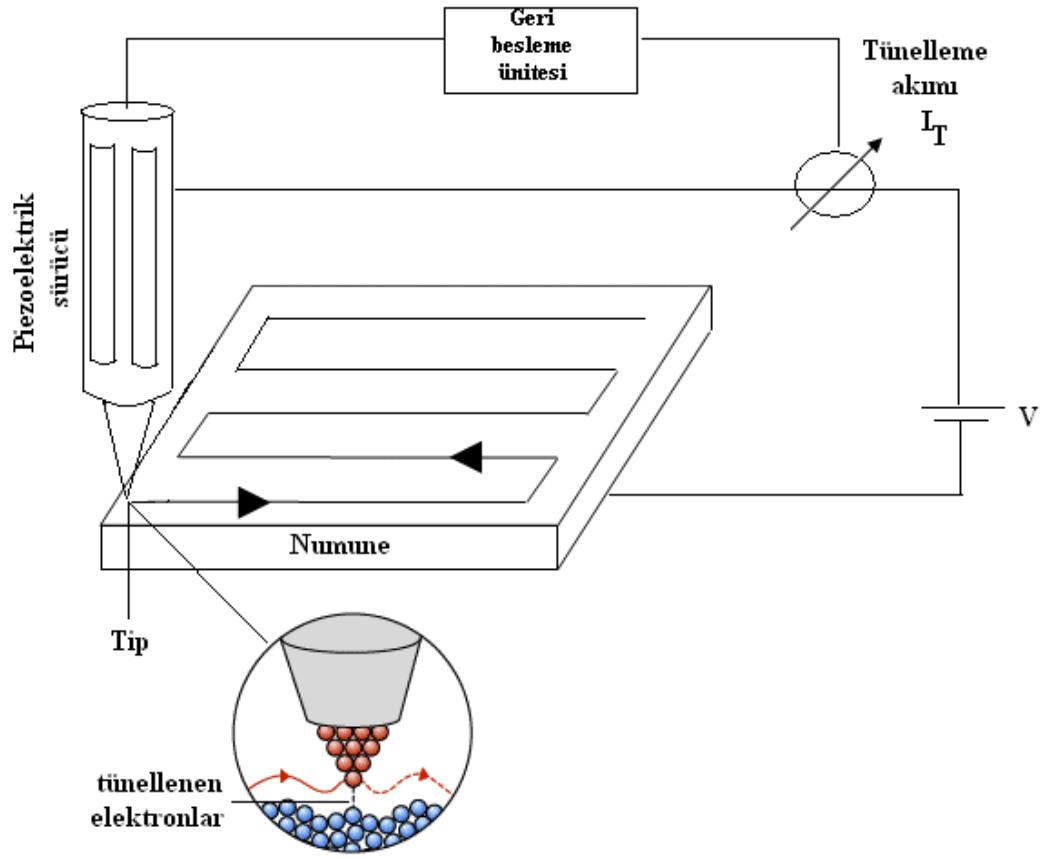
3.2.3.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

1982'de taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) keşfiyle (Binnig *et al.* 1982) yoğunlaşan çalışmalar sonucunda, 1990 yılının başlarında ticari cihazlar piyasaya sürülmeye başlamıştır. İletken veya yarıiletken katı bir yüzeyi atomik boyutta inceleme olanağı sunan STM aynı zamanda bu yüzeylerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi için de kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. Kısacası, yüzeyler STM'in sahip olduğu yüksek rezölüsyon (0,1 Å) sayesinde atomik boyutta görüntülenmektedir. STM'in temelini kuantum tünelleme teorisi oluşturur. Kuantum tünelleme teorisine göre bir elektronun enerjisi kendi toplam enerjisini aştığı zaman klasik fiziğe göre imkansız olan potansiyel engelin içinden geçebilir. Yani tünelleme yapabilir. Başka bir deyişle iki iletken birbirine 10 Å veya daha fazla mesafede yaklaştırılıp aralarında bir potansiyel farkı oluşturulursa elektronların bu iki iletken arasındaki potansiyel engelinden tünelleme yapma olasılığı ortaya çıkar. Atomik boyutta iğne (tip) olarak adlandırılan çok sivri bir metal uç incelenecek yüzeye mekanik bir sistem yardımıyla bir d mesafesinde (1-10 Å) yaklaştırılıp potansiyel fark uygulanırsa, tip ve yüzeyin dalga fonksiyonları üst üste çakışır ve elektronlar tipten yüzeye veya yüzeyden tipe atılmasıyla, tünelleme akımı olarak adlandırılan bir akım oluşur. Akımın yönü uygulanan potansiyelin işaretine bağlıdır. Eğer numune negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir. Buradaki akım çok küçük olup nA seviyesindedir. Tünelleme akımı, tiple numune arasındaki uzaklığa bağlı olarak

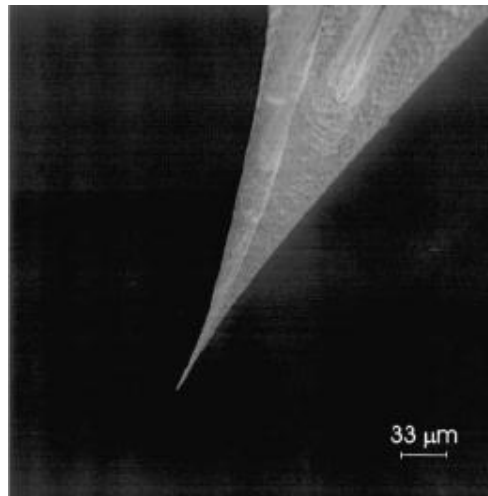
eksponansiyel bir şekilde değişir (eşitlik 3.15). Kısacası, aradaki mesafe artarsa tünelleme akımı (I_t) eksponansiyel (üstel) bir şekilde azalır.

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

Burada V iletkenler arasındaki potansiyel farkı, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise tipteki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (tipe en yakın) atom arasındaki uzaklıktır. Yüzeylerin görüntüsü, bir piezo kristal grubuna bağlı tipin yüzey üzerinde sıralı düzende (raster) taranması ve her noktada akımın ölçülmesi esasına dayanır (Şekil 3.12). Bu işlem iki şekilde yapılabilir. Birincisi sabit akım, ikincisi ise sabit yükseklik modudur. Sabit akım modunda tipin yüksekliğini ayarlayarak geri besleme devresi sayesinde tünelleme akımı sabit tutularak tip yüzey üzerinde hareket ettirilir. Bu esnada tipin yüksekliğinde meydana gelen değişmeler kaydedilerek görüntü oluşturulur. Sabit yükseklik modunda ise tip yüzeye yaklaştırıldıktan sonra uzaklık sabit tutulur ve tip yüzeyde hareket ettirilirken akım ölçülür. Ölçülen akıma bağlı olarak görüntü elde edilir. Sistem tarayıcıyı yukarı ve aşığı hareket ettirmek zorunda olmadığı için daha hızlı bir proses olan sabit yükseklik modu sadece yüzeyi düz olan yüzeylerde görüntü elde etmek için tercih edilir. Yani, 5-10 Å'dan daha büyük pürüzlülüğe sahip yüzeylerde, tipin numuneye çarpması gibi bir durum söz konusudur. Buna rağmen, ölçümlerin daha fazla zaman aldığı sabit akım modu ile büyük bir kesinlikle pürüzlü yüzeylerin analizleri gerçekleştirilebilir.



Şekil 3.14. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik görünüşü.



Şekil 3.15. 5.0 M KCN ve 2.0 M NaOH içerisinde elektrokimyasal olarak aşındırılma yoluyla elde edilen bir Pt-Ir (%70-30) tip (Mayer *et al.* 2002).

Tünelleme tipi, taramalı tünelleme mikroskobunun en önemli parçası olup, tipin ucu tek bir metal atomu ile sınırlı olduğunda en iyi görüntüler elde edilir. Bu özellikte bir tip, önceleri platin/iridyum telleri keserek veya tungsten metalini elektrokimyasal olarak aşındırarak elde ediliyordu. Şimdilerde ise Pt/Ir tellerin elektrokimyasal olarak aşındırılmasıyla çok net çözünürlük kabiliyetine sahip tipler elde edilmektedir. Şekil 3.15’de bu yolla elde edilen ve STM çalışmalarında kullanılan 0,25 mm çapına sahip bir Pt-Ir tipinin yakından görünümü verilmiştir (Mayer *et al.* 2002).

3.2.3.b. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

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

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

uygulanan kuvvet (F) ve kentileverin yay sabiti (k) ile ifade edilir (eşitlik 3.13). Böylece tip ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetleri bulunabilir.

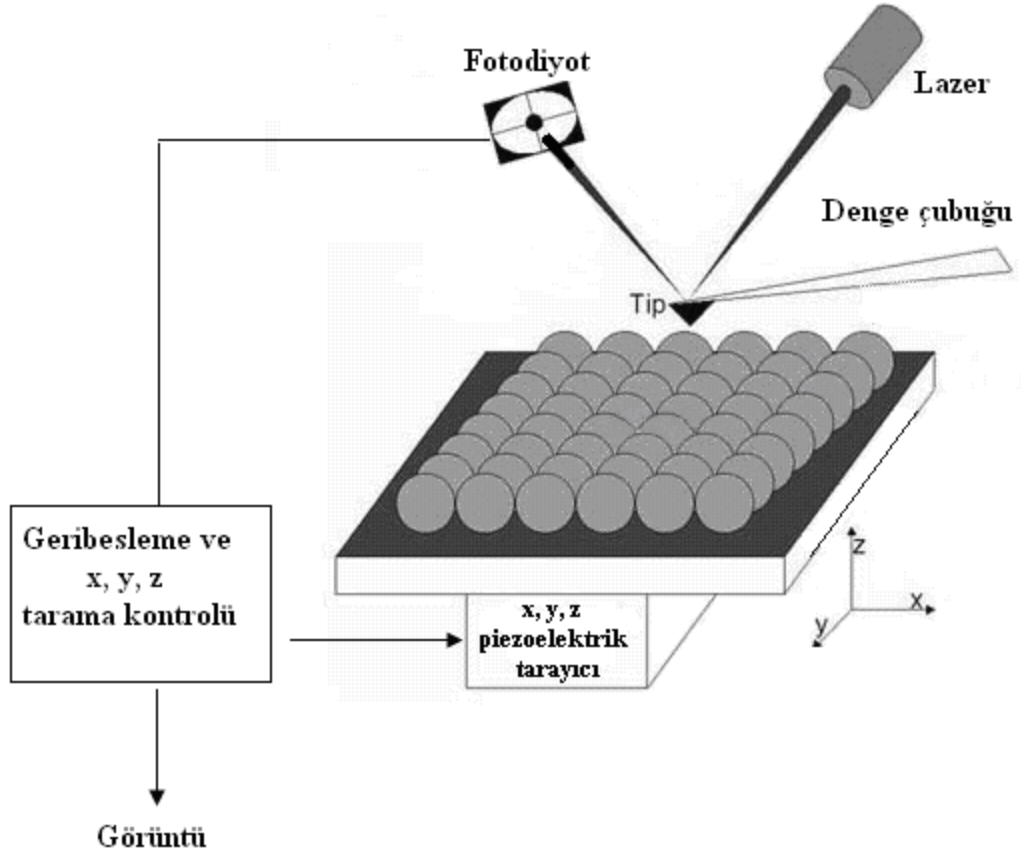
$$F = -kz \quad (3.13)$$

Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun ve ucun (tipin) fiziksel niteliklerine bağlıdır. Denge çubukları oldukça küçük ve hassas parçalardır. Denge çubukları yaklaşık olarak 10-20 mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya konik şekilli uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir. Genellikle, 0,001 ile 100 N/m aralığındaki bir yay sabitine sahip bir denge çubuğu kullanılarak 1-0,1 Å'luk mesafelerdeki, 10^{-11} - 10^{-6} N'luk yüzey/tip etkileşim kuvvetlerini belirlemek mümkündür.

Şekil 3.16, tipi tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak pozisyona duyarlı, hareketi tayin eden iki veya dört bölmeden oluşan fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, denge çubuğunun aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskobunda tünelleme akımını kontrol eden sistemle benzerlik gösterir.

Atomik kuvvet mikroskobu ile iki farklı yöntem kullanılarak görüntü alınmaktadır. AFM'in kullanılan en yaygın metodu olan kontak modda, denge çubuğunun ucundaki tiple yüzey arasında çok yakın bir fiziksel temas söz konusudur. Başta özellikle Van der Waals itme kuvvetlerinin etkili olduğu bu statik modda tip ve örnek arasında etkileşimi sağlayan kuvvet yaklaşık olarak 0,1-100 nN'luk bir değere sahiptir. Normal şartlar altında Van der Waals etkileşimlerinin yanı sıra ince bir su tabakasıyla kaplı örnek yüzeyinden (kapiler çekme kuvvetleri) ve denge çubuğunun kendisinden kaynaklanan mekanik etkilerde söz konusudur. Kapiler güçlerin şiddeti, tip ile örnek arasındaki mesafe ile değişebilmesine rağmen sıkıştırılmış bir yayın kuvvetine benzer olan mekanik kuvvetlerin büyüklüğü ve yönü (itme veya çekme) ise denge çubuğunun

esneklik sabitine bağlıdır. Kısacası kontak AFM modda örnek-tip etkileşiminden kaynaklanan itici Van der Waals kuvvetlerinin, mekanik ve kapiler kuvvetlerin sonucu oluşan güçlerin bileşkesi ile dengelenmesi gerekmektedir. Ancak yinede, tipin numune yüzeyine oldukça yakın olması nedeniyle aşağıya doğru olan çekici güçler baskın hale gelebilmektedir. Bunun sonucunda ise, özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde tip ile örnek yüzeyinin hasar görmesi ve görüntünün bozulması gibi durumlar söz konusu olabilir.



Şekil 3.16. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sisteminin şematik görünüşü.

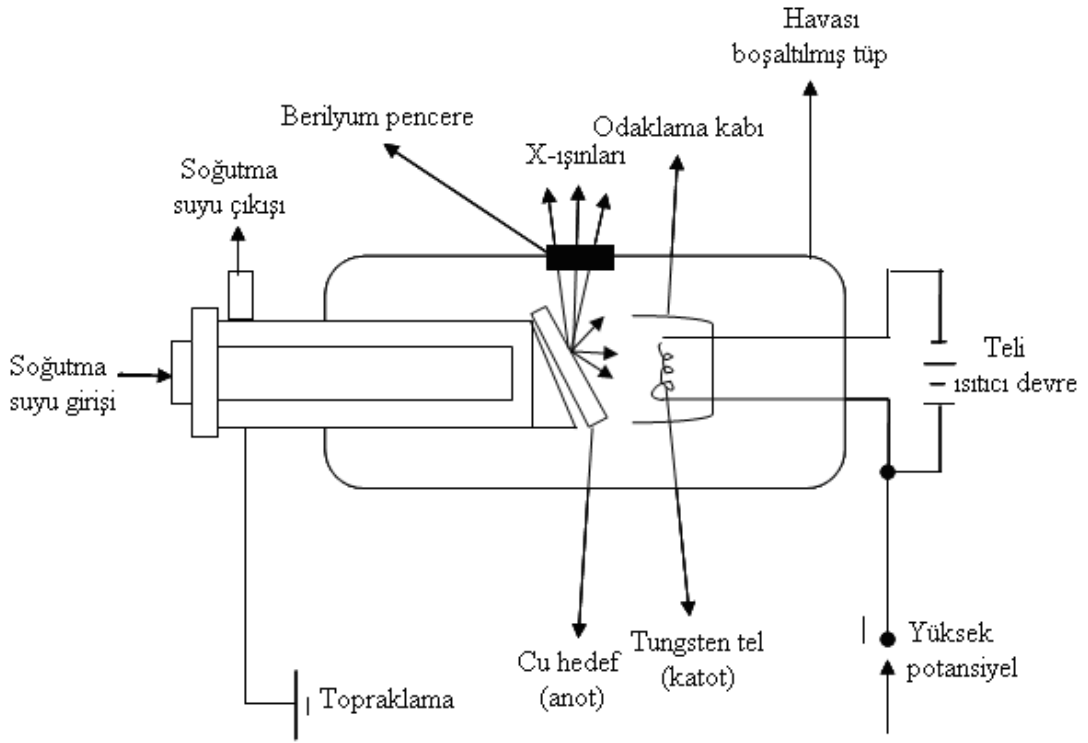
Titreşimli (tapping) mod ve non-kontak mod olarak adlandırılan dinamik yöntemler ise yüzeyin hasar görmesini önlemek amacıyla geliştirilmiştir. Tipin yüzeye sadece çok kısa sürelerde periyodik olarak temas edip uzaklaştığı titreşimli mod adı verilen bu teknikte, denge çubuğu birkaç yüz kilohertz'lik bir frekansla salınım yapmaktadır. Fotodetektör tarafından ölçülen bu salınım frekansının şiddeti ise, uç ile numune yüzeyi

arasındaki etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak artma veya azalma göstermektedir. Geri besleme mekanizması bu osilasyon şiddetini sabit tutmak için yüzey üzerindeki ucun yüksekliğini değiştirir. Buradan bulunabilecek değişim, hem numunenin özellikleri hem de etkileşim miktarı hakkında bilgi vermektedir. Diğer bir dinamik metot olan non-kontak modda, AFM atomik kuvvetlerinin (Van der Waals, elektrostatik, manyetik ve kapiler) yardımıyla denge çubuğunun aşağı ve yukarıya doğru eğilmesinden faydalanılarak yüzeye dokunmadan topografik görüntü oluşturulmaktadır. Tip ile yüzey arasındaki mesafenin 50-150 Å olduğu bu modda, başlıca Van der Waals çekim kuvvetleri etkin olmaktadır. Göreceli olarak zayıf olan bu etkileşim kuvvetleri, tipin rezonans frekansında veya ona yakın bir değerde (yaklaşık olarak saniyede yüz bin defa) titreşmesi sağlanarak tespit edilebilir. Rezonans frekansta titreşim yaptırmak için genel olarak denge çubuğunun altına monte edilen küçük bir piezo kristali kullanılır. Sonuç olarak, AFM tekniğinin yaygın olarak tercih edilen bu iki dinamik sabit temas modu ile görüntüsü alınamayan veya çok zor alınan özellikle zayıf bağlı veya yumuşak türdeki malzemelerin yüksek rezölüsyonlu görüntülerini elde etmek için kullanılmaktadır.

3.2.4. X-Işınlari kırınım (XRD) yöntemi

X-ışınları kırınımı (XRD) basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır. Günümüzde X-ışınları kırınım tekniği, incelenecek örnek türüne bağlı olarak kristaldeki atom düzlemleri arasındaki uzaklığın, kristal boyutunun ve kusurlarının ve ayrıca epitaksiyel filmlerdeki gerilimlerin belirlenebilmesi gibi değişik uygulamalara sahiptir. Ayrıca, kırınım piklerinin altındaki alanlar örnekte mevcut olan her bir fazın konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. X-ışınları kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir.

XRD çalışmalarında, monokromatik X-ışınları (dalga boyu aralığı; 10^{-5} - 10^2 Å) kullanılır. Şekil 3.17’de gösterildiği gibi bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katottan (tungsten gibi) yayınlanan elektronlar 100 kV’luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog *et al.* 1998).



Şekil 3.17. Bir X-ışını tüpünün şeması

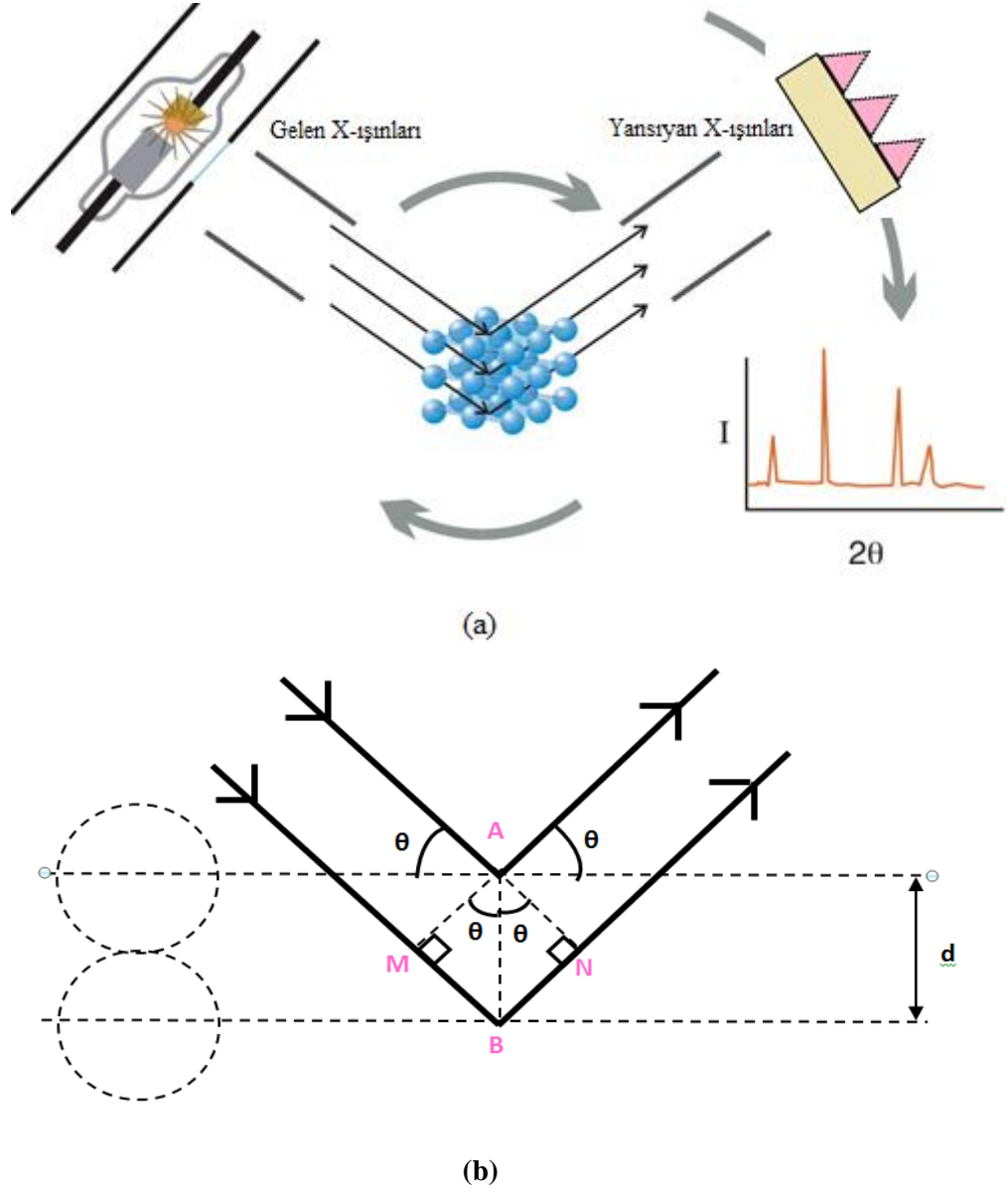
Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı,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

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

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

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (Şekil 3.18). Diğer elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışınının elektrik alan vektörüyle ışının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışığın dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu veya olumsuz etki) yaparlar. Bu durum genel olarak kırınım olarak adlandırılır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü, kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, uygun geliş açısında dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur.



Şekil 3.18. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni (paterni) oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal

yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.18.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.18.b'de gösterilen MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.19.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

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

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

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

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

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

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

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

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

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık)

hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder.

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Tabiatta bol miktarda bulunan ve çevre dostu olan α -Fe₂O₃, fotokorozyona karşı dirençli olması, nötral ve bazik sulu çözeltilerde yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması, solar spektrumun yaklaşık %40'ının kullanımına izin veren yasak enerji aralığına ($E_g = \sim 2.2$ eV) sahip olması gibi özelliklerinden dolayı güneş enerji dönüşümünde kullanım için oldukça uygun bir n-tipi yarıiletkenidir. Bu özellikleri α -Fe₂O₃'ü fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanımı açısından oldukça elverişli ve cazip bir metal oksit yapmaktadır. Bu çalışmada Fe²⁺ ve Fe³⁺'ün elektrokimyasal olarak özelliklerinin incelenmesi ve bazik ortamda bir kompleksleştiricisi varlığında α -Fe₂O₃ ince filmlerinin sentezlenmesi amaçlanmaktadır.

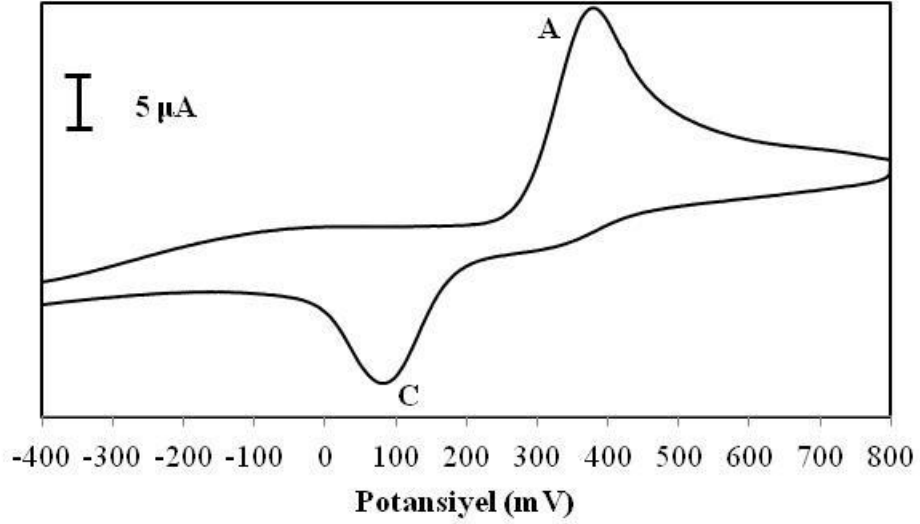
4.1. Dönüşümlü Voltametri İle Asidik, Nötral ve Bazik pH'larda Fe²⁺ ve Fe³⁺ İyonlarının Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Demirin elektrokimyasal özellikleri Au elektrot üzerinde Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının bulunduğu EDTA ihtiva eden ve etmeyen asidik (pH:5,0), nötral (pH:7,0) ve bazik (pH :9,0) ortamlarda dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelendi.

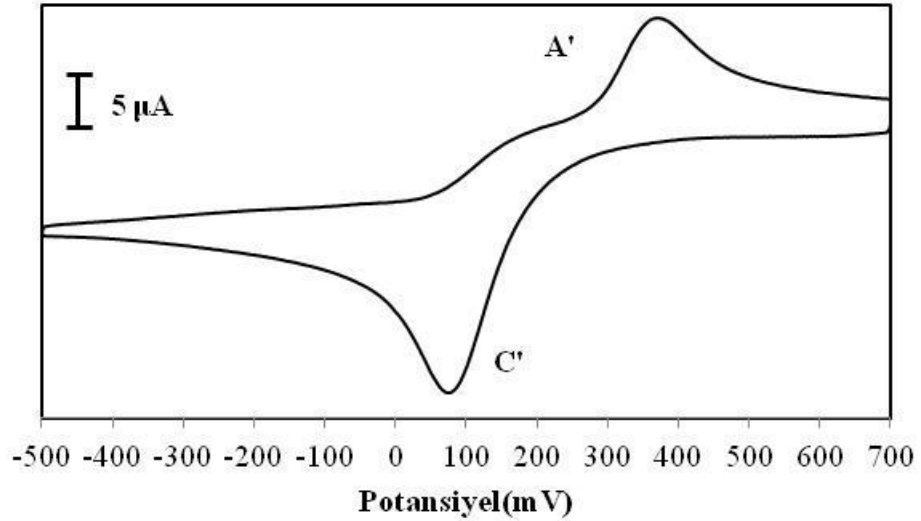
4.1.1. Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

pH' sı 5,0 olan 0,05 M CH₃COOH/CH₃COONa tamponu içerisinde 2 mM FeCl₂.5H₂O ihtiva eden çözeltinin Au elektrot üzerinde +800 mV ve -400 mV arasında alınan dönüşümlü voltamogram şekil 4.1'de görülmektedir. Tarama sırasında yaklaşık olarak +78 mV'a karşılık gelen belirgin bir katodik C piki gözlenmektedir. Tarama yönü tersine çevrildiğinde +365 mV'ta anodik bir A piki elde edilir. C ve A pikleri sırasıyla Fe²⁺ iyonun Fe³⁺'e indirgenmesini ve yükseltgenmesini ifade etmektedir. Aynı şartlarda 2 mM FeCl₃ ihtiva eden çözelti için alınan voltamogramda şekil.4.2'de gösterilmiştir. +80 mV' ta gözlenen pik C'pikine, 370 mV' ta gözlenen pik ise A'pikine aittir. Bu

voltamogramlar karşılaştırıldığında Fe^{+2} ve Fe^{3+} 'e ait anodik ve katodik piklerin hemen hemen aynı potansiyellerde geldiği görülmektedir.



Şekil 4.1 pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM $FeCl_2 \cdot 5H_2O$ içeren çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

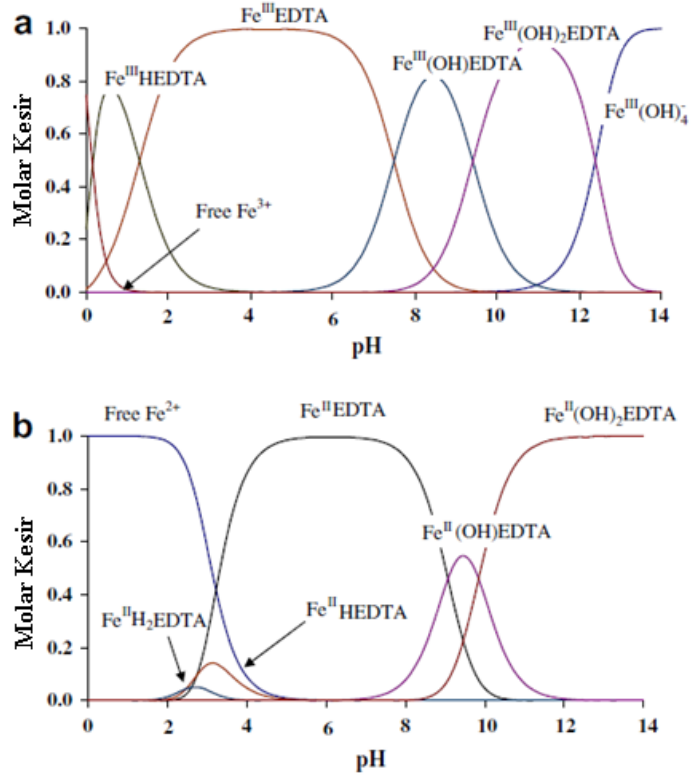


Şekil 4.2. 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM $FeCl_3$ içeren pH 5,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

pH 5,0'teki gibi pH 7,0 ve pH 9,0 içinde EDTA'sız ortamda Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren çözeltiler ile de çalışıldı. Fakat bu pH'larda demir, kimyasal olarak hidroksilleri halinde çöktüğü için alınan voltamogramlarda yeterli büyüklüklerde pikler oluşmadı. Bu nedenle bu çözelti ortamlarında çalışmalara devam edilmedi.

Nötral veya alkali ortamda, metal oksitler ve onların alaşımlarının elektrodepozisyonu için kullanılan çözeltiler çözeltinin pH'sını kontrol etmek için uygun bir tampon içerisinde genellikle pirofosfat, amonyak, etilendiamintetraasetik asit (EDTA), sitrat, tartarat ve nadiren de olsa siyanit gibi kompleksleştirici etkiye sahip bir katkı maddesi içerirler. Bu katkı maddeleri, kristal büyümesinin kinetiğini etkiler ve onun bir hızlandırıcı ya da depozisyon prosesinin inhibitörü olarak davrandığı bir pH bölgesi sunarlar. Etilendiamintetraasetik asitin (EDTA) yarım yüzyıldan beri bilinen iyi bir kompleksleştirici olmasına rağmen, demir-EDTA'nın katalitik etkisi ilginçtir.

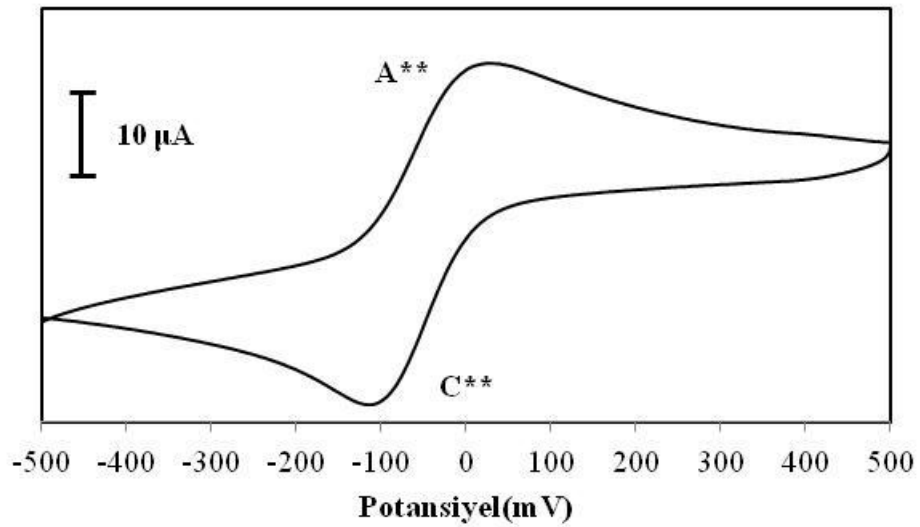
Bizde bu bağlamda, değişik pH' larda Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının elektrokimyasını detaylı bir şekilde analiz etmek için kompleksleştirici olarak EDTA kullanmayı tercih ettik. Şekil 4.3, eşit molaritede EDTA varlığında çeşitli Fe^{+2} ve Fe^{+3} türlerinin pH dağılımını gösterir. Bu diyagramda kullanılan oluşum sabitleri, Tablo 1'de verilmiştir. Bu dağılım diyagramı, $Fe^{+2}EDTA$ ve $Fe^{+3}EDTA$ türlerinin düşük asidik ortamlarda (pH 2-7) baskın olabileceğini gösterir. Bu aralığın dışında, pH'daki bir birimlik bir değişimde değişen türler gözlenir (K. Shimizu *et al.* 2007). Şekil 4.3'deki tür dağılımının temelinde, düşük pH (pH < 5,0, Bölge I), orta pH (5,0 < pH < 9,0, Bölge II) ve yüksek pH (pH > 9,0, Bölge III) olmak üzere çalışılacak pH bölgesi üç kısma ayrılabilir. Düşük pH bölgesindeki türler protonlanmış $Fe^{+2/+3}EDTA$ kompleksleri ve serbest Fe^{+2} dir ve yüksek pH aralığında hidroksil türleri baskındır. Orta pH'larda ise genellikle baskın olan türler $Fe^{+2}EDTA$ ve $Fe^{+3}EDTA$ 'dır.



Şekil 4.3.(a) Fe²⁺EDTA ve (b) Fe³⁺EDTA'nın tür dağılım grafiği. Her bir türün kararlılık sabitleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Tür diyagramını oluşturmak için kullanılan EDTA'nın oluşum sabitleri ve denge sabitleri.

EDTA'nın Oluşum Sabitleri		EDTA'nın Denge Sabitleri				
	log β		log β	(BH ⁺ \longleftrightarrow B + H ⁺)	log K _a	
Fe ^{III} OH	2.6	Fe ^{II} OH	-9.27	[Fe ^{III} L] [H]/ [Fe ^{III} HL]	1.29	1.3
Fe ^{III} (OH) ₂	5.34	Fe ^{II} (OH) ₂	-20.34	[Fe ^{II} L] [H]/ [Fe ^{II} HL]	2.76	2.76
Fe ^{III} (OH) ₃	11.51	Fe ^{II} (OH) ₃	-31.31	[Fe ^{II} L] [H]/ [Fe ^{II} H ₂ L]	2.47	2.38
Fe ^{III} (OH) ₄	-20.88	Fe ^{II} (OH) ₄	-45.48	[Fe ^{III} OHL] [H]/ [Fe ^{III} L]	7.49	7.39
Fe ₂ ^{III} (OH) ₃	-2.84	Fe ^{II} L	14.32	[Fe ^{III} (OH) ₂ L] [H]/ [Fe ^{III} OHL]	9.41	9.47
Fe ₄ ^{III} (OH) ₃	-5.38	Fe ^{II} HL	17.07	[Fe ^{III} (OH) ₄ L] [H] ² / [Fe ^{III} (OH) ₂ L]	29.06	
Fe ^{III} L	25.1	Fe ^{II} H ₂ L	19.54	[Fe ^{II} OHL] [H]/ [Fe ^{II} L]	9.07	9.07
Fe ^{III} LH	26.4	Fe ^{II} OHL	5.25	[Fe ^{II} (OH) ₂ L] [H]/ [Fe ^{II} OHL]	9.84	9.84
Fe ^{III} OLH	17.61	Fe ^{II} (OH) ₂ L	-4.59			
Fe ^{III} (OH) ₂ L	8.2	Fe ^{II} (OH) ₂ (s)	15.1			
Fe ^{III} (OH) ₃ (s)	37.4	OH ⁻	-13.77			
[HL]/[H][L]	10.17	[H ₄ L]/[H] ⁴ [L]	20.96			
HL]/[H] ² [L]	16.28	[H ₅ L]/[H] ⁵ [L]	22.46			
[HL]/[H] ³ [L]	18.96	[H ₆ L]/[H] ⁶ [L]	22.46			

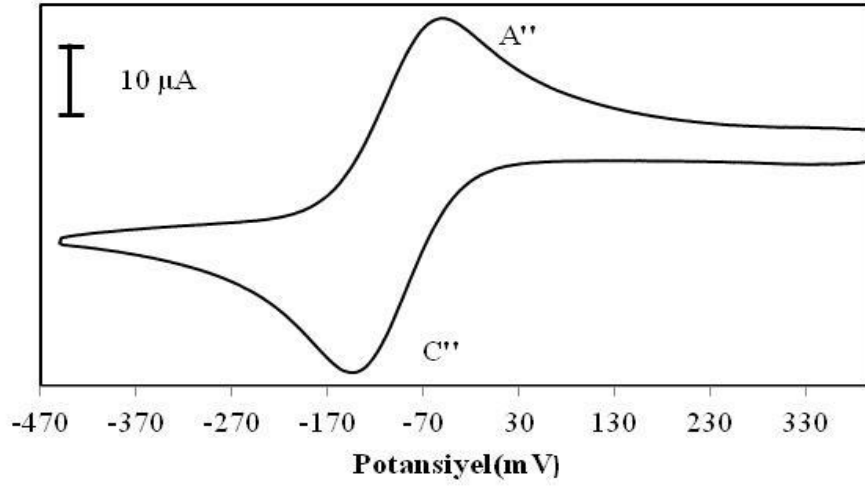


Şekil 4.4. pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl₂.5H₂O ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s⁻¹

Fe²⁺ iyonlarının bulunduğu ortama (pH'sı 5,0 olan birinci bölge) EDTA ilave edildiği zaman Au elektrot için elde edilen voltamogram (Şekil 4.4), EDTA'sız ortamdaki çalışmalara benzer olarak demirin saf elektrokimyasal dönüşümlülüğüne uygun tek bir

redoks çifti içermektedir. Bu voltamogram dikkate alındığında -114 mV'da keskin bir katodik adsorpsiyon pikinin (C**) oksidasyonuna karşılık gelen 20 mV'da anodik desorpsiyon piki (A**) görülür. EDTA içeren çözeltide elde edilen bu voltamogram EDTA'sız ortam ile karşılaştırıldığında, katodik ve anodik pik potansiyellerinde daha negatif potansiyellere doğru bir kayma göze çarpmaktadır. Benzer bir kayma, kendiliğinden biriken tek tabakalarda (SAM) EDTA'nın bloke edici özelliğinden dolayı, tiyollerden oluşan SAM modifiye edilmiş Au(111) elektrot üzerindeki Pb deposiyonu (Oyamatsu *et al.* 1999) ve anyonların spesifik adsorpsiyonundan dolayı Au(111) elektrot üzerinde Zn deposiyonu (Takahashi *et al.* 2002) için de gözlenmiştir. Bu kaymanın nedeni, ortama EDTA ilave edilmesiyle Fe⁺² iyonlarının dışında daha farklı redüksiyon ve oksidasyon potansiyeline sahip yeni Fe⁺²EDTA türlerinin oluşması şeklinde açıklanabilir. Yani elektron alışverişinde bulunan türler artık demir (II) iyonları değil demirin EDTA ile yapmış olduğu Fe⁺²EDTA kompleksidir. Serbest Fe⁺² iyonlarına kıyasla daha kararlı bir yapıda olan yeni demir türlerinin elektron alışverişi yapması kompleks yapısından dolayı daha zor olacağından anodik ve katodik pik potansiyellerinde bir kayma söz konusudur.

Fe³⁺ iyonlarının bulunduğu ortama EDTA ilave edildiğinde de benzer bir durum gözlenmekte ve Fe⁺³'e ait anodik ve katodik piklerinin bu seferde Fe⁺³EDTA türlerinin oluşmasından dolayı EDTA'sız ortama göre daha negatif potansiyellerde elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.5).

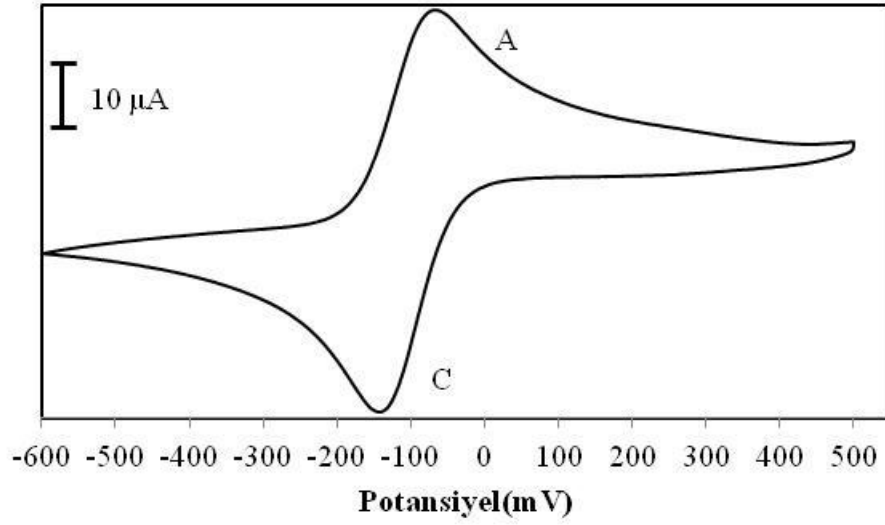


Şekil 4.5. 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl₃ ve 2,1 mM EDTA içeren pH 5,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s⁻¹

pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl₃ ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan bu voltamogram incelendiğinde -145 mV'da keskin bir katodik adsorpsiyon piki (C'') ve -50 mV' da anodik desorpsiyon pikinin (A'') varlığı gözlenmiştir. Bu pikler EDTA içermeyen ortam ile karşılaştırıldığında katodik pikin 225 mV, anodik pikin ise 420 mV kadar negatif bir potansiyele kaydığı görülür. EDTA ihtiva etmeyen ortamlarda Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarına ait voltamogramlar incelendiğinde her iki türün anodik ve katodik pik potansiyellerinin hemen hemen aynı değerlere sahip olduğu görülmektedir. Ancak çözelti ortamına EDTA ilave edildiğinde yani Şekil 4.4 ve 4.5'deki voltamogramlar karşılaştırıldığında bu duruma tezat olarak Fe³⁺EDTA türlerinin anodik ve katodik pik potansiyellerinin değerlerinin Fe²⁺EDTA türlerine kıyasla daha negatif bölgede elde edilmesi göze çarpar. Bu EDTA'lı ortamda ortaya çıkan bu farklılığın sebebi olarak Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının EDTA ile kompleks oluşum sabitlerinin birbirinden farklı olmasından kaynaklanması gösterilebilir (Fe²⁺'nin oluşum sabiti 2,1x10¹⁴, Fe³⁺'ün oluşum sabiti 1,3x10²⁵,tir).

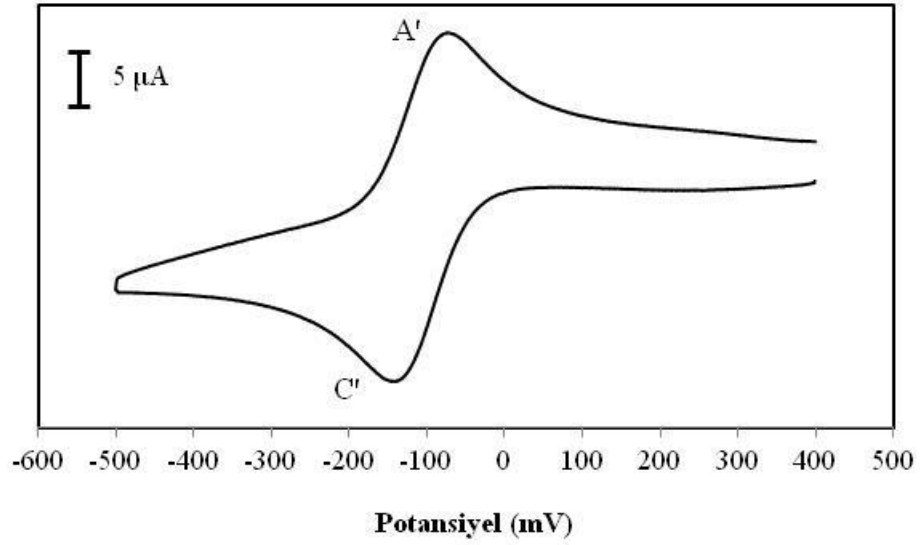
Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının asidik ortamdaki (bölge I) davranışları incelendikten sonra, hem metal deposyonu hem de metal oksitlerin elektrokimyasal özellikleri üzerine

kompleksleştiricinin yanı sıra pH'nın etkisi de incelendi. Şekil 4.6'de pH'sı 7,0 olan 2,0 mM FeCl₂ ve 2,1 mM EDTA içeren fosfat tamponu içerisinde altın elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogram verilmektedir. Au elektrotun potansiyeli +400 mV ile -600 mV aralığında 100 mV/s tarama hızında katodik olarak değiştirildiğinde bu voltamogramdaki -138 mV'da gözlenen C pikinin, tarama yönü ters çevrildiğinde yaklaşık -70 mV'ta oluşan anodik A pikiyle dönüşümlü bir redoks çifti oluşturduğu söylenebilir. Bu voltamogram asidik (pH:5) çözeltide elde edilen Fe⁺²EDTA türlerine ait voltamogram (Şekil 4.4) ile karşılaştırıldığında, kompleksleştiricinin ve artan pH'nın etkisiyle katodik piklerin EDTA'sız ortama göre yaklaşık olarak 216 mV ve EDTA'lı ortama göre ise 24 mV negatife kaydığı görülmektedir. Bölge II'deki negatif bölgeye doğru bu redoks potansiyelindeki kaymanın nedeni olarak Fe⁺²EDTA'nın kararlılık sabitlerinin ortamın pH'sına bağlı olarak artmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Benzer bir durum grubumuzda Bi₂Te₃ ile ilgili yapılan bir çalışmada da gözlenmiştir. pH, asidik (pH:1,5) bir değerden bazik (pH:9,0) bir değere değiştirildiğinde, hem bizmutun hem de tellürün UPD'si, dolayısıyla da depozisyon ve sıyırılma potansiyelleri bariz bir şekilde daha negatif bölgeye kaymıştır. Bizmutun bazik ortamda depozisyon ve sıyırılma potansiyelleri arasındaki fark, asidik ortama göre 150 mV kadar fazlalık (pik maksimumlarına göre) göstermiştir. Bizmut, EDTA ile kompleksleştirildiğinde ise depozisyon bölgesi yaklaşık olarak 650 mV daha negatife kaymıştır. Gerek literatürden gerekse çalışmalarımızdan bildiğimiz üzere metallerin UPD'si dolayısıyla depozisyon ve sıyırılma potansiyelleri, ortamın pH'sına ve kompleksleştirici varlığına bağlı olarak ortalama 150 mV kayma gösterir (Danilov *et al.* 2005; Tsai *et al.* 2007).



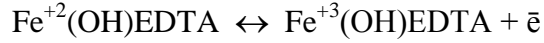
Şekil 4.6. 0,05 M $\text{HPO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4$ tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren pH 7,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

İkinci bölgeye ait aynı incelemeler, $\text{Fe}^{+3}\text{EDTA}$ türleri içinde gerçekleştirildi. pH'sı 7,0 olan 2,0 mM FeCl_3 ve 2,1 mM EDTA içeren fosfat tamponu içerisinde altın elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.7'de gösterilmiştir. 100 mV/s tarama hızında alınan bu voltamogram C' olarak gösterilen -150 mV 'ta bir katodik pik içerir. Tarama tersine çevrildiğinde yaklaşık -78 mV ' ta A' ile gösterilen tek bir anodik pik gözlenir. pH'sı 5,0 olan çözelti ortamında bulunan demir kompleksine ait anodik ve katodik pikleriyle karşılaştırıldığında $\text{Fe}^{+2}\text{EDTA}$ türleri için gözlenen sonuçlara benzer olarak pik potansiyellerinde daha negatife doğru bir kayma söz konusudur. Yukarıda da izah edildiği gibi, daha yüksek enerjili bölgeye doğru olan bu kayma artan pH'ya bağlı olarak hem kompleks kararlılık sabitinin değişiminden ve hem de şelatın değişik pH'larda farklı protonlanmış şeklinin bulunmasıyla $\text{Fe}^{+3}\text{EDTA}$ türlerinin oksidasyon ve redüksiyonu için gerekli olan enerjinin farklı olmasından kaynaklanır.

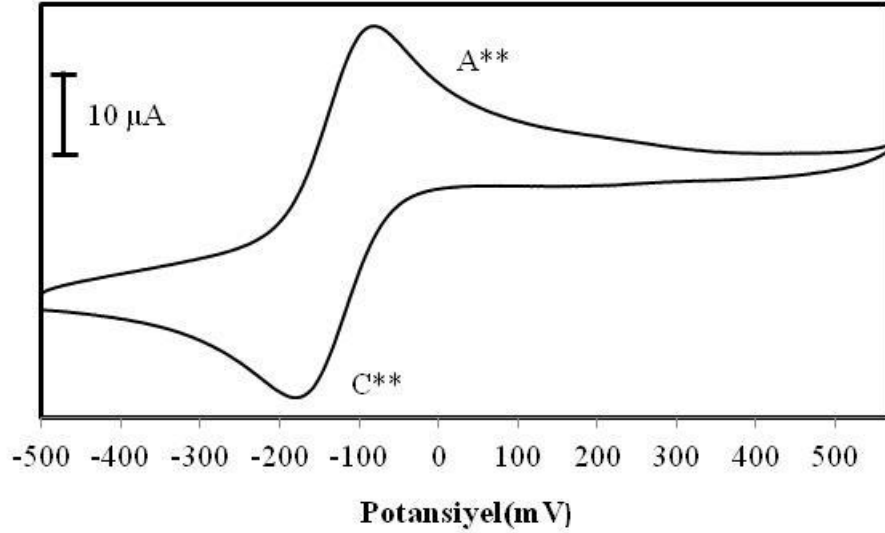


Şekil 4.7. 0,05 M $\text{HPO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4$ tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl_3 ve 2,1 mM EDTA içeren pH'sı 7,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı 100 mV.s^{-1}

pH'sı 9,0 olan 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisinde Au substrat üzerinde 100 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu voltamogramdaki C** ile gösterilen yaklaşık -182 mV'teki katodik pik ile -83 mV'teki A** ile gösterilen anodik pik sırasıyla Fe^{+2} iyonlarının EDTA ile yapmış olduğu kompleksin altın yüzeyindeki yükseltgenmesini gösterir. Bazik ortamda demir komplekslerinin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri asidik ve nötral ortamlara göre pH'nın etkisiyle daha negatif bölgeye kaymıştır. Bölge I'den Bölge III'e giderken (pH:5'den pH:9'a doğru) çözeltinin pH'sındaki 4 birimlik bir değişim pik maksimumları dikkate alındığında asidik ortama göre yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinde yaklaşık 220 mV'luk bir negatife doğru kaymaya sebep olmuştur. Bölge III'deki negatif bölgeye doğru bu redoks potansiyelindeki kaymanın nedeni olarak $\text{Fe}^{+2}\text{EDTA}$ 'nın Şekil 4.3'de gösterildiği gibi hidroksit ile kompleks oluşturmaya başlaması gösterilebilir ($\text{Fe}^{+2}(\text{OH})\text{EDTA}$ ve $\text{Fe}^{+2}(\text{OH})_2\text{EDTA}$). Kısacası bazik ortamlarda artık $\text{Fe}^{+2}\text{EDTA}$ türlerinin elektron alışverişi değil, kimyasal bir reaksiyon sonucu $\text{Fe}^{+2}\text{EDTA}$ türlerinin hidrolizi ile bulunabilecek baskın $\text{Fe}^{+2}(\text{OH})\text{EDTA}$ ve $\text{Fe}^{+2}(\text{OH})_2\text{EDTA}$ türlerinin dönüşümlü elektrokimyasal reaksiyonu söz konusudur.



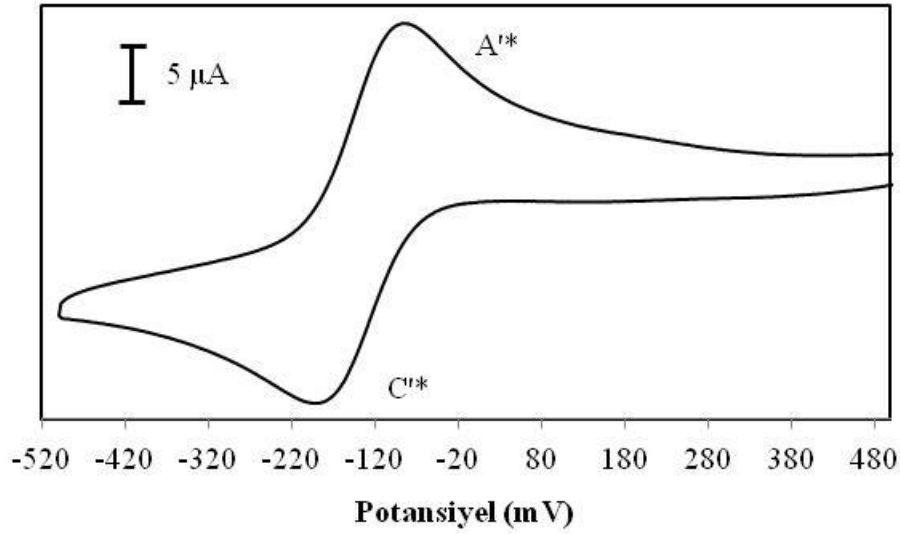
Kısacası bu durum bazik ortamlara doğru gidildikçe demirin elektron alışverişinin hem kompleksleştirici olarak kullanılan EDTA'nın kompleks kararlılık sabitinin asidik ortamdan bazik ortama gittikçe artmasıyla ve hem de ortamda bol miktarda bulunan hidroksil iyonlarının varlığıyla oluşan farklı kompleks türlerinden dolayı daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.8. 0,05 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren pH'sı 9,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan voltamogram. Tarama hızı $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Au substrat üzerinde Fe^{+2} iyonu için yapılan çalışmalara paralel olarak, 2,0 mM FeCl_3 , 2,1 mM EDTA içeren 0,05 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (pH: 9,0) içerisinde, 100 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Bu voltamogramda -200 mV'da elde edilen katodik pik, C'* ile yaklaşık -90 mV'ta gözlenen anodik pik A'* ile ifade edilmiştir. Aynı ortamda Fe^{+2} türleri için bulunan sonuçlara benzer olarak asidik ortamdan bazik ortama geçildiğinde katodik ve anodik pik potansiyellerinde yaklaşık olarak 55 mV'luk negatife doğru bir kayma gözlenmiştir. Bu durum, daha önceden K. Shimizu ve grubu tarafından demir(II/III) etilendiamintetraasetat kompleksinin bölge III'deki yarı dalga potansiyel değerlerinin

pH'daki her bir birim artışla ile 44 mV'luk bir değişime sahip olması sonuçlarıyla da desteklenebilir. Bu durum, elektrokimyasal redüksiyonu esnasında hidroksil iyonu salan $\text{Fe}^{+3}(\text{OH})\text{EDTA}$ 'nın $\text{Fe}^{+3}\text{-EDTA}$ 'nın kimyasal bir reaksiyona maruz kalmasına atfedilir (K. Shimizu *et al.* 2007).



Şekil 4.9. 0,05 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl_3 ve 2,1 mM EDTA içeren pH'sı 9,0 olan çözelti ortamında Au elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

4.1.2. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının EDTA varlığında pozitif potansiyellerde gösterdiği piklerin birbirlerine göre bağımlılıklarının incelenmesi

Farklı yükseltgenme basamaklarına sahip demir iyonlarının farklı pH ortamlarındaki davranışlarını yorumlayabilme ve kavrayabilme amacıyla, hem anodik hem de katodik bölgede geniş aralıklarda voltamogramlar alındı. Piklerin dönüşümlerinin birbirlerine bağımlılıkları irdelendi. Bu amaçla katodik bölge için -500 mV'dan başlayarak +1600 mV'a kadar, potansiyel 100 mV'luk adımlarla arttırılmak suretiyle çeşitli voltamogramlar alındı. Benzer işlem anodik bölge için +500 mV'dan başlanarak -1600 mV'a kadar yine potansiyelin 100 mV'luk adımlarla değiştirilmesiyle tarama yapıldı (Şekil 4.10). Bu işlemler sonucunda demir için iki depozisyon bölgesinin bulunduğu anlaşıldı. Birinci bölgenin negatif potansiyellerde dönüşümlü redoks reaksiyonlarının

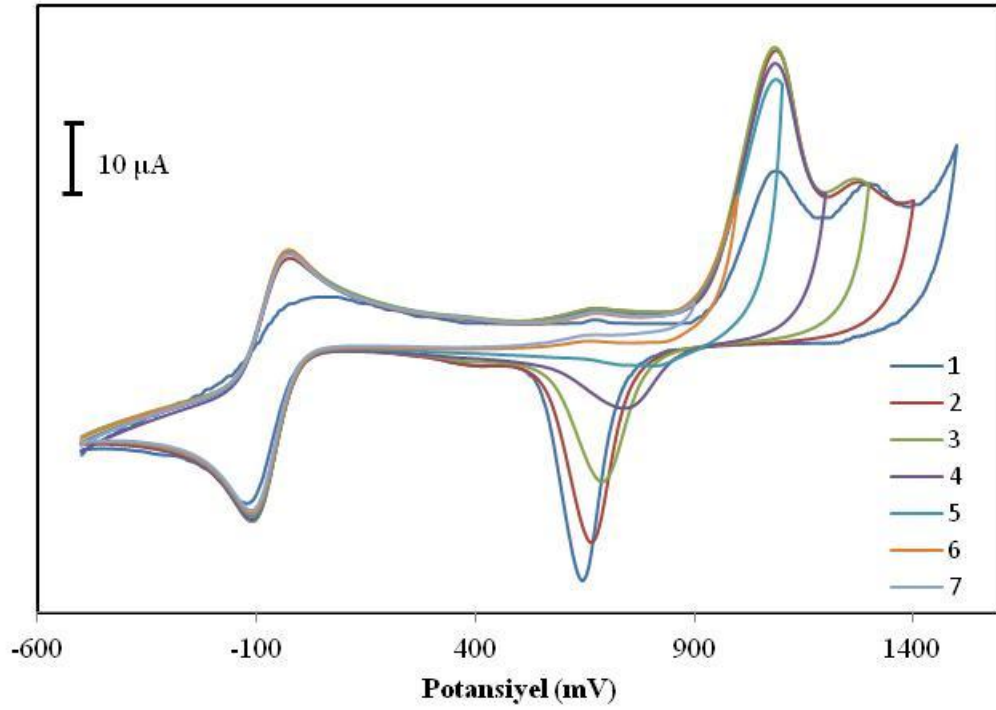
gerçekleştiği bölge, ikinci bölgenin ise daha pozitif potansiyellerde Fe^{+2} -EDTA ve Fe^{+3} -EDTA komplekslerinin dönüşümsüz elektrokimyasal olarak parçalandığı ve daha sonra da demir oksihidroksit türlerinin elektrot yüzeyine demir oksit halinde çöktüğü bölge olduğu görüldü. Aynı zamanda hem STM görüntüleri hem de çeşitli referanslarla desteklenen bu voltametrik sonuçlar temel alınarak Fe^{+2} iyonlarını ve EDTA içeren alkali çözeltide elektrokimyasal demir oksooksit film oluşumu için aşağıdaki gibi bir genel mekanizma önerilebilir:



Burada EDTA* okside olmuş ligand iyonudur. 0.9-1 V'luk potansiyel bölgesi $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ redoks geçişinin formal oksidasyon potansiyelinden daha pozitif olduğu için, Fe^{+2} EDTA kompleksinden oluşan Fe^{+2} hemen Fe^{+3} veya demir(III) oksit türlerine (FeOOH veya çözünmeyen Fe_2O_3 bileşiklerine) oksite olur. Negatif taramada, yüksek oksidasyon basamağına sahip demir $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'ye indirgenir. Buna benzer bir elektrokimyasal mekanizma daha önceki yıllarda Poizot ve grubu tarafından tartarat kompleks türleri içeren alkali ortamda kobalt temelli oksitlerin anodik elektrodepozisyonu için yayınlandı (Poizot *et al.* 2003). Son zamanlarda ise, yine benzer bir çalışma zayıf asidik bir ortam (pH:4,1) kullanılarak anodik elektrodepozisyon ile yüksek derecede transparan nanokristal α - Fe_2O_3 filmlerin hazırlanması için rapor edildi. Spray ve Choi, amorf γ - FeOOH filmleri olarak Fe^{+3} iyonlarının çökmesiyle takip edilen Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} iyonlarına oksidasyonunu içeren bir depozisyon mekanizması önerdiler. Daha sonra depozit edilen filmler 520°C 'de tavlansak transparan nanokristal α - Fe_2O_3 filmlerin elde edildiği belirtildi (Spray and Choi, 2009). Elektrot yüzeyinde demir oksihidroksitin ilk oluşumu yavaştır fakat ilk oluşan film belirgin bir şekilde onun büyümesini hızlandırdığı tespit edildi. Bu davranış, FeOOH türlerinin, EDTA oksidasyonunu katalizlemesi, takip eden bir FeEDTA kompleksinin bozunma hızındaki ve demir oksit oluşumundaki artış hesaba katılarak yorumlanabilir ((1) ve (2)). Böylece, Au elektrot üzerindeki demir oksihidroksit ilk tabakaları daha fazla (daha ileriki) demir elektrodepozisyonu için etkin bir katalizör olarak davranır. Bu bakımdan, $\text{Fe}(\text{III})$ oksit

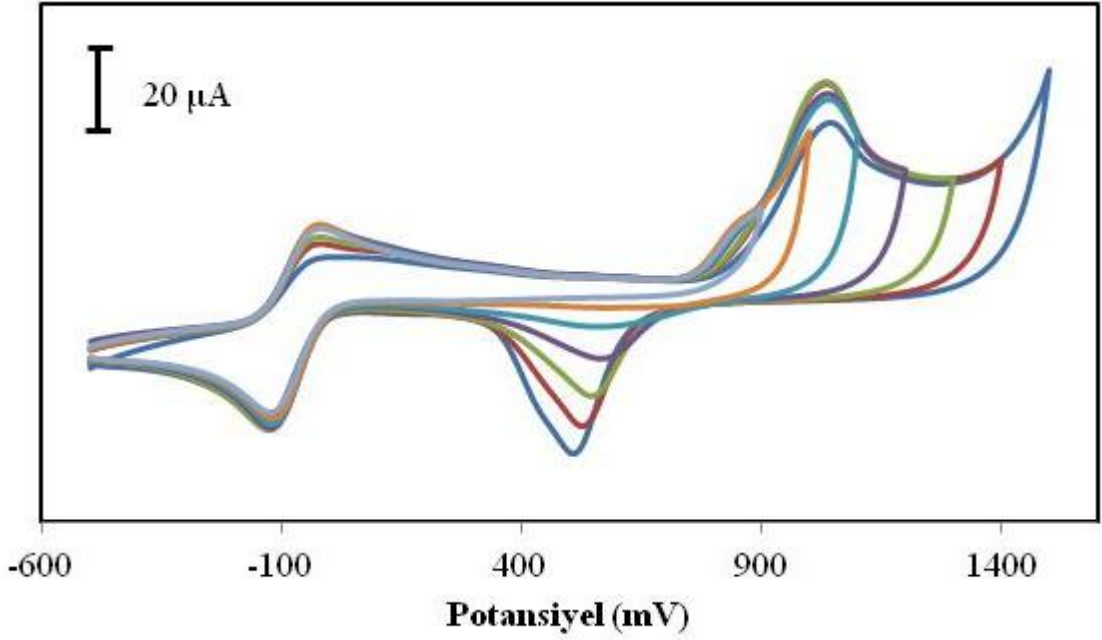
türleri çözünmüş oksijen içeren sulu çözeltide EDTA moleküllerinin oksidasyonu için ilginç katalitik aktivite gösterir (Lipkowski and Ross, 1994).

Önerilen mekanizmayı daha fazla detaylandırmak için hem EDTA'nın parçalanma potansiyeli ve hem de altının oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerini tam olarak tespit etmek amacıyla bu piklerin birbirlerine bağımlılığı incelendi. Açıkçası Şekil 4.10'da, eşit konstrasyonlarda Fe^{+2} iyonlarını ve EDTA'yı ihtiva eden pH'sı 5,0 olan asetik asit/sodyum asetat tamponu içerisinde demir türlerinin dönüşümlü redoks reaksiyon bölgesini de dahil eden bir potansiyelden (-500 mV) başlandı ve pozitif bölgede potansiyel her seferinde 100 mV arttırılarak voltamogramlar alındı. Bu denemeler sonucunda elde edilen şekil 4.10'da yer alan 7 numaralı voltamogram incelendiğinde, yaklaşık olarak 550 mV'dan sonra anodik tarama esnasında Au'nun karakteristik pik potansiyelinin hemen öncesinde kompleksleştirici ajan EDTA'nın dönüşümsüz bozunma pikinin mevcut olduğu görüldü. Şekil 4.10'da yer alan 6 numaralı voltamogramda açıkça görüldüğü gibi, daha pozitif potansiyellere doğru gidildikçe ise, elektrot olarak kullanılan altına ait dönüşümlü oksidasyon pikinin oluşmaya başladığı ve aralığı pozitif yönde biraz daha genişlettiğimiz zaman ise hem EDTA'ya ait dönüşümsüz bozunma piki ve hem de daha belirgin olarak ortaya çıkan altının dönüşümlü oksidasyon piki daha net olarak görülmektedir.



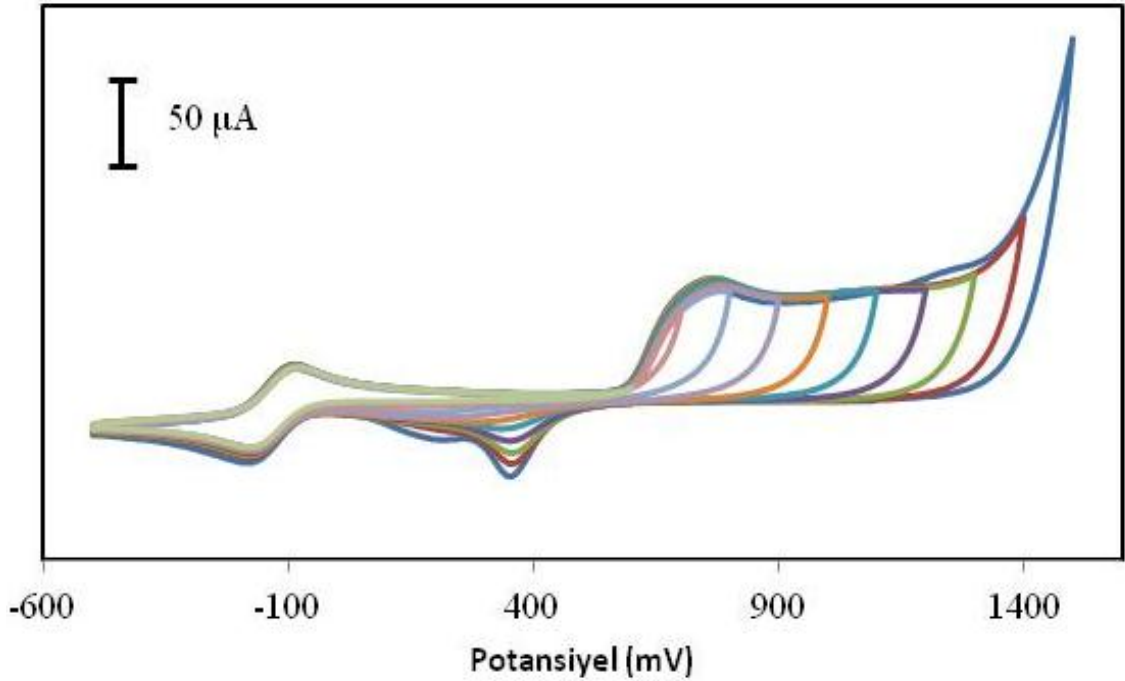
Şekil 4.10. pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında alınan ve piklerin birbirine bağımlılığını gösteren voltamogram.

Çözeltinin pH'sı 5,0'ten 7,0'ye doğru değiştirildiğinde 0,05 M fosfat tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren bir ortamda alınan voltamogramlar incelendiği zaman EDTA'nın parçalanma potansiyelinin yine asidik ortamla aynı yani yaklaşık olarak 550 mV potansiyel değerinde başladığı belirlendi. Zayıf asidik ortamda yapılan kinetik çalışmaların paralelinde yine pozitif potansiyellere doğru 100 mV'luk potansiyel adımlarla ilerledikçe altının oksidasyon piki bağımlı olarak ve redüksiyon pikine de değişiklik göstermekte ve zamanla pikin boyu büyümektedir. (Şekil 4.11)



Şekil 4.11. pH'sı 7,0 olan 0,05 M HPO₄⁻/H₂PO₄ tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl₂.5H₂O ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında alınan ve piklerin birbirine bağımlılığını gösteren voltamogram.

Şekil 4.12'de pH'sı 9,0 olan 0,05 M NH₃/NH₄Cl tamponu içerisinde 2,0 mM FeCl₂.5H₂O ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında pozitif yönde değişik potansiyel değerlerinden dönülerek alınan voltamogramlar verilmiştir. Bu voltamogramlar pH 5,0'e ait olan Şekil 4.10 ve pH 7,0'ye ait olan Şekil 4.11'deki voltamogramlarla karşılaştırıldığında, ortamın pH'sındaki değişime bağlı olarak negatif bölgedeki FeEDTA komplekslerinin oksidasyon redüksiyon pik potansiyellerindeki daha yüksek enerjili negatif yöne doğru gerçekleşen kaymaların aksine EDTA'nın bozunma potansiyelinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Fe²⁺ iyonlarını ihtiva eden çözeltiler için yapılan bu denemeler, Fe³⁺ iyonlarını içeren çözeltiler için uygulandığında da benzer sonuçları elde edildi.

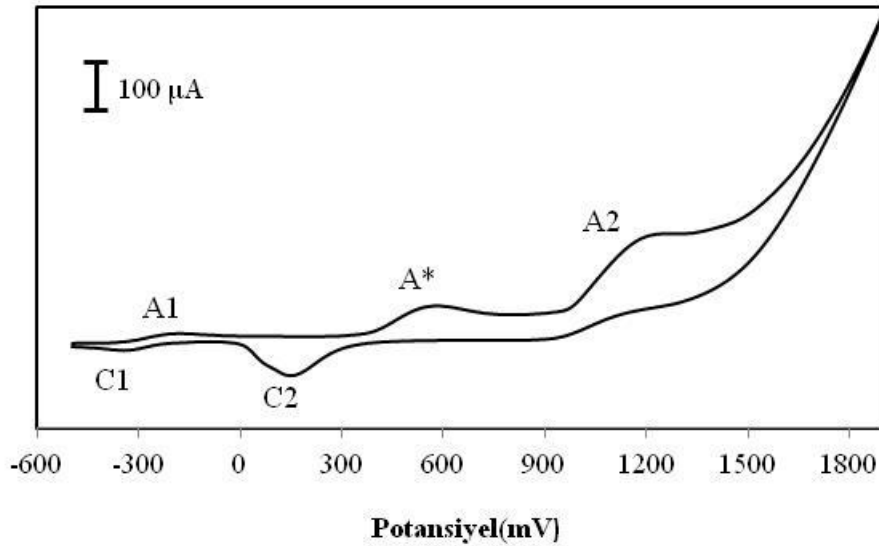


Şekil 4.12. pH'sı 9,0 0,05 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisinde 2,0 mM $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 2,1 mM EDTA içeren çözelti ortamında alınan ve piklerin birbirine bağımlılığını gösteren voltamogram.

Bu tez kapsamındaki amacımız, güneş ışığının önemli bir kısmının kullanımına olanak sağlayabilecek bir yasak enerji aralığına (~ 2.2 eV) sahip olduğundan dolayı güneş enerji hücrelerinde oldukça yaygın kullanım alanına sahip n-tipi yarıiletken $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmlerinin Au elektrot üzerindeki elektrokimyasal sentezini gerçekleştirebilmektir. İlk olarak tarafımızca yapılan Au elektrot üzerinde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmlerinin sentezi için yukarıda verilen bütün voltametrik verilerin ve bu deneysel sonuçlarımızı destekleyen referansların ışığı altında bir mekanizma önerdik. Bu mekanizmanın temelinde, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmlerinin elektrokimyasal depozisyon prosesinin demir oksihidroksit türlerinin elektrot yüzeyine çökmesi ile sonuçlanan FeEDTA komplekslerinin dönüşümsüz elektrokimyasal bozunması üzerinden yüksek bazik ortamlarda daha kolay bir şekilde gerçekleşebileceğine inanıyoruz. Bu nedenle, elektrodpozisyon prosesleri için optimum bir değer olarak pH 12,0 değerini belirledik.

Dolayısıyla çalışmalarımızın bir sonraki basamağında, eşit konsantrasyonlarda EDTA ve demir iyonlarını içeren pH'sı 12,0 olan bazik çözeltilerdeki elektrokimyasal

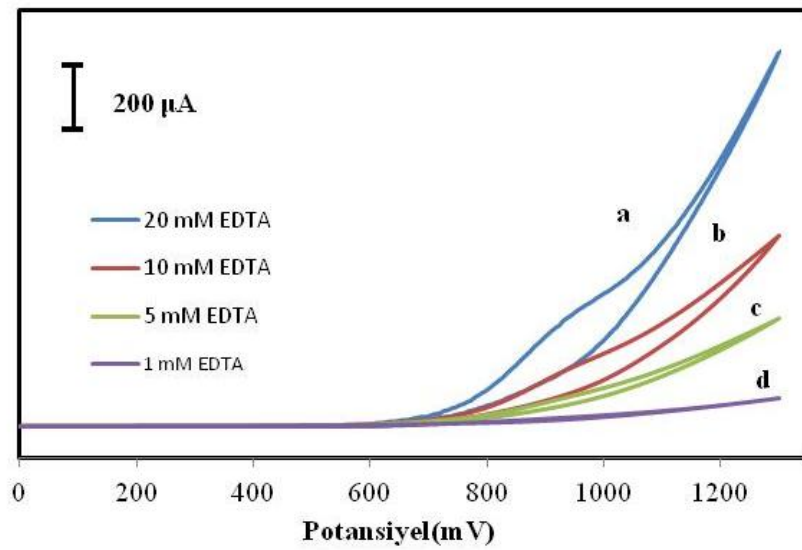
incelemelerle devam edildi. Şekil 4.13’de, -500 mV ile 1900 mV arasında 100 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogram incelendiğinde, iki katodik ve üç anodik pikin elde edildiği görülür. -185 mV ve -330 mV’ta görülen A_1 ve C_1 pikleri sırasıyla $Fe^{+2}EDTA$ ve $Fe^{+3}EDTA$ komplekslerinin birbirlerine tek elektron üzerinden dönüşümünü ifade ederken 1190 mV ve 60 mV’ta elde edilen A_2 ve C_2 pikleri ise çalışma elektrotu altının oksidasyon ve redüksiyonuna karşılık gelir. Bu dönüşümlü piklerin yanı sıra +550 mV’ta gözlenen ve A^* ile gösterilen pik ise EDTA’nın dönüşümsüz bozunma pikine aittir. Şekil 4.13’te verilen voltamogram, daha düşük pH’larda alınmış olan voltamogramlarla karşılaştırıldığında artan pH’nın etkisine bağlı olarak hem demir iyonları ve EDTA arasında giderek daha güçlü bir kompleks oluşumu ve hem de bazik pH’larda hidroksit iyonlarını da içeren çeşitli FeEDTA komplekslerinin ($Fe(OH)EDTA$ veya $Fe(OH)_2EDTA$) oluşumundan dolayı negatif bölgedeki oksidasyon (A_1) ve redüksiyon (C_1) piklerinin daha negatif bölgeye doğru bir kayması söz konusudur. Bu kayma miktarı, katodik pikler arasında yaklaşık olarak 150 mV, anodik pikler arasında yaklaşık olarak 100 mV kadardır. Tek elektron içeren dönüşümlü redoks piklerindeki bu önemli miktardaki kaymaya rağmen EDTA’nın bozunma potansiyeli için herhangi bir değişiklik tespit edilemedi.



Şekil 4.13. pH’sı 12,0 olan 0.01 M NaOH içerisinde 2 mM $FeCl_2$ ve 2 mM EDTA ihtiva eden çözeltiye ait voltamogram. Tarama hızı $100mV.s^{-1}$

Ayrıca potansiyel kontrollü şartlar altında film büyümesi üzerine uygulanan pozitif potansiyelin yanı sıra EDTA konsantrasyonunda etkisi incelendi. $[EDTA]/[Fe^{+2}]$ oranı 2'den daha büyük olduğunda film oluşumu gerçekleşmezken diğer taraftan $[EDTA]/[Fe^{+2}]$ oranının 1'den küçük olduğu durumda ise alkali çözelti içerisinde demir oksitin kararsız ve dönüşümsüz bir kimyasal reaksiyonu gözlenir. Demir iyonlarının konsantrasyonuna eşit olarak EDTA alındığında ise, altın elektrot üzerinde EDTA'nın bozunma potansiyelinde bekletildiğinde demir oksihidroksit filminin oluştuğu tespit edildi. Benzer bir şekilde, hidroksit konsantrasyonu da demir oksit filminin büyümesini pozitif olarak etkiler.

Yine altının oksidasyon piki öncesinde EDTA'nın bozunma prosesinin gerçekleştiğini desteklemek amacıyla pH'sı 12,0 olan 0,1 M NaOH çözeltisinin içerisine değişik konsantrasyonlarda EDTA ilave edildi. Şekil 4.14'te de görüldüğü üzere ilave edilen EDTA'nın konsantrasyonu arttıkça EDTA'ya ait olan piklerin boyutları da artmaktadır. Bu sonuç demir oksit filmlerinin oluşumu için çalıştığımız potansiyel aralığının doğru olduğunu yani kompleksleştirici ajan EDTA'nın bozunma potansiyelinin çalışma elektrotu olarak kullandığımız altının oksidasyon potansiyeline göre daha negatifte elde edildiğini destekledi.



Şekil 4.14. pH'sı 12,0 olan 0,01 M NaOH çözeltisi içerisinde a) 20 mM b) 10 mM c) 5 mM d) 1 mM konsantrasyonlarda EDTA içeren çözeltilerde alınan voltamogramlar. Tarama hızı $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Son yıllarda, güneş pilleri ve fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan bazı bileşik yarıiletkenlerin (GaAs, InAs, InP, Cd ve Pb bileşikleri gibi) toksik özelliklerinden dolayı kullanımın sınırlandırılması düşünülmektedir. Yarı iletken özelliğe sahip α -Fe₂O₃'ün görünür bölge spektrumunun büyük bir kısmını absorplama kapasitesi, toksik özellik göstermemesi, kimyasal kararlılığı, band enerjilerinin suyun fotoelektrolizinde kullanılabilecek seviyede olması gibi özelliklerinden dolayı oldukça popüler malzemeler arasındadır. Demir oksitinin iletkenlik bandı hidrojen üretimi için gerekli olan seviyenin hafif altında olmasına karşın, değerlik bandı oksijen üretimi için oldukça uygundur. Bu yüzden, sıralı hücreler, fotoelektrokimyasal diyotlar veya diğer materyallerin uygun bant pozisyonları ile biyofotoelektrotların oluşumu bir dış gerilim kullanmaksızın suyun fotoelektrolizi için α -Fe₂O₃ kullanımına ihtiyaç duyar. Bu bağlamda, çok bileşenli ve çok eklemlili fotoelektrot yapılarına sahip fotoelektrokimyasal hücrelerin kolay oluşumunu sağlayan bir ince film elektrot olarak α -Fe₂O₃'ün üretimi oldukça fazla istenir. α -Fe₂O₃ fotoelektrotları hazırlamak için yaygın olarak kullanılan metotlar, sprey piroliz (Khan ve Akikusa, 1999), kimyasal buhar depozisyon (Kenneth ve Allen, 1976), sol-jel metodu (Miyake ve Kozuka, 2005), termal oksidasyon (Fu *et al.* 2003) demir metalinin anodizasyonunu (Prakasam *et al.* 2006) içerir. Çeşitli araştırma grupları tarafından Fe₂O₃ ince film elektrotları (veya FeOOH gibi ilgili bileşikleri) hazırlamak için elektrodepozisyonun uygun bir yöntem olduğu gösterildi. Ancak yine de, Zotti ve grubu (Zotti *et al.* 1998) tarafından yapılan öncü çalışmalardan sonra hematit ince filmlerin elektrodepozisyonu ile ilgili çok fazla çalışma mevcut değildir. Bu nedenle yüksek kristalin formda, boyutlarının kolaylıkla kontrol edilebildiği bir elektrokimyasal metodun metal oksitlerin sentezi içinde geliştirilmesi gereklidir.

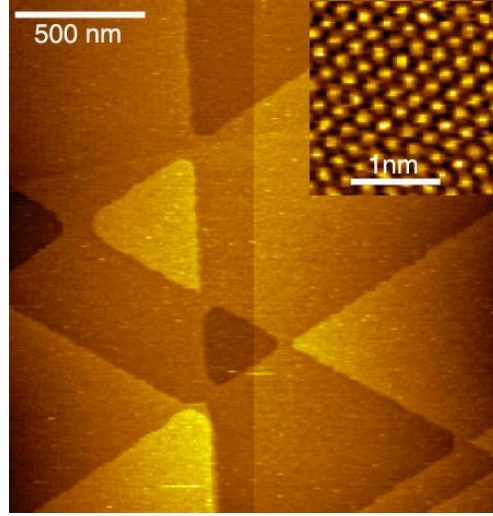
Elektrodepozisyon, iletken materyaller üzerinde geçiş metalleri veya onların oksitleri için ince film depozisyon teknikleri arasında eşsiz bir yöntemdir. Çünkü bu metotta, hedeflenen depozit filmin sonuç bileşeni, morfolojisi ve dokusu potansiyel, akım yoğunluğu, depozisyon zamanı ve çözelti bileşenleri ile vasıtasıyla değiştirilebilir. Demir grubu metallerin oksitlerinin veya alaşımlarının elektrodepozisyonu elektronik, bilgisayar, otomotiv endüstrisi, enerji depolama, elektrokronik cihazlar, elektrokataliz

ve elektroanalizdeki aktif katot ve anot gibi çeşitli teknolojik alanlarda yeni materyaller elde etmek için caziptir.

Bu tez kapsamında, α -Fe₂O₃ (hematit) filmlerinin daha önceden literatürde yapılmamış olan Au elektrot üzerindeki sentezi için ilk basamak olarak çeşitli ortamlarda Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonlarının altın substrat üzerindeki elektrokimyasal özelliklerini incelendi. Bunun için demir iyonları ile güçlü kompleksler yapan EDTA gibi bir şelat varlığında ve farklı pH'larda voltametrik çalışmalar yapıldı. Daha sonra Au elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak α -Fe₂O₃ filmlerinin sentezine yönelik bir mekanizma önerdik. Farklı potansiyellerden dönülerek elde edilen voltamogramlar dikkate alınarak, kompleksin bozunma potansiyeli olarak +550 mV değeri tespit edildi ve bu potansiyel değerinde değişik sürelerde depozisyon yapılarak Fe₂O₃ ince filmlerinin oluşumu sağlandı.

4.2. Zamana Bağlı Olarak Sentezlenen Fe₂O₃ Filmlerinin STM ile Morfolojisinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal ko-depozisyon metodu kullanılarak sentezlenen Fe₂O₃ ince filmlerinin morfolojisinin belirlenebilmesi için taramalı prob mikroskobu (SPM) kullanılarak STM çalışmaları yapıldı. Çalışmalar sırasında Au(111) elektrot yüzeyi referans olarak olarak kullanıldı. Tek kristal forma sahip Au(111) elektrot yüzeyi stepler halinde düzlemsel bir yapıdır ve Şekil 4.15'de açıkça görülmektedir.



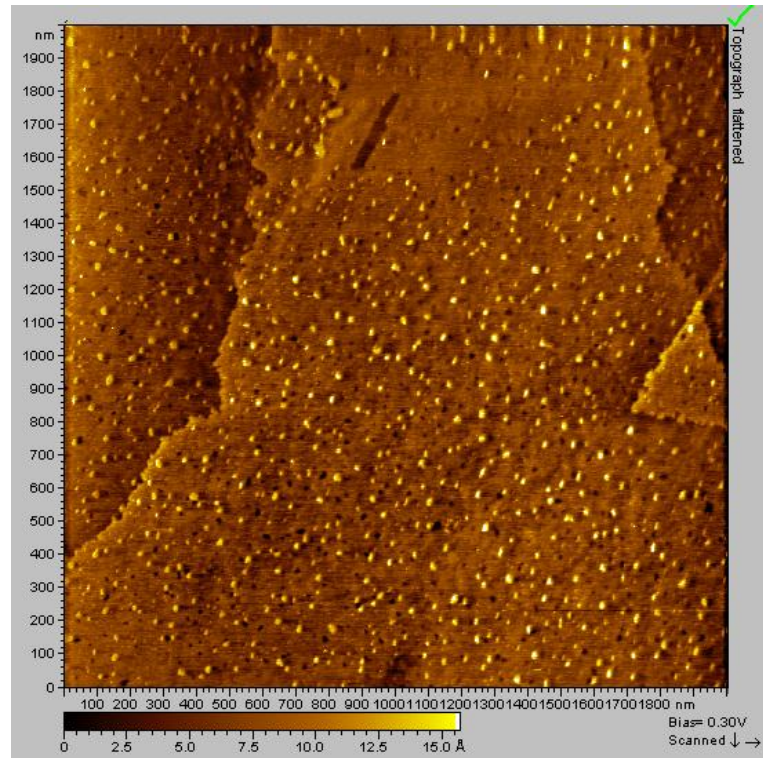
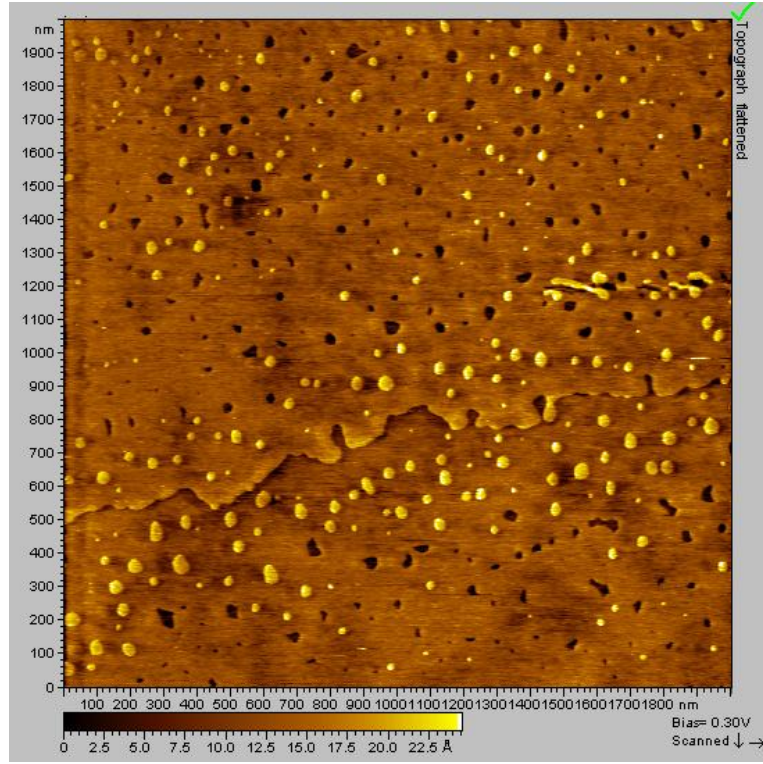
Şekil 4.15. Tek kristal forma sahip 1,5 μm x 1,5 μm boyutlarında alınan Au(111) elektroduna ait STM görüntüsü

2 mM FeCl_2 ve 2 mM EDTA ihtiva eden 0,01 M NaOH içerisinde Fe^{+2} EDTA kompleksinin parçalanıp Fe^{+2} iyonlarının serbest kaldığı ve sonrasında hidroksil iyonlarıyla elektrot üzerine FeOOH olarak depozit olduğu potansiyel değeri +550 mV olarak belirlendi ve değişik sürelerde elektrodepozisyon yapıldı.

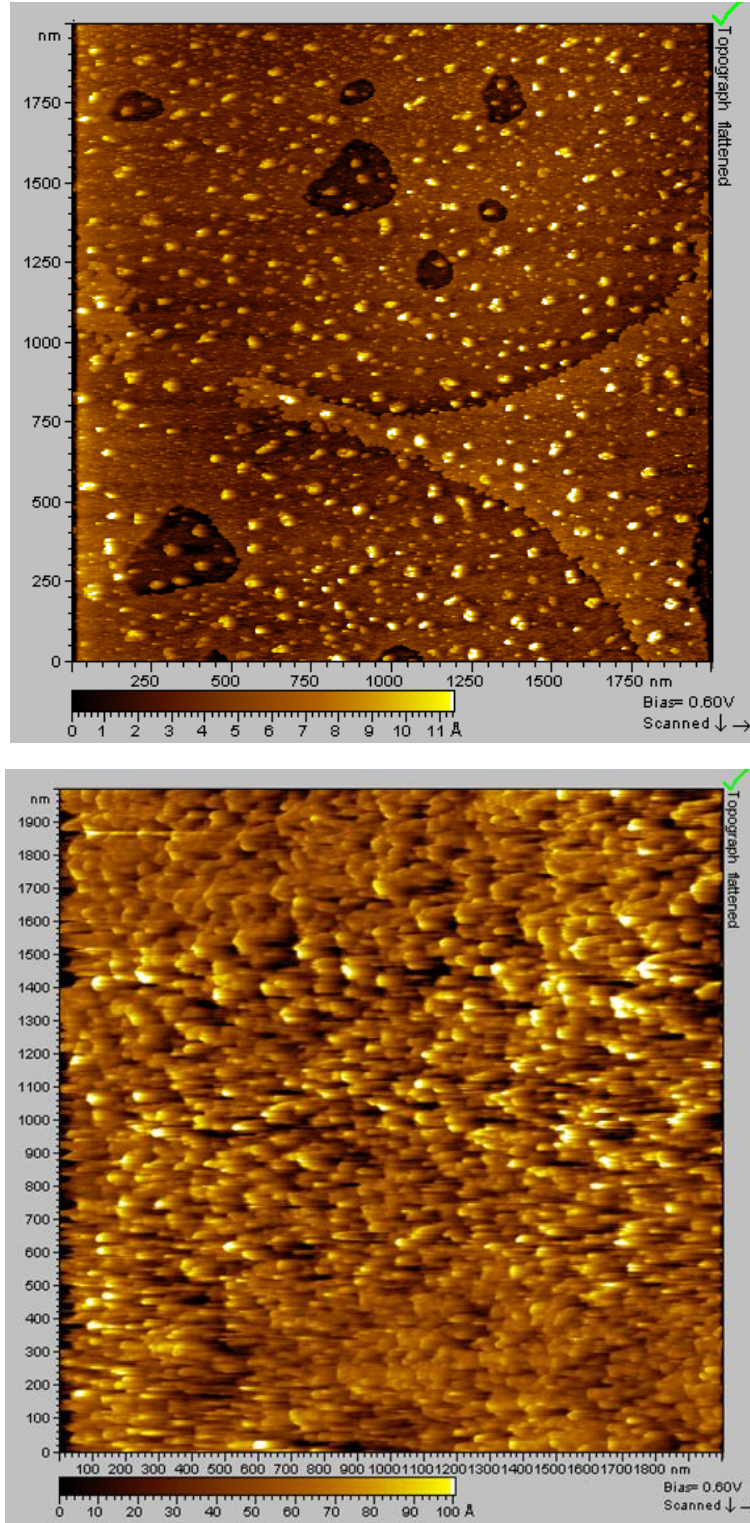
Şekil 4.16'da pH'sı 12,0 olan bazik çözeltideki demir oksit nanokristallerinin çekirdekleşme ve çekirdek büyümesinin başlangıç safhasına ait STM görüntüleri gösterilmektedir. 30 saniye ve 1 dakikalık elektrokimyasal depozisyon için elde edilen depozisyon görüntüleri, çekirdekleşmenin başladığını ve yaklaşık olarak aynı boyutlara sahip Fe_2O_3 nano parçacıklarının Au(111) elektrot üzerinde homojen dağıldığını göstermektedir. Bu görüntü aynı zamanda Au(111) elektrot üzerinde Fe_2O_3 nano parçacıklarının kimyasal olarak adsorplanan doygun bir tek tabakasından ziyade birbirlerinden ayrı kristal çekirdekleri şeklinde depozit olduğunun da bir delilidir.

Depozisyon süresi 3 dakikaya ulaştığında Fe_2O_3 nano parçacıklarının yüzey konsantrasyonunun ve boyutunun arttığını görmekteyiz. Depozisyon zamanının artışıyla birlikte, nano parçacıklarının boyutları giderek artarken aynı anda yeni çekirdeklerin oluştuğu ve bu çekirdeklerinde büyüdüğü görülmektedir. Depozisyon süresi 5 dakikaya

ulaştığında filmi oluşturan taneciklerin daha yoğun bir hal aldığı ve yzeyi tamamen kapladığı gvrvlmektedir (şekil 4.17.b). Depozisyon suresi daha da arttırıldığında depozisyon suresinin artışına paralel olarak kristal boyutunun ve film kalınlığının da giderek artması, yksek kalınlıktaki Fe₂O₃ ince filmlerinin STM gvrntlerinin alınmasına engel olmaktadır.

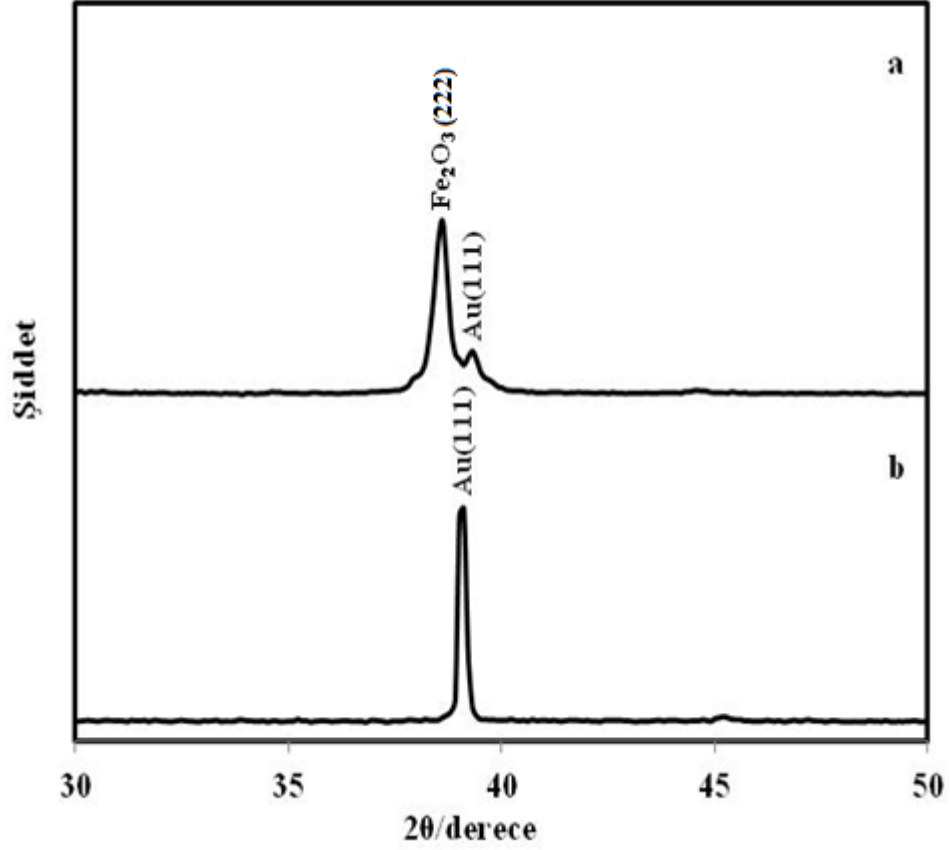


Şekil 4.16. pH'sı 12,0 olan 0.01 M NaOH içerisinde 2 mM FeCl₂ ve 2 mM EDTA ihtiva eden çözelti tek kristal forma sahip Au(111) elektrotu üzerinde içerisinde a) 30 saniye b) 1 dakika boyunca depozit edilen Fe₂O₃'ün (2 µm x 2 µm)'lik alanda alınan STM görüntüleri



Şekil 4.17. pH'sı 12,0 olan 0.01 M NaOH içerisinde 2 mM FeCl₂ ve 2 mM EDTA ihtiva eden çözelti tek kristal forma sahip Au(111) elektrotu üzerinde içerisinde a) 3 dakika b) 5 dakika boyunca depozit edilen Fe₂O₃'ün (2 µm x 2 µm)' lik alanda alınan STM görüntüleri

4.3. Fe₂O₃'ün Kristal Yapısının Belirlenmesi



Şekil 4.18. Tek kristal forma sahip Au(111) elektrot üzerinde iki saat boyunca elektrokimyasal olarak depozit edilen Fe₂O₃ ince filmlerinin XRD spektrumları

Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde eşit konsantrasyonlarda EDTA ve demir iyonlarını bulunduran bazik çözeltide pozitif bir potansiyelde potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi Fe₂O₃ ince filmleri büyütüldü. Sentezlenen bu filmlerin kristaografik özelliklerini belirlemek amacıyla X-ışınları kırınımı çalışmaları yapıldı. İki saat yapılan elektrodpozisyon işlemi sonucunda Fe₂O₃ filmlerine ait X-ışınları kırınimleri Şekil 4.12'de görülmektedir. 2θ=37,70'de meydana gelen kırınım pikleri Fe₂O₃'in (222) kristal yapısına karşılık gelmektedir. 2θ=38,30'deki difraksiyon pikleri ise çalışma elektrotu olarak kullanılan altının (111) yöneliminden kaynaklanmaktadır. Spektrumlar 3 derece/dakika tarama hızında 0,01 derece tarama adımında alınmıştır. Fe₂O₃ filmlerinin gösterdiği spektrumların analizinde ve Au'a ait spektrumların analizinde

(JCPDS-ICDD card 65-0390 ve JCPDS-ICDD card 04-0784) numaralı kartlar referans alınmıştır.

Şekil 4.18'deki difraktograma bakıldığında, bazik çözeltide 550 mV'da büyütülen Fe₂O₃ filminin sadece (222) yönelimindeki difraksiyon pikinin bulunması ve bu pik haricinde Fe₂O₃ filmine ait başka bir pik elde edilmemesi tek kristal formda demir oksit filmlerinin sentezlendiğinin bir ispatıdır. Sonuçta önerilen mekanizma((1) ve (2)) ile Au(111) elektrot üzerinde tek kristal formda demir oksit filmlerinin başarılı bir şekilde sentezlenebildiği söylenebilir.



5. SONUÇ

Demirin elektrokimyasal özellikleri Au elektrot üzerinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bulunduğu EDTA ihtiva eden ve etmeyen asidik (pH 5,0), nötral (pH 7,0) ve bazik (pH 9,0) ortamlarda dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelendi. pH'sı 5,0 olan 0,05 M asetat tamponu içerisinde EDTA ihtiva etmeyen ortamlarda Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarına ait voltamogramlar incelendiğinde her iki türün anodik ve katodik pik potansiyellerinin hemen hemen aynı değerlere sahip olduğu görülmektedir. Ancak çözelti ortamına EDTA ilave edildiğinde bu duruma tezat olarak $Fe^{+3}EDTA$ türlerinin anodik ve katodik pik potansiyellerinin değerleri $Fe^{+2}EDTA$ türlerine kıyasla daha negatif bölgede elde edilmiştir. EDTA'lı ortamda ortaya çıkan bu farklılığın sebebi olarak Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının EDTA ile kompleks oluşum sabitlerinin birbirinden farklı olmasından kaynaklandığı görüldü. (Fe^{2+} 'nin oluşum sabiti $2,1 \times 10^{14}$, Fe^{3+} 'ün oluşum sabiti $1,3 \times 10^{25}$ 'tir). Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının asidik ortamdaki davranışları incelendikten sonra, hem metal depozisyonu hem de metal oksitlerin elektrokimyasal özellikleri üzerine kompleksleştiricinin yanı sıra pH'ın etkisi de incelendi.

Bu amaçla pH'sı 7,0 olan ve EDTA ihtiva eden 0,05 M fosfat tamponu içerisinde alınan voltamogramlar pH'sı 5,0 olan çözelti ortamında bulunan demir kompleksine ait anodik ve katodik pikleriyle karşılaştırıldığında $Fe^{+2}EDTA$ ve $Fe^{+3}EDTA$ türleri için gözlenen sonuçlara benzer olarak pik potansiyellerinde, artan pH'ya ve kompleks kararlılık sabitinin değişmesine bağlı olarak daha negatif bölgeye doğru bir kayma gözlemlendi. Yine $Fe^{+2}EDTA$ ve $Fe^{+3}EDTA$ komplekslerine ait anodik ve katodik pikleriyle karşılaştırıldığında $Fe^{+3}EDTA$ 'nın pik potansiyellerinin $Fe^{+2}EDTA$ 'ye göre daha negatife kaydığı görüldü. pH değeri 9,0 olan ve EDTA içeren NH_3/NH_4Cl tamponu içerisinde alınan voltamogramlarda da pH'sı 7,0 olan çözelti ortamında gözlenen durumlar ile benzer bir şekilde olarak pH'nın artmasından ve kompleks kararlılık sabitinin değişmesinden dolayı pik potansiyellerinin daha negatif bölgeye kaydığı görüldü.

Farklı yükseltgenme basamaklarına sahip demir iyonlarının farklı pH ortamlarındaki davranışlarını yorumlayabilme ve kavrayabilme amacıyla, hem anodik hem de katodik bölgede geniş aralıklarda voltamogramlar alındı. Piklerin dönüşümlerinin birbirlerine bağımlılıkları irdelendi. Bu işlemler sonucunda demir için iki depozisyon bölgesinin bulunduğu anlaşıldı. Birinci bölgenin negatif potansiyellerde dönüşümlü redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği bölge, ikinci bölgenin ise daha pozitif potansiyellerde Fe^{+2} -EDTA ve Fe^{+3} -EDTA komplekslerinin dönüşümsüz elektrokimyasal olarak parçalandığı ve daha sonrasında da demir oksihidroksit türlerinin elektrot yüzeyine demir oksit halinde çöktüğü bölge olduğu görüldü. α - Fe_2O_3 filmlerinin elektrokimyasal depozisyon prosesinin demir oksihidroksit türlerinin elektrot yüzeyine çökmesi ile edilen ince filmlerin karakterizasyonu STM ve XRD teknikleri kullanılarak yapıldı. STM incelemeleri Au(111) tek kristal elektrot üzerinde Fe_2O_3 ince filmlerinin 2-boyutlu çekirdekleşme ve büyümesini açık bir şekilde gösterdi. Depozisyon süresine bağlı olarak daha kristal boyutunun ve film kalınlığının giderek arttığı ve yüzeyi tamamen kapladığı görülmektedir. Fe_2O_3 ince filmlerinin kristal yapısının anlaşılması için X-ışınları kırınım spektrumları alındı. Tek kristal forma sahip Au(111) substrat üzerinde eşit konsantrasyonlarda EDTA ve demir iyonlarını ihtiva eden pH'sı 12,0 olan 0.01 M NaOH çözeltisi içerisinde +550 mV'ta potansiyel kontrollü elektroliz yöntemi ile iki saat boyunca Fe_2O_3 ince filmleri büyütüldü. Bu depozisyon süresine ait XRD spektrumundan $2\theta=37,70^\circ$ 'de meydana gelen kırınım piklerinin Fe_2O_3 'in (222) kristal yapısına karşılık geldiği görüldü.

KAYNAKLAR

- Allen J. Bard, Marye Anne Fox, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.*, 28 (3), 141–145, (1995)
- Arthur J. Nozik, Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels *Nano Lett.*, 10 (8), 2735–2741, (2010).
- Boyle, G., “Solar Photovoltaics”, *Renewable energy: power for a sustainable future*, 1st ed., *Oxford University Press*, New York, 66–83 (2004)
- Chandra S., *Photoelectrochemical Solar Cell*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, (1986), 140.
- Chhabra, V.; Pillai, V.; Mishra, B. K.; Morrone, A.; Shah, D. O. *Langmuir*, 11, 3307, (1995).
- Fu, Y. Y., Wang, R. M., Xu, J., Chen, J.; Yan, Y., Narlikar, A. V., Zhang, H., Synthesis of large arrays of aligned α -Fe₂O₃ nanowires, *Chem. Phys. Lett.*, 379, 373–379, (2003)
- Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238, 37, 1972
- Gratzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, 338–44, (2001).
- Green M. A., Photovoltaics; technology overview, *Energy Policy*, 28(4), 989–998, (2000).
- Gregory, B. W. and Stickney, J. L., X Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *J. Electroanal. Chem.*, 300, 543, (1991).
- Gu, C., Xu, H., Park, M., and Shannon, C., Synthesis of Metal-Semiconductor Core-Shell Nanoparticles Using Electrochemical Surface-Limited Reactions, *Langmuir*, 25, 410–414, (2009).
- Güven, S.Y., “Günes pil destekli çevre aydınlatma ve sulama sisteminin örnek bir uygulaması”, *Mühendis ve Makine*, 548:46–48 (2006).
- Hu, Y.-S., Kleiman-Shwarscstein, A., Forman, A. J., Hazen, D.; Park, J.-N., McFarland, E. W., Pt-Doped α -Fe₂O₃ Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting, *Chem. Mater.*, 20, 3803–3805, (2008).
- Kenichi, Hutcheson Ryan, Engelmann Mark D., Cheng I. Francis, Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediaminetetraacetate complex reduction potential, *J. of Electroanal. Chem.*, 603, 44–50, (2007).
- Kenneth, L. H., Allen, J. B., *Semiconductor Electrodes*, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1024–1026, (1976).
- Khan, S. U. M. and Akikusa, J., Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline n-Fe₂O₃ Thin-Film Electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7184 (1999).
- Kulkarni, S. S., Lokhande, C. D., Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films, *Mater. Chem. Phys.*, 82, 151–156, (2003).
- Luzzi, A., Photoelectrolytic Production of Hydrogen, Final Report of Annex 14, International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement (www.ieahia.org), (2004).

- Meng N, Michael M, Leung KH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-25 (2007)
- Miyake, H., Kozuka, H., *J. Phys. Chem. B*, Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃-Nb₂O₅ Films Prepared by Sol-Gel Method, 109, 17951-17956, (2005).
- Nowotny J, Sorrell CC, Sheppard LR, Bak T. Solar-hydrogen: environmentally safe fuel for the future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 521-44, (2005).
- Öznülüer T, Erdoğan İ, Şişman İ, and Demir Ü, Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE method, *Chemistry of Materials*, 17, 935, (2005).
- Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Paulose, M., Mor, G. K., Grimes, C. A, Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization, *Nanotechnology*, 17, 4285-4291, (2006).
- Quaschnig, V., "Understanding Renewable Energy Systems", Toronto, *ON*, Canada, 117 (2005).
- Schaller RD, Agranovich VM, Klimov VI, High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states *Nature Physics*, 1 (3), 189-194, (2005)
- Spray, R. L. and Choi, K. S., Photoactivity of Transparent Nanocrystalline Fe₂O₃ Electrodes Prepared via Anodic Electrodeposition, *Chem. Mater.*, 21, 3701-3709, (2009).
- West A. R., *Basic Solid State Chemistry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Chichester, (1994), 299-300.
- Wu, L., Tsui, L., Swami, N., and Zangari, G., Photoelectrochemical Stability of Electrodeposited Cu₂O Films, *J. Phys. Chem. C*, 114, 11551-11556, (2010).
- Zhu, W., Liu, X., Liu, H., Tong, D., Yang, J. and Peng, J., Coaxial Heterogeneous, Structure of TiO₂ Nanotube Arrays with CdS as a Superthin Coating Synthesized via Modified Electrochemical Atomic Layer Deposition, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (36), 12619-12626, (2010).
- Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S.; Casellato, U., Electrodeposition of Amorphous Fe₂O₃ Films by Reduction of Iron Perchlorate in Acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 385-389, (1998).

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Rize’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Rize’de tamamladı. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde öğrenci olarak çalışmalara devam etmektedir.