ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Ceyda HABİBOĞLU

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN CuS YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2017

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN CuS YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ceyda HABİBOĞLU

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 22/12/2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....	.....	.....
Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ	Prof. Dr. Süleyman ÇABUK	Doç. Dr. Mehmet KARAKILÇIK
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

.....	.....
Doç. Dr. O. Murat ÖZKENDİR	Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ
ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2012D10

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN CuS YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ceyda HABİBOĞLU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yıl: 2017, Sayfa: 123
Jüri : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Doç. Dr. Mehmet KARAKILÇIK
: Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
: Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ

Bu tezde, yarıiletken CuS ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak 27 °C, 50 °C, 70 °C'de cam alttabanlar üzerinde 0.1, 0.3 ve 0.5 M'de ince filmler elde edilmiştir. CuS ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. CuS ince filmlerin X-ışını kırınım (XRD) analizlerinden filmlerin amorf ve polikristal yapıda hekzagonal fazda oluştuğu görülmüştür. Yarıiletken CuS ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV/vis spektrofotometresi (190-1100 nm) kullanılmıştır. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan enerji bant aralığı (E_g), yansıma (R), kırılma indisi (n) değerleri hesaplanmıştır. Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) görüntülerinden filmlerin küresel yapıda homojen dağılım gösterdiği ve sıcaklığının etkisi ile daha sıkı bir yapının oluştuğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal depolama yöntemi, CuS, İnce film, Yapısal özellikler, Optik özellikler ve Morfolojik özellikler

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, OPTICAL AND MORFOLOGICAL PROPERTIES OF CuS SEMICONDUCTOR THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

Ceyda HABİBOĞLU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Year: 2017, Pages: 123
Jury : Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Assoc.Prof.Dr. Mehmet KARAKILÇIK
: Assoc. Prof. Dr. O. Murat ÖZKENDİR
: Assoc. Prof. Dr. Cemal ULUTAŞ

In this thesis, semiconductor CuS thin films were deposited by chemical bath deposition method at 27 °C, 50 °C, 70 °C on glass substrate through 0.1 M, 0.3 M and 0.5 M were obtained thin films. Investigation of the structural, optical and morpholgical properties of the CuS thin films. The XRD analyses indicate that CuS thin films exhibit amorphous and polycrystal structure and hexagonal phase. In order to determine the optical properties of the semiconductor CuS thin films UV/vis spectrophotometer (190-1100 nm) was used. Optical parameters such as energy bant gap (E_g), reflection (R) and refractive index (n) values are acquired using aforementioned basic parameters. Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images show that the films have a homogeneous distribution in the spherical structure, and the effect of temperature is seen to be more strict.

Keywords: Chemical bath deposition, CuS, Thin film, Structural properties, Optical properties and Morpholgical properties

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Yarıiletken teknolojisi günümüzde teknoloji alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. CuS teknolojik uygulamaları açısından incelendiğinde, düşük maliyetli ve kolayca elde edilmesinden dolayı avantajlı bir malzemedir. Sahip olduğu elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda son yıllarda kullanılmaktadır.

Yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması ince film elde etme yöntemlerini beraberinde getirmiştir. Günlük yaşantımızda hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde ince filmler önemli bir yere sahiptir. Günümüzde yarıiletken malzemeler, diyot, transistör, sensör ve tümleşik devreler gibi devre bileşenleri ayrıca anahtar, fotovoltaik pil, dedektör, termistör gibi araçların yapımında kullanılır. Yarıiletken malzemeler püskürtme, vakumda buharlaştırma, RF suputtering, moleküler tabaka büyütme, kimyasal depolama, sol-jel filmlerin üretimi olmak üzere birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. Yarıiletken malzemelerin farklı yöntemler kullanılarak büyütülmesi ve karakteristiklerinin belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında kimyasal depolama yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal depolama yöntemi (KDY) bir çözeltide gerçekleşen reaksiyon yardımıyla katı bir alt taban üzerinde ince film oluşturma tekniğidir ve bu yöntem çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Kimyasal depolama yöntemi ucuz, hızlı, tehlikesiz, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilen, hazırlanması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuarında bulanabilinen bir yöntemdir. Bütün bu avantajların yanı sıra tekrarlanabilir olması sebebi ile araştırmacıların dikkatini çekmektedir Kimyasal depolama tekniği sülfürlü, selenürlü, oksitli ve üçlü bileşiklerin depolanmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Birçok alanda kullanılan ince filmler için son yıllarda yapılan çalışmalar yeni ve daha kaliteli ince filmler üretmek, üretilen ince

filmlerin elektriksel, optik, yapısal ve manyetik özelliklerini belirleyerek ince film alanındaki ilerlemeyi arttırmak üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada elde edilen CuS ince filmlerin kristal yapılarının, optik ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla X-ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD), görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır.

X- ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak, bir malzemenin kristal yapısı örgü parametreleri ve parçacık boyutu hakkında bilgi edinilmiştir. Bu çalışmada X-ışını kırınım analizleri Rigaku RadB difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler difraktometredeki bakır hedefe akım uygulanarak elde edilen CuK_{α} X-ışınları kullanıldı. Ölçümler oda sıcakılığında $10^{o} \leq 2\theta \leq 80^{o}$ aralığında yapıldı. X-ışını kırınım tekniği; yarıiletken ince filmlerin kristalleşme durumunu, malzemenin içerdiği fazları, sıcaklık, basınç vs. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimini, tanecik boyutunu, tercihli yönelimi, kimyasal kompozisyonu ve örgüye ait hücre parametrelerini belirlemede bizlere bilgi verir. CuS ince filmlerin X-ışını kırınım (XRD) analizlerinden filmlerin amorf ve polikristal yapıda hekzagonal fazda oluştuğu görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığında Perkin Elmer (UV/vıs) Lamda 2S spektrofotometre cihazı kullanılarak 190-1100 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan enerji bant aralığı (E_g), yansıma (R), kırılma indisi (n) değerleri hesaplanmıştır.

Alan Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), malzemenin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir. CuS ince filmlerin FE-SEM ile yüzey görüntüleri EDX analizi ile de kimyasal bileşenlerin atomik yüzde miktarları elde edilmiştir. Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) görüntülerinden filmlerin küresel yapıda homojen dağılım gösterdiği ve sıcaklığının etkisi ile daha sıkı bir yapının oluştuğu

görülmüştür. Ayrıca Molarite değerinin artmasıyla tanecik büyüklüklerinin de arttığı tespit edildi.

Tez çalışmasında elde edilen CuS ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. X- ışını kırınım analizleri üretilen filmlerin amorf ya da polikristal yapıda ve hekzagonal fazda CuS olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmadaki amacımız ekonomik ve basit bir yöntem olan Kimyasal Depolama Yöntemi ile CuS yarıiletken bileşiğini elde ederek bu filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda CuS yarıiletken ince filmleri farklı sıcaklıklarda ve farklı molaritelerde denenerek elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneyimlerinden faydalandığım Dr. Doğan ÖZASLAN'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca bana yardımıcı olan arkadaşım Öğr. Gör. Burcu SULTAN ABBAK'a teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım sırasında benden manevi desteklerini hiç eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XII
ŞEKİLLER DİZİNİ XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR XVIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Yarıiletkenler Tarihçesi 1
1.2. Katıların Kristal Yapısı 2
1.2.1. Kristal Örgüsü 2
1.2.2. Miller İndisleri 9
1.3. Katıların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 11
1.3.1 X-Işınları 11
1.3.2. X-Işınları Kırınımı 11
1.3.3. Bragg Yasası 14
1.4. Yarıiletkenlerin Özellikleri 15
1.4.1. Saf Yarıiletkenler 17
1.4.2. Katkılı Yarıiletkenler 18
1.5. İnce Filmler 19
1.6. İnce Film Büyütme Metotları 20
1.6.1. Buhar Fazda Büyütme 20
1.6.2. Sıvı Fazda Büyütme 21
1.6.3. Katı Fazda Büyütme 22
1.7. Yarıiletkenlerde Optik Özellikler 23
1.7.1. Temel Soğurma 26
1.7.1.1. Doğrudan Bant Geçişi 29

1.7.1.2. Dolaylı Bant Geçişi.....31
1.8.Yarıiletkenlerde Yük Taşıyıcıların İstatistiği 34
1.9. Yariletkenlerle İlgili Denklemler..... 36
1.10. Yariletkenlerde İletkenlik, Özdirenç ve Hareketlilik..... 36
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....39
3. MATERYAL VE METOT.....57
3.1. Materyal..... 57
3.1.1. Cam Alttabanların Hazırlanması.....57
3.1.2. Tampon Çözeltinin Hazırlanması.....57
3.1.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması.....58
3.2. Yöntem..... 58
3.2.1. Kimyasal Depolama Yöntemi.....59
3.2.2. Depolama Kinetikleri.....60
3.2.3. CuS İnce Filmlerin Elde Edilmesi.....61
3.2.4. İnce Filmlerin Depolanma Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar.....62
3.3.Fiziksel Analizler..... 63
3.3.1.XRD Analizi.....63
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) 64
3.3.3. Optik Özelliklerin Belirlenmesi 65
3.3.3.1. Optik Sabitlerin Hesaplanması 66
3.3.3.2. Enerji Bant Aralığının Bulunması 67
3.3.4. Elekriksel Özelliklerin Belirlenmesi 69
3.4. Film Kalınlıklarının Tartım Yöntemi ile Belirlenmesi..... 70
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....71
4.1. CuS İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Analizleri..... 71
4.2. Bakır Sülfür Yarıiletken İnce Filmlerin Optik Özellikleri 85
4.2.1. CuS İnce Filmlerin Optik Analizleri 86
4.3. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri..... 100

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 107
5.1. Sonuçlar..... 107
5.2. Öneriler..... 112
KAYNAKLAR.....113
ÖZGEÇMİŞ.....123

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri 5
Çizelge 4.1. 50 ^{o}C'de 0.3 M'de elde edilen filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri.....77
Çizelge 4.2. 50 ^{o}C'de 0.5 M'de elde edilen ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri.....79
Çizelge 4.3. 70 ^{o}C'de 0.1 M'de elde edilen ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri.....81
Çizelge 4.4. 70 ^{o}C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri.....83
Çizelge 4.5. 70 ^{o}C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri.....85

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Basit örgü ve onun birim hücresi (Caferov, 1998)..... 3
Şekil 1.2. Birim hücrede, kristali tanımlamak için gereken parametrelerin gösterimi 4
Şekil 1.3. Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi 6
Şekil 1.4. (a) Hekzagonal kristal yapı ve (b) hekzagonal sıkı-paketlenmiş (wurtzite) kristal yapı..... 8
Şekil 1.5 Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerin gösterimi..... 10
Şekil 1.6. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması..... 15
Şekil 1.7. Yarıiletkenin bant yapısının şematik gösterimi..... 16
Şekil 1.8. Saf silisyum atomunun kovalent bağ yapısı..... 17
Şekil 1.9. Silisyum atomuna fosfor katkılanmasının temsili olarak gösterimi 18
Şekil 1.10. (a) Saf, (b) n tipi, ve (c) p tipi yarıiletkenlerin enerji seviyeleri 19
Şekil 1.11. Yarıiletken ince filmde çok yansımalı ışık geçirimi 24
Şekil 1.12. (a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar materyalden geçer, (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar soğrulur..... 28
Şekil 1.13. Yarıiletkende temel soğurma spektrumu 29
Şekil 1.14. Doğrudan bant geçişi; gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ise 1, büyük ise 2 geçişi olarak görülür..... 30
Şekil 1.15. Dolaylı bant geçişlerinde momentumun korunumu için bir fonon salınması ve soğurulmasının şematik gösterimi 32
Şekil 3.1. Depolama süresiyle film kalınlığının değişimi 60
Şekil 3.2. Rigaku RadB difraktometre sistemi..... 64
Şekil 3.3. ZEISS SUPRA 55VP alan taramalı elektron mikroskobu 65
Şekil 3.4. Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi..... 66

Şekil 3.5. Yarıiletkenin a-*E* değişim grafiği 68
Şekil 3.6. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değişiminden, enerji band aralığının belirlenmesi 69
Şekil 4.1. 27 °C'de 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 72
Şekil 4.2. 27 °C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 73
Şekil 4.3. 27 °C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 74
Şekil 4.4. 50 °C'de 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 75
Şekil 4.5. 50 °C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 76
Şekil 4.6. 50 °C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 78
Şekil 4.7. 70 °C'de 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 80
Şekil 4.8. 70 °C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 82
Şekil 4.9. 70 °C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni 84
Şekil 4.10. 27°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği 86
Şekil 4.11. 27 °C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği 87
Şekil 4.12. 27°C'de CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine ($h\nu$) göre değişimi 88
Şekil 4.13. 27 °C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 89

Şekil 4.14. 27°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 90
Şekil 4.15. 50°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği 91
Şekil 4.16. 50°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği 92
Şekil 4.17. 50°C'de CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine (hn) göre değişimi 93
Şekil 4.18. 50 ^{o}C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 94
Şekil 4.19. 50°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 95
Şekil 4.20. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği 96
Şekil 4.21. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği 97
Şekil 4.22. 70°C'de CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine (hn) göre değişimi 98
Şekil 4.23. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği 99
Şekil 4.24. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği 100
Şekil 4.25. 27 ^{o}C'de 0.3 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 101
Şekil 4.26. 27 ^{o}C'de 0.5 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 101
Şekil 4.27. 50 ^{o}C'de 0.1 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 102
Şekil 4.28. 50 ^{o}C'de 0.3 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 103
Şekil 4.29. 50 ^{o}C'de 0.5 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 103
Şekil 4.30. 70 ^{o}C'de 0.1 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 104
Şekil 4.31. 70 ^{o}C'de 0.3 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 105
Şekil 4.32. 70 ^{o}C'de 0.5 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü... 105

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\%T$	: Optiksel Geçirgenlik
A	: Optik soğurma (Optik Yoğunluk)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALE	: Atomik Tabaka Epitaksi
CBD	: Kimyasal Banyo Depolama
A	: Optik Soğurma
$CuSO_4.5H_2O$	: Bakır Sülfat Pentahidrat
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
E_a	: Alıcı (Akseptör) Enerji Seviyesi
EBE	: Elektron Atmalı Buharlaştırma
EDS	: Enerji Saçılım Spektroskopisi
EDX-EDAX	: Enerji Dağınımlı X-Işını Spektroskopisi
E_F	: Fermi Enerjisi
E_g	: Enerji Bant Aralığı
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analizi
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ETA	: Elektrotermal Analiz
E_v	: Verici (Donör) Enerji Seviyesi
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
FTO	: Flor Karışımlı Kalay Oksit
h	: Plank Sabiti
HPS	: Hidrojen Plazma Söktürme
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu

ITO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Sönüm Katsayısı
k_B	: Boltzman Sabiti
M	: Molar
M_i	: Film Oluşturulmadan Önce Alttaban Kütlesi
M_s	: Film Oluşturulduktan Sonra Alttaban Kütlesi
MAUD	: Material Analysis Using Diffraction
MBE	: Molekül Demet Epitaksi
MOCVD	: Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
N_c	: İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_V	: Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu
n	: Kırılma İndisi
$n_i(T)$	: Özgün Taşıyıcı Yoğunluğu
PEC	: Foto Elektrokimyasal Hücre
PL	: Fotolüminesans
PLD	: Lazer Atmalı Depolama
SE	: Spektroskopik Elipsometri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	: Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SIMS	: Sekonder İyon Kütle Spektroskopisi
TAA / TA	: Tiyoasetamid
TEA	: Trietanolamin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFT	: İnce Film Transistör
TL	: Tauc-Lorentz
TSC	: Trisodyum Sitrat
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi

XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işınları Floresans Spektroskopisi
α	: Soğurma Katsayısı
ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik
ΔI	: Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddetindeki azalma
R	: Yansıma
I	: Film içine giren ışık miktarı
θ	: Bragg Açısı
D	: Ortalama parçacık boyutu
m_e^*	: Elektronların Etkin Kütlesi
m_b^*	: Boşluğun Etkin Kütlesi
m_0	: Durgun Kütle
λ	: Dalgaboyu
υ	: Işığın frekansı
f(E)	: Fermi dirac dağılım fonksiyonu
t	: Taşıyıcıların çarpışmaları arasında geçen süre
μ_e	: Elektron mobilitesi
μ_h	: Hol mobilitesi

1.GİRİŞ

1.1. Yarıiletkenler Tarihçesi

18. yüzyılın başlarında malzemeler, iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılmaktaydı. İnsanoğlu zaman içerisinde kendini geliştirerek bilim tarihine her gün yeni katkılarda bulunmaya devam ediyordu. 1833'de Michael Faraday'ın gümüş sülfatın elektriksel direncinin sıcaklık arttıkça azaldığını bulmasıyla yarıiletken malzemeler keşfedilmiştir (Çırak ve ark., 2008). 19. yüzyılda yarıiletken malzemelerin keşfi, insanlık tarihinin en önemli buluşlarından biri olmuştur. 1923 yılında Schottky'nin yayınladığı kuru doğrultmaçlar (redresörler) teorisi, yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olarak kabul edilmiştir. 1947'de Shockley, Brattain ve Bardeen'in nokta temaslı germanyum transistörünü icadı elektronik sanayinde devrim olarak nitelendirilecek gelişmelere yol açmış ve bu gelişme yarı iletken teknolojisinin sıçrama noktası olmuştur.

Günümüzde yarıiletken malzemeler, diyot, transistör, sensör ve tümleşik devreler gibi devre bileşenleri ayrıca anahtar, fotovoltaik pil, dedektör, termistör gibi araçların yapımında kullanılır. Yarıiletken malzemeler püskürtme, vakumda buharlaştırma, RF suputtering, moleküler tabaka büyütme, kimyasal depolama, sol-jel filmlerin üretimi olmak üzere birçok yöntemle hazırlanabilmektedir.

Yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması ince film elde etme yöntemlerini beraberinde getirmiştir. 1838 yılında ilk ince film "elektroliz yöntemi" ile elde edilmiş, sonrasında 1852 yılında Bunsen "kimyasal reaksiyon", Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma", Nahrwold ve Kundt ise "Joule ısıtması" yöntemiyle ince film elde etmişlerdir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

Birçok alanda kullanılan ince filmler için son yıllarda yapılan çalışmalar yeni ve daha kaliteli ince filmler üretmek, üretilen ince filmlerin elektriksel, optik, yapısal ve manyetik özelliklerini belirleyerek ince film alanındaki ilerlemeyi

arttırmak üzerine yoğunlaşmıştır. Pek çok alanda kullanılabilen kaliteli ince filmler üretebilmek için yapılan çalışmalarda oluşturulan ince filmlerin elektriksel, optik, yapısal ve manyetik özellikleri belirlenerek ince film alanında ilerleme sağlanmaktadır.

1.2. Katıların Kristal Yapısı

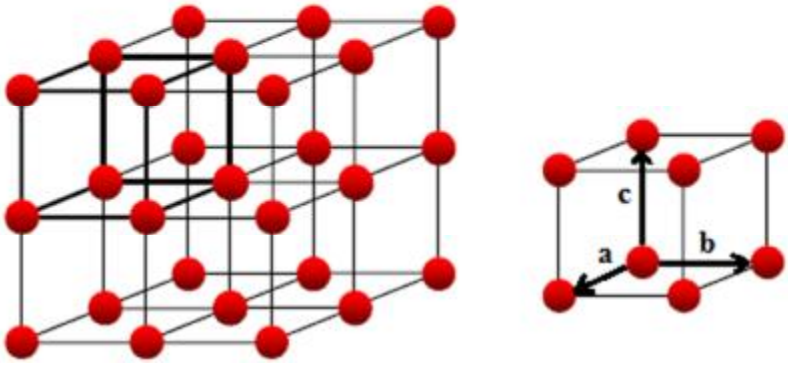
1.2.1. Kristal Örgüsü

Kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik olarak düzenlenmesinden oluşan katı bir madde olarak tarif edilebilir (Kittel, 1996). Atomların dizilme şekillerine bağlı olarak, malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların diziliş şekilleri amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta incelenir. Gazlar, sıvılar ve camlarda atomlar düzensiz dizilmişlerdir. Atomların düzensiz bir şekilde dizildiği yapıya amorf yapı denir. Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküllerin, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulundukları yapılara moleküler yapı denir. Su, karbondioksit, O_2, N_2 ve birçok polimer malzemeler moleküler yapıya sahiptir.

Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu meydana gelen yapıya kristal yapı denir. Metaller, çoğu seramik malzemeler ve bazı polimerler kristal yapıya sahiptir. Örgü öteleme vektörleri kullanılarak basit kristaldeki herhangi bir kristalin yeri

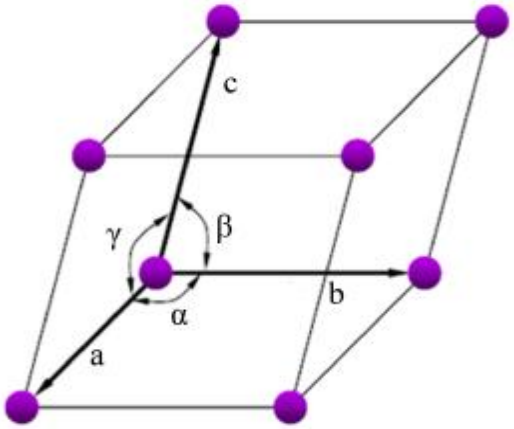
$$\vec{r} = m\,\vec{a} + n\,\vec{b} + p\,\vec{c} \qquad (1.1)$$

denklemi ile bulunabilir. Burada m, n ve p tam sayıdır. a, b, c ise öteleme vektörleridir. Eğer öteleme vektörleri olan a, b, c mümkün olduğunca küçük birim hücre oluşturmak için seçilirse hem öteleme vektörleri hem de birim hücre, primitif olarak adlandırılır (Hall, 1987).



Şekil 1.1. Basit örgü ve onun birim hücresi (Caferov, 1998)

1848'de Fransız bilim adamı Bravais atomların birim hücrelerin köşelerinde oluşan yedi birim hücrenin farklı konumlarında da başka noktaların bulunması ile en çok on dört çeşit nokta örgü olabileceğini ispatlamıştır. Bu on dört nokta örgüye Bravais örgü denir (Hammond, 2001). Bravis örgülerinin birim hücreleri Şekil 1.1'de gösterildi. Birim hücrenin geometrisi, iki farklı parametrenin etkileşmesi sonucu tarif edilir. Bu parametrelerden birincisi birim hücre kenarları arasındaki α, β, γ açılarıdır. İkincisi ise a, b, c harfleri ile ifade edilen birim hücre kenarlarının uzunluğudur. Kristali tanımlamak için gerekli parametreler Şekil 1.2'de gösterilmektedir.

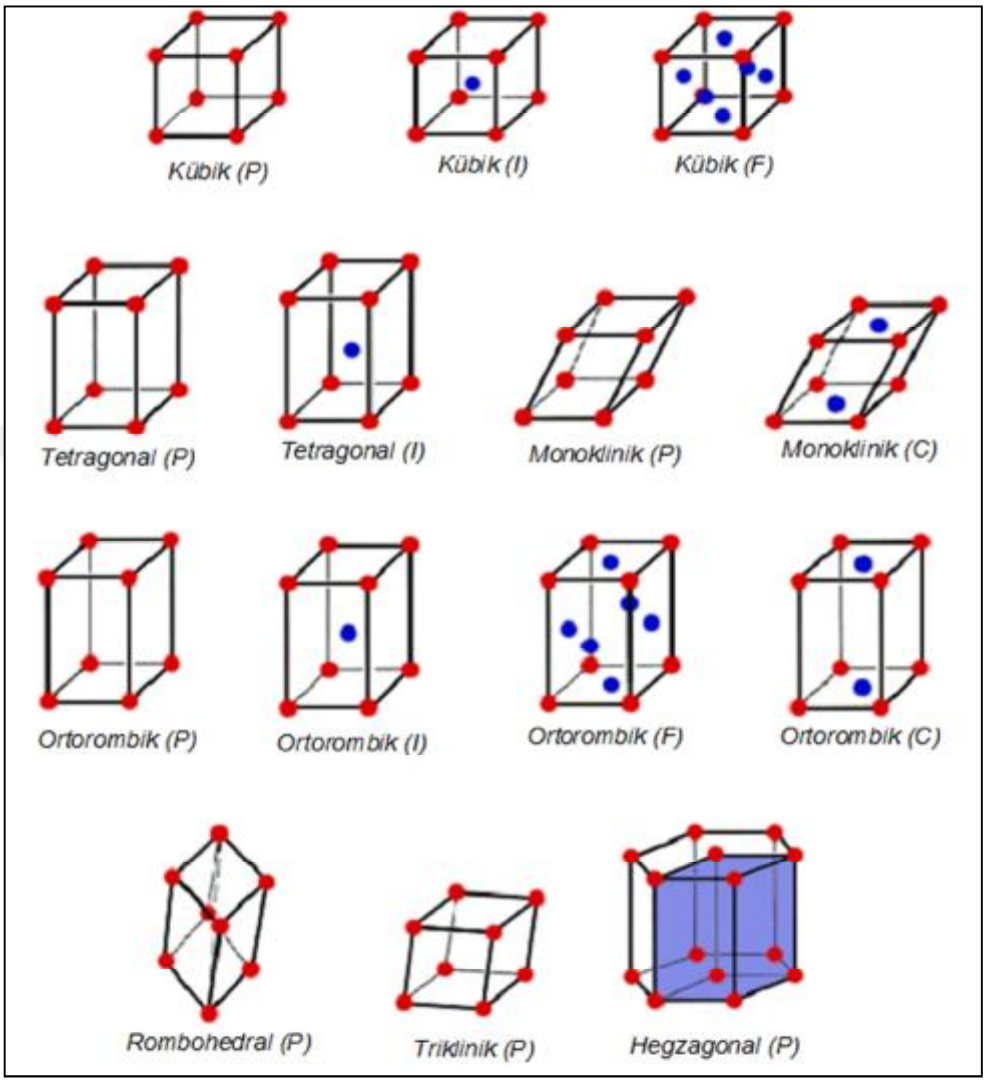


Şekil 1.2. Birim hücrede, kristali tanımlamak için gereken parametrelerin gösterimi (Erken, 2015)

Birim hücrelerin boyut ve şeklini tarif eden bu parametrelere kafes parametreleri denir. Başlangıç, herhangi bir köşeden alınabilir ama hücrenin sol gerisindeki köşeden almak daha uygun olur. Kafes parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal (rombohedral), rombik (ortorombik), monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi tespit edilmiştir. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 adet farklı kristal kafesi vardır. Kübik kristal sisteminin basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik olarak üç farklı tipi vardır. Tetragonal kristal sisteminin basit tetragonal ve hacim merkezli tetragonal olarak iki tipi vardır. Ortorombik kristal sistemin basit ortorombik, hacim merkezli ortorombik, taban merkezli ortorombik ve yüzey merkezli ortorombik olmak üzere dört tipi vardır. Monoklinik kristal sistemin basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olarak iki farklı tipi vardır. Bu yedi farklı hücre Çizelge 1.1'de Bravais örgü yapıları gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Aydoğan, 2011)

Sistem	**Eksen Uzunlukları ve Açılar**	**Bravais Örgüsü**
Kübik	Birbirine dik üç eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I)
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F) Taban merkezli (C)
Monoklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen ve eksenlerden ikisi birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen arasındaki açılar farklı ve hiçbiri birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Basit (P)
Rombohedral (Trigonal)	Aralarındaki açılar birbirine eşit, üç eşit eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Basit (P)
Hekzagonal	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen, üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	Basit (P)



Şekil 1.3. Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi (Erken, 2015).

Kübik kristal sisteminde kafes geometrisi kenarları eşit bir küp şeklindedir. Bu kristal sisteminde atomlar üç farklı şekilde dizilerek basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik kristal kafeslerini meydana getirebilirler.

Basit kübik kafeste atomlar küpün her bir köşesinde yerleşir. Dolayısıyla her bir köşede bir atom olursa, birim hücrede toplam sekiz atom olur. Basit kübik

kafeste birim hücredeki tüm kenarların uzunluğu birbirine eşit ve eksenleri arasındaki açı 90° dir. Kararsız bir atom dizilişi sebebiyle doğada bu kafese sahip bir madde yoktur.

Birim hücredeki toplam atom sayısını bulmak için komşu birim hücre ile paylaşılan atom sayısı dikkate alınmalıdır. Genel bir ifade şekli olarak kübik sistem için toplam atom sayısı aşağıdaki eşittlik ile ifade edilir.

$$N_T = N_{köşe}\ 1/8 + N_{yüzey}\ 1/2 + N_{iç}\ 1/1 + N_{kenar}\ 1/4 \quad (1.2)$$

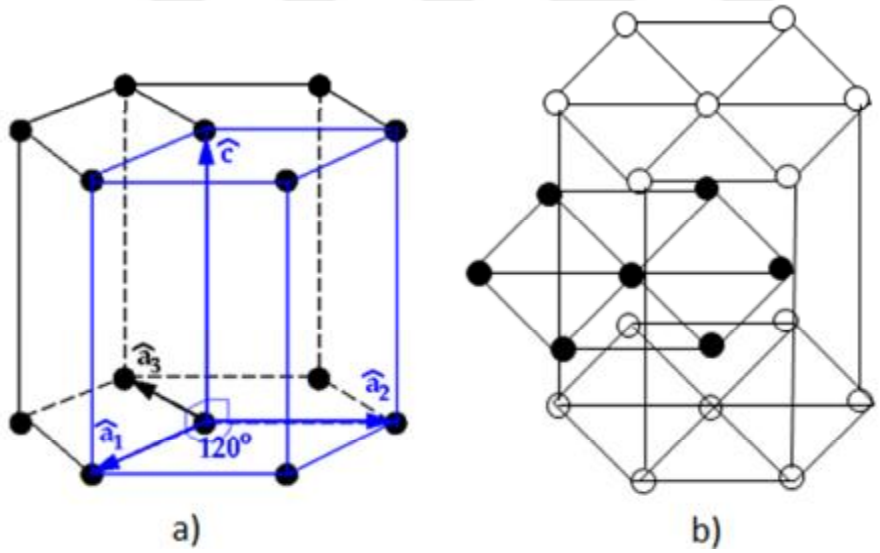
Birim hücrenin her bir köşesindeki atom, 8 komşu birim hücre arasında paylaşılır. Dolayısıyla köşedeki her bir atomun 1/8'i bir tane birim hücreye aittir. Basit kübik kafesin birim hücresinde 8 köşe olduğuna göre ve her bir köşe de birer atom bulunduğuna göre birim hücredeki atomların toplamı 8x(1/8) =1 dir.

Hacim merkezli kübik kafeste küpün her köşesinde birer atom bulunduğu gibi küpün merkezinde de bir tane atom yerleşir. Bu kafesde de birim hücre kenarlarının uzunluğu eşit ve eksenler arasındaki bütün açılar 90° dir. Demir oda sıcaklığında hacim merkezli kübik yapıya sahiptir. Ayrıca krom, tantalyum ve tunsten de hacim merkezli kübik yapılı metallerdir. Birim hücrenin her bir köşesindeki atom, 8 komşu birim hücre arasında paylaşılır. Dolayısıyla köşedeki her bir atomun 1/8 i bir tane birim hücreye aittir. Birim hücrede 8 köşe olduğuna göre köşe atomlarının toplamı 8x(1/8) =1 dir. Yüzey merkezli kübik kafeste küpün merkezinde de bir tane atom olmak üzere toplam 2 atom vardır.

Yüzey merkezli kübik kafes yapısının birim hücreside kübik geometriye sahiptir. Birim hücrenin her bir köşesinde ve her bir küp yüzeyi merkezinde birer atom yerleşmiştir. Bakır, gümüş, altın ve alüminyum bu yapıya sahip metallerdir. Yüzey merkezli kübik kafeste birim hücrenin her bir köşesindeki atom, 8 komşu birim hücre arasında paylaşılır. Birim hücredeki köşe atomlarının toplamı 8.(1/8) =1 dir. Birim hücrenin yüzey merkezlerindeki atomların yarısı bir birim hücreye,

diğer yarısı ise komşu birim hücreye aittir. Altı tane yüzeydeki birim hücreye ait atom sayısı 6x(1/2) =3 tür. Sonuçta bu kafesin birim hücresinde 1 adet köşelerde ve 3 adet yüzeylerde olmak üzere toplam 4 adet atom vardır (Uzun ve ark., 2003).

Hekzagonal yapıdaki atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzerdir. Hekzagonal kristal sisteminin basit hekzagonal ve hekzagonal sıkı paket olmak üzere iki tipi vardır. Fakat basit hekzagonal kafese sahip metal olmadığı için, hekzagonal sıkı paket kafesinden bahsedilmiştir. Hekzagonal sıkı paket kafesinde alt ve üst düzlem arasında yer alan üç adet atom vardır. Titanyum, magnezyum, çinko, berilyum, kobalt ve zirkonyum bu kafes yapısına sahip metallerdir. İdeal hekzagonal sıkı paket kafesine ait metallerde, c/a oranı 1.633'e (c/a =1.633) eşittir (Uzun ve ark., 2003). Hekzagonal kristal yapı Şekil 1.4a ve sıkı-paketlenmiş hekzagonal kristal yapı Şekil 1.4b'de görülmektedir.

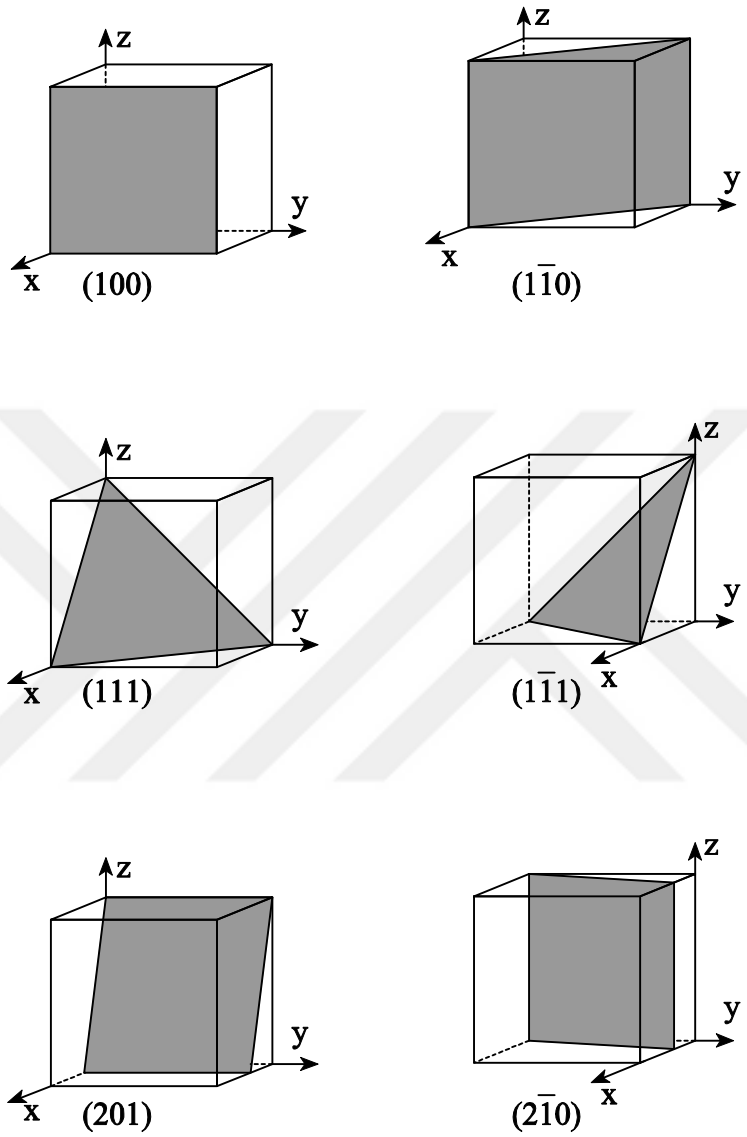


Şekil 1.4. (a) Hekzagonal kristal yapı ve (b) hekzagonal sıkı-paketlenmiş (wurtzite) kristal yapı (Göde, 2007)

1.2.2. Miller İndisleri

Kristal yapılarda düzlemleri ve doğrultuları belirlemek için bir gösterim şekli gerekmektedir. Bu gösterim şeklini Miller keşfetmiş ve bunlara Miller indisi denilmiştir (Kittel, 1996).

Düzleme ait Miller indisleri (hkl) biçiminde parantez ile gösterilir. Doğrultular ise Miller indisleri $[hkl]$ şeklinde köşeli parantez ile gösterilir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur, sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir ve bu oranın tersi alınır. Bulunan sayılar hepsi en küçük tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır. Herhangi bir düzlemin uzaydaki yeri üç nokta ile belirlenir ve bulunan sayılar ortak parantez içerisinde toplanır (Whittaker, 1981). Eğer düzlemle eksende kesişen parçanın değeri negatifse, buna karşılık gelen miller indislerinin de işareti negatiftir. Negatif işareti indisin önünde değil, üstünde bulunmalıdır. Örneğin, h= 2, k= -1, l=0 için, düzlemin miller indisleri $(2\bar{1}0)$ ile gösterilir.



Şekil 1.5 Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerin gösterimi (Hall, 1987).

1.3. Katıların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

1.3.1 X-Işınları

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışını ~ 0.1 - 100 Å aralığında dalga boyuna sahip olan elektromanyetik spektrumda g ışınıyla morötesi ışın arasındaki bölgeyi kapsayan elektromanyetik bir dalgadır. X-ışınlarının oluşması için sürekli ve karakteristik olmak üzere iki spektrum vardır.

Bir atoma yaklaşan elektronun büyük bir ivmeyle fren yapması veya atom çekirdeği alanında ivmeli hareket yaparak elektronların peş peşe çarparak enerjilerini tüketmeleri sürekli spektrumu ortaya çıkarır. Bir elektron sahip olduğu kinetik enerjiden daha büyük bir enerji kaybedemeyeceği için bir X-ışını fotonunun enerjisi, λ dalga boyuna $E = hc/l$ ile bağlıdır. Burada h Planck sabiti ($6.62x10^{-34}$ J.s), c ışık hızı ($3x10^{8}$ m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

Karakteristik X-ışınları, hızlandırma gerilimleri kritik bir değerin üstüne çıktığı zaman hedef metalin cinsine göre belirli dalga uzunluklarına sahiptir. Sürekli spektrum elektronların hedef tarafından yavaşlatılması sonucu oluşur ama karakteristik spektrum hedef materyalin atomlarından oluşur. Bu durumu anlamak için elektronların dolandığı değişik kabuklardan oluşan bir atom düşünmek gerekir. Hedefe gönderilen yeterli kinetik enerjiye sahip elektronların K kabuğundan bir elektron söktümesi ve dış elektronlardan birinin bu alçak enerji seviyesindeki boşluğa düşmesi ile açığa çıkan enerji farkı X-ışınımı halinde yayılır ve atom eski enerji düzeyine geri döner. Bu yolla oluşan X-ışınlarına karakteristik X-ışınları denir (Cullity, 1967).

1.3.2. X-Işınları Kırınımı

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir kristale X-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmekte zorlanır. Bundan

dolayı kristaldeki elektronlar her yönde aynı dalga boyunda ışın yayarlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar. Ayrıca küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışıma yaparlar. Bu ışımalar aralarında girişim yaparak, aynı fazda olmaları durumunda birbirlerini destekler ve farklı fazda olmaları durumunda birbirlerini söndürürler.

Bir kristalde X-ışınları kırınımı Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. Bragg yasasının koşulları sağlanarak üç farklı yöntemle X-ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Sabit kristalden yansıyan ışın ölçülerek büyük tek kristalin yönelimini ve simetrisini belirlemek için kullanılır. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde X-ışınları kristal üzerine gönderilir. Sonra kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer. İkinci yöntemde ise ortasından bir delik açılan film plağı X-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur. Böylece kırınıma uğrayan ışınlar film plağı üzerine düşer. Film plakalarından kristalin yönelmesi, içerisindeki kusurları gibi özellikler Laue desenleri yardımı ile bulunabilir. Çünkü film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu bilinmediği için düzlemler arası uzaklığın gerçek büyüklüğü hesaplanamaz. Bundan dolayı Laue yönteminde birim hücrenin şekli ve sahip olduğu simetri özellikleri belirlenir (Erken, 2015).

Döner kristal yönteminde tek renkli X-ışınları kullanılırken kristal belirlenmiş bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülürken filmin ekseni kristal ekseni ile çakışmalıdır. Kristal ekseni etrafında döndürüldükçe değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Kırınımın gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu yöntemdeki en büyük avantaj ortaya çıkan yansımada kristalin farklı düzlemlere ait yansımalarının birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantajı ise kristal yapıya ait eksenlerden birinin bilinmesi

gereğidir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir örnek üzerinde çalışma yapılıyorsa eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir (Cullity 1967, Göde 2007).

Bu yöntemde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir. Daha sonra silindir şeklindeki bir cam tüpün içerisine konulur. Döner kristal yöntemindeki deney düzeneği kullanılarak, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. İç yüzeyi film kaplanmış silindir, cam tüp ile aynı merkezli olacak şekilde tüpün etrafında yer alır. Yeteri kadar inceltilmiş monokromatik X-ışını bu tüpün dönme eksenine dik olacak şekilde gönderilir. Toz halindeki kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucunda uygun açılarda kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir hassasiyetle tayin edilir (Durlu, 1992).

Kübik $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{1.3}$$

Tetragonal $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \tag{1.4}$$

Ortorombik $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2} \tag{1.5}$$

Rombohedral $$\frac{1}{d^2}=\frac{\left[(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)\right]}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)} \tag{1.6}$$

Hekzagonal $$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \tag{1.7}$$

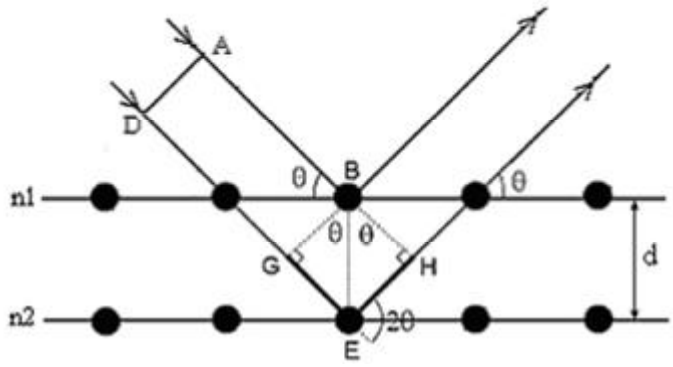
Monoklinik $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}+\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \quad (1.8)$$

Triklinik $$\frac{1}{d^2}=\frac{\begin{bmatrix}\frac{h^2}{a^2\sin^2\alpha}+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\\ \frac{k^2}{b^2\sin^2\beta}+\frac{2hl}{ac}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+\\ \frac{l^2}{c^2\sin^2\gamma}+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)\end{bmatrix}}{(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)} \quad (1.9)$$

Yukarıdaki formüller yardımıyla ince filmi oluşturan bileşiğin kristal sistemi tespit edilebilir (Pecharsky, 2003).

1.3.3. Bragg Yasası

1913 yılında W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg yalnız belli gelme açılarında x-ışınlarının kristalden kırınıma uğradığını açıklamak için Bragg yasasını bulmuşlardır. Bragglar NaCI, ZnS ve elmasın yapılarını belirledikleri çalışma ile 1915 yılında Nobel ödülünü almışlardır. Kırınım olayı Şekil 1.6'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu meydana gelir. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Şekil 1.6'de gösterildiği gibi kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren X-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Yapıcı girişimde A ve D nolu ışınlar arasındaki yol farkı dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır (Göde, 2007).



Şekil 1.6 X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması (Göde, 2007)

$$\text{Yol Farkı} = \overline{GE} + \overline{EH} = d\sin\theta + d\sin\theta \tag{1.10}$$

ile verilir. Buradan

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{1.11}$$

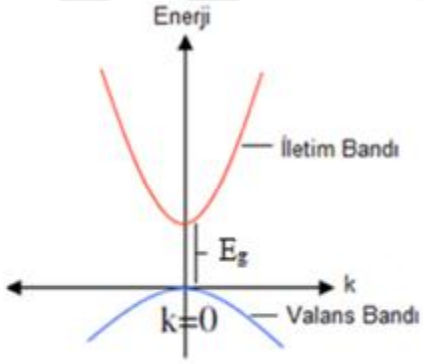
yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda yapıcı bir girişim meydana gelir. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d kristal düzlemleri arası uzaklığı, n bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini, λ ise ışının dalga boyunu göstermektedir.

1.4. Yarıiletkenlerin Özellikleri

Elektrik akımını geçiren elektronik ve iyonik geçişli iki tür iletken olabilir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır. Yarıiletken malzemeler hem elektron hemde iyon iletkenliğine sahiptir. Yarıiletkenlerin çoğunluğu silisyum, germanyum, selenyum, telluryum ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, PbSe, SiC vb, elektron iletkenliğine sahiptir. Isı enerjisi etkisiyle yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının

konsantrasyonu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısısal ve dengeleyici yük taşıyıcıları denir.

Kuantum teorisine göre izole edilmiş atomda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Pauli ilkesine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlenmiş spinlerle elektronlar yerleşebilir. Temel durumda (T=0 K) valans bandı tamammen dolu, iletim bandı tamamen boş olan malzemelere yarıiletken malzeme denir. Yarıiletken malzeme oluşurken atomlar birbirine çok yaklaştığında komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle valans elektronlarının enerji düzeyi banta ayrılır. Valans elektronlarından oluşmuş enerji bandı valans bandı olarak adlandırılır. Atomlardaki valans elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan bant serbest ya da iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve valans bantlarının arasında yasak bant bulunmaktadır. Yasak bantgenişliği yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Yarıiletkenin bant yapısı Şekil 1.7'de gösterilmektedir.

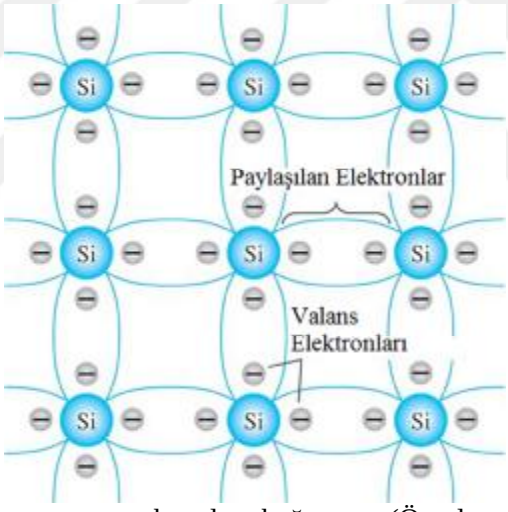


Şekil 1.7 Yarıiletkenin bant yapısının şematik gösterimi (Özaslan, 2016)

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bunun sebebi kristaldeki atomların ısısal titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesine bağlıdır. Yarıiletkenlerin çoğunda sıcaklık arttıkça yasak bant genişliği küçülmektedir (Caferov, 1998).

1.4.1. Saf Yarıiletkenler

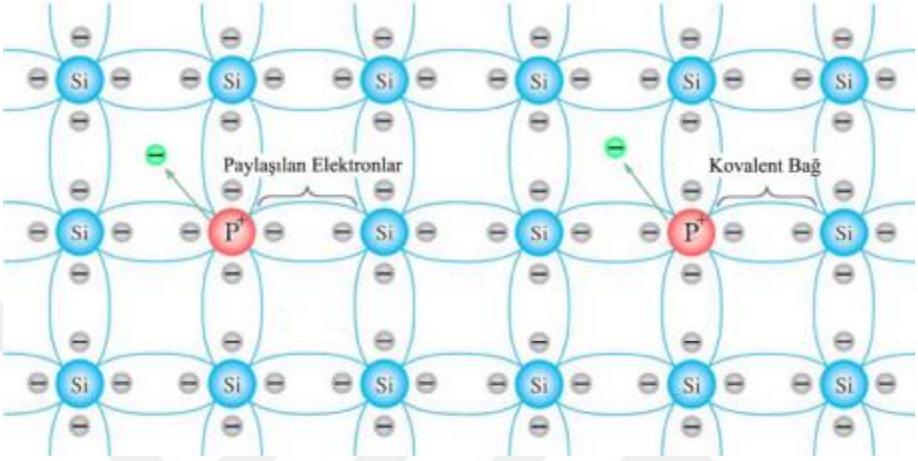
Saf iletkenler içinde safsızlık maddesi bulunmayan katılardır. Katkısız yarıiletkenler örnek olarak silisyum atomu varilebilir. Silisyum atomu peryodik cetvelin dördüncü grubunda bulunur. Ayrıca elektron kabuklarındaki dağılımı şöyledir: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ dir. Silisyum atomunun dış kabuğunda dört ($3s^2 3p^2$) elektron yerleşmektedir. Her silisyum iyonu dört valans elektronuna sahiptir. Saf yarıiletkenler, valans bağlarının kopması nedeniyle eşit sayılı serbest elektronlar ve delikler oluşması ile tanımlanır. Saf yarıiletkenlerde yasak bant genişliği ana atomlar arası bağların kopma enerjisinin ya da elektron deşik çiftlerin aktivasyon enerjisini karakterize eder. Şekil 1.8'da saf silisyum maddesinde komşu atomlar ve son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek birlikte kullanırlar.



Şekil 1.8 Saf silisyum atomunun kovalent bağ yapısı (Özaslan, 2016)

Mutlak sıfırda saf yarıiletkende serbest yük taşıyıcıları bulunmaktadır. Yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur. Ayrıca iletim bandında serbest elektronlar bulunmaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağların sayısı artar. Bu nedenle serbest elektronların ve deliklerin konsantrasyonu artar (Caferov, 1998).

1.4.2. Katkılı Yarıiletkenler



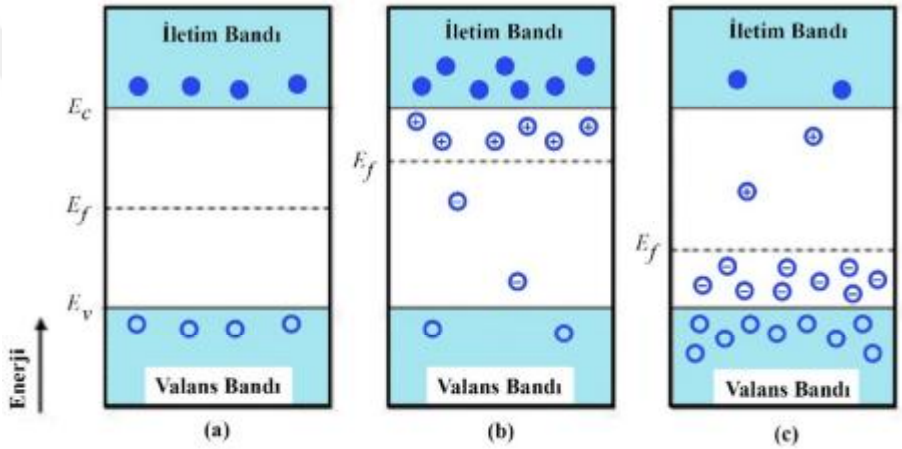
Şekil 1.9 Silisyum atomuna fosfor katkılanmasının temsili olarak gösterimi (Özaslan, 2016)

İçine belirli bir oranda safsızlık maddesi karıştırılan yarıiletkene katkılı yarıiletken denir. Silisyum yarıiletkeninde katkılı iletkenliğin meydana gelme mekanizmasını göz önüne alalım. Silisyum örgüsünün bir düğümüne beşinci grup atomu fosforun yerleştiğini varsayalım. Elektronun fosfor atomunun kabuklarında dağılımı ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) şeklindedir ve dış (valans) kabuğunda beş elektron ($3s^2 3p^3$) durumunda yerleşmektedir. Fosforun beşinci elektronunu vermesinden dolayı iletim bandında elektron artışından söz etmek mümkün iken valans bandında ise hol artışından söz etmek mümkün değildir. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron fosfor atomunun etrafında bulunmaktadır (Şekil1.9). Yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron fosforun etkisinden ayrılabilir. Daha sonra kristalde serbest hareket edebilir.

Fosforun iyonlaşma süreci nedeni ile fosfor atomu pozitif yüklü iyona çevrilir. Yarıiletkende elektron veren katkı atomuna verici veya donör denir. İletkenliği donör katkısıyla karakterize edilen yarıiletkene elektron veya n-tipi

yarıiletken denir. n-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar ve azınlık yük taşıyıcıları deliklerdir.

Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına alıcı veya akseptör denir. İletkenliği akseptör tipli katkıyla belirlenen yarıiletken delik veya p-tipi yarıiletken olarak tanımlanır. p-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları deliklerdir ve azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır (Caferov, 1998). Şekil 1.10'da n ve p tipi yarıiletkenlerin enerji seviyeleri gösterilmektedir.



Şekil 1.10. (a) Saf, (b) n tipi, ve (c) p tipi yarıiletkenlerin enerji seviyeleri (Özkan, 2007)

Yarıiletken teknolojisinde çok önemli olan bu katkılama işlemi entegre devre elemanlarının büyük ve önemli bir kısmının üretilmesinde kullanılmaktadır (Zor,1991).

1.5. İnce Filmler

İnce filmler günümüzde katı hal fiziği alanında en çok araştırılan konular arasında yer almaktadır. İnce film teknolojisinde yarıiletkenlerin kullanılmaya başlanmasıyla ince filmlerin çalışma alanları artmış, farklı çeşitleri çok sayıda elektronik düzeneğin temel oluşumunda kullanılmıştır.

Elektronik yarıiletken cihazlar ve optik kaplamalar ince film yapılardan elde edilen temel uygulamalardır. Günlük hayatımızda neredeyse her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar arasında önemli bir yer tutan ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal analizlerinin yapılması bilimsel açıdan çok önemlidir. Günümüzde yarıiletken ince film malzemelerinin fotodiyot, transitör, laser, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik ulaşım sistemleri, manyetik film, mikro elektronik aygıt, girişim filtresi ve askeri savunma teknikleri gibi birçok alanda uygulamaları vardır.

1.6. İnce Film Büyütme Metotları

İnce film üretme teknikleri Buhar fazda büyütme, Sıvı fazda büyütme ve Katı fazda büyütme olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşmektedir.

1.6.1. Buhar Fazda Büyütme

İnce film büyütme işlemi için uygulanan metotları büyüme sürecinin doğasına dayanan iki gruba ayırabiliriz. Büyütme teknikleri genel olarak fiziksel buhar büyütme (PVD) ve kimyasal buhar büyütme (CVD) olarak adlandırılır. Fiziksel büyütme işlemi yoğunlaştırma ile olurken kimyasal büyütme işlemi kimyasal reaksiyonlarla olur. Yani PVD yönteminde, doğrudan buharlaştırılan malzeme, belirlenen yüzeyler üzerine yoğunlaştırılmaktadır. CVD yönteminde ise, atom veya moleküllerin kimyasal yollarla ayrıştırılarak, alttaş yüzeyinde kimyasal reaksiyon ürünleri oluşturulmaktadır

Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Bu metot, metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Fiziksel tekniklerin altında, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma sayılabilir. Fiziksel buhar büyütme (PVD) düşük basınçta plazma ortamının ya da sıvı kaynaklı buharlaştırma metalini içeren atomik büyütme

işlemidir. Genel olarak PVD işlemi birkaç nanometre ile binlerce nanometre kalınlıkta filmler üretmek için kullanılır. Bununla birlikte multi tabaka kaplamalar, komposit depozisyonlar çokalın büyütmeler meydana getirmek için kullanılabilmektedir. PVD işlemlerinin temel kategorilerini; Buharlaştırma ve Sıçratma şeklinde iki grupta sınıflandırabiliriz. Buharlaştırma kategorisi kendi arasında rezistans, endüktif, ark, elektron bombardımanı ve laser olarak gruplandırılırken; sıçratma kategorisi manyetik, diyot, triyot ve iyon demeti olarak gruplandırılır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde kimyasal maddelerin aynı anda buharlaşarak taşıyıcı gazların yardımı ile kimyasallara taşınıp, eş zamanlı olarak hidrojen gazıyla tepkimesinin alttaban çevresinde gerçekleşmesi sağlanır. Bu yöntemde taşıyıcı gaz olarak daha çok hidrojen, azot, argon ve helyum gazları kullanılmaktadır (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

1.6.2. Sıvı Fazda Büyütme

Sıvı fazda büyütme metotları kendi arasında dört gruba ayrılmaktadır. Sılar yöntemi, ince film oluşturmakta geliştirilmiş olan en sonuncu çözüm yöntemidir. Pahalı olmayan, kolay ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli çözeltideki iyonların adsorpsiyonuna ve reaksiyonuna dayanmaktadır (Ravichandran ve ark., 2015a; Bayansal ve ark., 2015). Bu yöntemde birçok bileşik malzeme ince film formunda elde edilir.

Kimyasal depolama yöntemleri çözeltideki filmi oluşturacak iyonların tepkimesinin yavaşlatılması temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde temizlenen cam alt tabanlar, hazırlanan çözelti içerisine, belirlenen süre kadar daldırılarak cam yüzeyinde ince filmler oluşturması sağlanır. Bu yöntem de pahalı olmayan ve kolay bir yöntemdir. Kimyasal depolama yönteminde film kalitesi ve kalınlığına etki eden bazı parametreler bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık ve reaksiyon zamanı, çözeltinin pH değeri, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve

konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi ile kurutma ve atmosferidir (Demir, 2010).

Sol-Jel yönteminde süreç sistemin sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapması şeklinde gerçekleşir. Sol-jel yönteminde ince filmler bir alttaban üzerine, solün döndürme, püskürtme veya daldırma ile kaplama yöntemlerinden biri ile kaplanmasıyla üretilir. Bu yöntemde maliyet oldukça yüksek ve işlem sırasında malzeme kaybı oldukça fazladır. Bununla birlikte kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir. Ayrıca filmlerde karbon çözeltisi kalma ihtimali yüksektir (Hasançebi, 2006).

Eletrokimyasal yöntemde ise çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin metalik olan veya olmayan tabanlar üstünde birikmesiyle meydana gelir. Bu yöntem kendi arasında potansiyel kontrollü ve akım kontrollü olarak ikiye ayrılır.

1.6.3. Katı Fazda Büyütme

Katı fazda büyütme metodu mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olarak ikiye ayrılır.

Mekanik aşındırma yönteminde pek çok plastik deformasyonun sonucunda iri tanelerin yapısal dekompozisyonuyla nano yapılı malzemeler elde edilmektedir. Bu yöntemde yüksek enerjili değirmenlerde bulunan toz partiküllerin yinelenen birleşme, kırılma ve yeniden birleşmesi işlemleri gerçekleşir. Böylece saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışım alaşım sistemlerinde nano kristalli ince film yapılar elde edilmiş olur.

Devitrifikasyon yöntemi eriyik malzeme komposizyonunun hızlı katılaştırması ile amorf fazın elde edilmesi temeline dayanır. Elde edilen amorf alaşımlarda kontrollü kristalizasyon ile nano yapılı malzemeler sentezlenmiş olur.

1.7. Yarıiletkenlerde Optik Özellikler

Yarıiletken üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde malzeme elektrik yükleriyle etkileşerek enerji kaybına uğrar ve böylece soğurma olayı gerçekleşir. *t* kalınlığındaki bir yarıiletkende soğurma,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \tag{1.12}$$

bağıntısı ile bulunabilir. Burada I_0, yarıiletken malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddeti, I yarıiletkenden geçen dalganın şiddeti, t yarıiletkenin kalınlığı ve α soğurma katsayısıdır. Eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır ve düzenlenirse,

$$A = ln(I_0/I) \tag{1.13}$$

$$\alpha = 2.303A/t \tag{1.14}$$

eşitlikleri elde edilir. Burada A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α, elektromanyetik dalganın dalga boyuna, yarıiletkenin yoğunluğuna ve enerji bant aralığına bağlı olarak değişir. Yansıma için,

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{1.15}$$

eşitliği kullanılır. Yarıiletken filmde toplam geçirgenliği bulmak için Şekil 1.11'de gösterildiği gibi iki bölge alınabilir ve film içerisine giren ışık miktarı I,

$$I = (1 - R) I_0 \tag{1.16}$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise

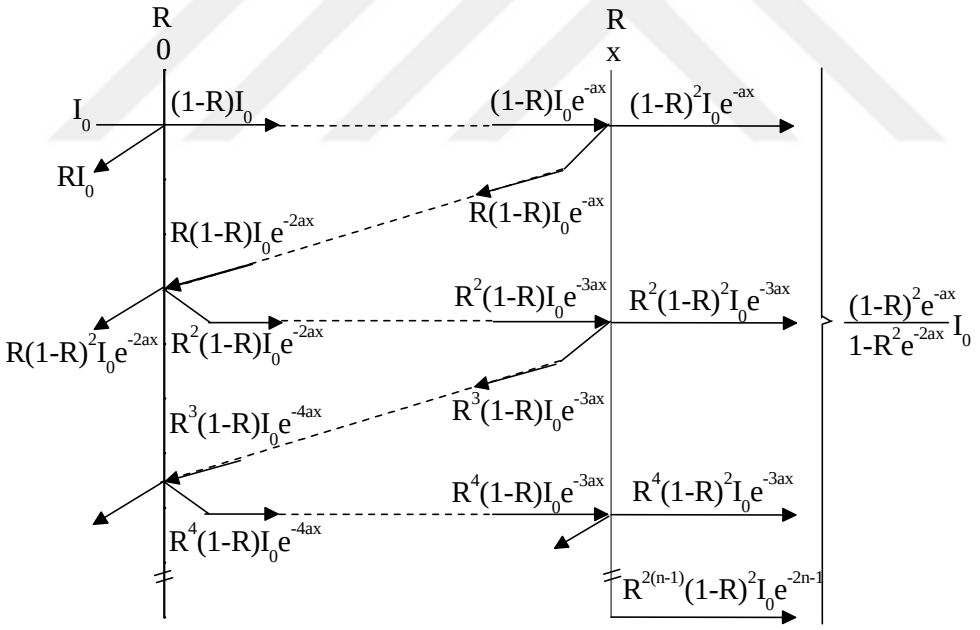
$$I = I_0(1- R)e^{-ax} \tag{1.17}$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı ise

$$I = R(1- R)I_0e^{-ax} \tag{1.18}$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar Şekil 1.11'de görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir

$$I = R^{2n}(1- R)^2 I_0e^{-(2n+1)ax} \tag{1.19}$$



Şekil 1.11. Yarıiletken ince filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Gümüş, 1998)

(1.19) terimi kadar arttığı görülmektedir. Bu katkılar göz önüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliği,

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \left(\sum_n R^{2n} e^{-2n\alpha x} \right) \tag{1.20}$$

geometrik serisi ile hesaplanır. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{1.50}$$

şeklinde tanımlanır. İç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{1.21}$$

şekline indirgenir.

$$\textit{Optik yoğunluk}=O.Y. = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \tag{1.22}$$

şeklinde tanımlanır. T cinsinden yazılırsa

$$T=10^{(-O.Y.)} \tag{1.23}$$

ve (1.21) eşitliğinde içler dışlar çarpımı yapılırsa

$$TR^2 e^{-2\alpha x} + (1-R)^2 e^{-\alpha x} - T = 0 \tag{1.24}$$

denklemi elde edilir. Burada $e^{-\alpha x} = y$ tanımı yapılırsa $e^{-2\alpha x} = y^2$ olur ve (1.24) eşitliği

$$TR^2 y^2 + (1-R)^2 y - T = 0 \tag{1.25}$$

ikinci dereceden denklem şeklinde yazılır. Bu denklemin çözümü ($e^{-\alpha x}$ değeri en küçük sıfır olabileceğinden eksi kök atılır)

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \tag{1.26}$$

α ise,

$$\alpha = -\frac{1}{x}\ln\left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \tag{1.27}$$

şeklinde elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. (1.27) denklemi ile soğurma katsayısı hesaplanır. Ayrıca optik karakterizasyonda bulunabilir.

1.7.1. Temel Soğurma

Temel absorpsiyon olayında yarıiletken üzerine gelen fotonlar valans bandındaki elektronlar tarafından absorplanır ve bu elektronlar sökülerek iletim

bandına geçerler (Şekil 1.10). Bu olay en önemli absorpsiyon olayı olması nedeniyle "temel absorpsiyon" olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve yarıiletkenin enerji aralığında belirlenmesinde kullanılır (Omar, 1975).

Temel absorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için absorbe edilen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da bu değerden daha büyük olmalıdır. Bu durumda gelen fotonun frekansı u,

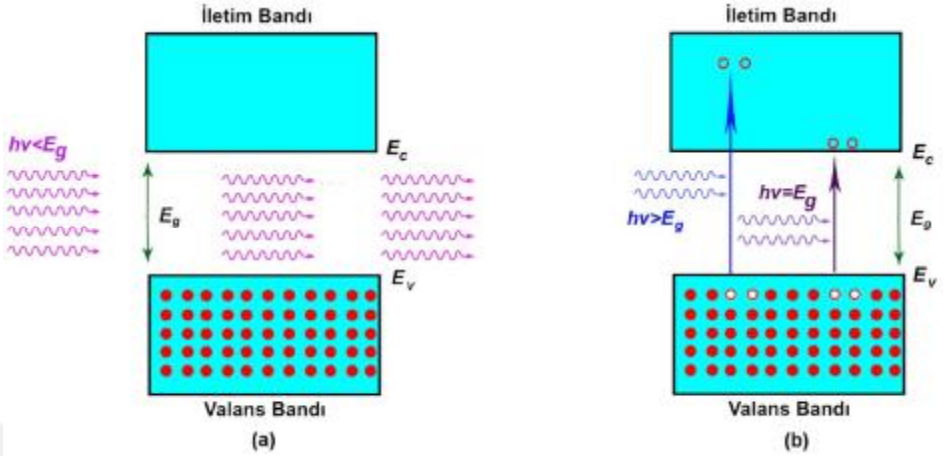
$$u \geq E_g / h \tag{1.28}$$

şeklinde yazmak mümkündür. Gelen fotonun dalga boyu λ_g

$$l_g \leq hc / E_g \tag{1.29}$$

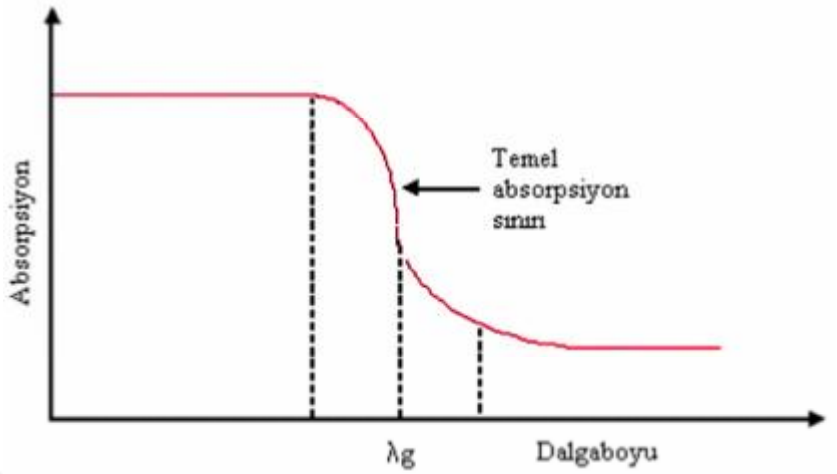
olur. Burada, h Planck sabitini, c ışık hızını, E_g ise yarıiletkenin yasak enerji aralığını göstermektedir.

λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyudur. Gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin E_g yasak enerji aralığına eşitse veya daha büyükse soğurma olayı gerçekleşir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12.(a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar materyalden geçer, (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar soğrulur (Özaslan, 2016)

Şekil1.13'de yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumunda temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılan l_g dalga boyu değerine yakın dalga boylarından başlayarak sürekli olarak artar. Bunun nedeni materyalin bu sınır dalga boyu değerine kadar iyi bir soğurucu olmasından dolayıdır. l_g'den sonra yarıiletkendeki soğurma değeri temel soğurma sınırından sonra daha küçük dalga boylarında bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal l_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu , l_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi bölen sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır

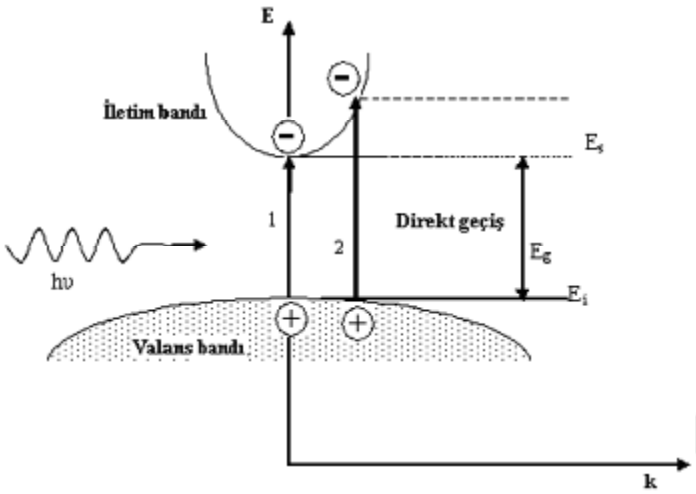


Şekil 1.13. Yarıiletkende temel soğurma spektrumu (Altındemir, 2016)

Bir yarıiletkenin temel soğurma sınırında doğrudan ve dolaylı geçişler olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Bu geçişlerde kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler. Ayrıca bant uzantıları arasında da geçişler olabilir.

1.7.1.1. Doğrudan Bant Geçişi

Bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Doğrudan bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin enerji aralığına eşit ise Şekil1.14'de 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Şekil1.14'de 2 geçişi olarak görülür.



Şekil 1.14. Doğrudan bant geçişi; gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ise 1, büyük ise 2 geçişi olarak görülür (Göde, 2007)

Enerjinin korunumu,

$$E_{son} = h\vartheta - E_{ilk} \tag{1.30}$$

olarak ifade edilir (Nag, 1980). İlk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{1.31}$$

boşluklar için,

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b^*} \tag{1.32}$$

ile verilir. m_e^* elektronun etkin kütlesini m_b^* ise holün etkin kütlesini göstermektedir. E_{son} ve E_{ilk} değerleri denklem (1.30) de yerine yazıldığında,

$$hv - E_g = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}\right) \quad (1.33)$$

bağıntısı elde edilir. Soğurma katsayısı gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(h\vartheta) = A^*\left(h\vartheta - E_g\right)^n \quad (1.34)$$

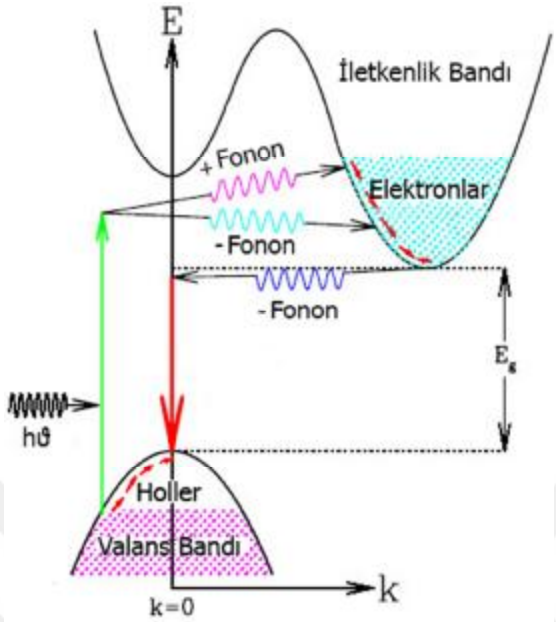
eşitliğiyle bağlıdır. Burada n_0 kırılma indisidir. n izinli doğrudan bant geçişleri için 1/2 ve yasaklı doğrudan bant geçişleri için 3/2 değerini alan sabittir (Subramanyam ve ark, 1999). A^* izinli doğrudan bant geçişleri için aşağıda verilen (1.35a) ve yasaklı doğrudan bant geçişleri (1.36b) bağıntısı ile tanımlanan sabittir (Güneri, 2009).

$$A^* \approx \frac{q^2\left(2\frac{m_b^* m_e^*}{m_b^* + m_e^*}\right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (1.35a)$$

$$A^* \approx \frac{4}{3}\frac{q^2\left(2\frac{m_b^* m_e^*}{m_b^* + m_e^*}\right)^{5/2}}{n_0 c h^2 m_e^* m_b^*}\left(h\nu\right)^{-1} \quad (1.36b)$$

1.7.1.2. Dolaylı Bant Geçişi

Böyle yarıiletkenlerde değerlik bandı kenarı ile iletim bandı kenarı aynı kristal momentumunda veya dalga vektöründe olmaz. Dolaylı bantlar arasında geçişlere indirekt bant geçişi denir. İndirekt (dolaylı) bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun salınımı veya soğurulması gereklidir (Şekil.15).



Şekil 1.15. Dolaylı bant geçişlerinde momentumun korunumu için bir fonon salınması ve soğurulmasının şematik gösterimi (Özaslan, 2016)

Şekil 1.15'de gösterilen fonon salınması ile gerçekleşen geçişler için E_p fononun enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu,

$$h\nu = E_{son} - E_{ilk} + E_p = E_g + E_p \qquad (h\nu > E_g + E_p) \tag{1.37}$$

şeklinde yazılır. Fonon soğurularak gerçekleşen geçişler için enerjinin korunumu,

$$h\nu = E_{son} - E_{ilk} - E_p = E_g - E_p \qquad (h\nu > E_g - E_p) \tag{1.38}$$

ile verilir. Dolaylı bant geçişlerinde valans bandının tüm doldurulmuş durumları iletkenlik bandının tüm boş durumları ile bağlantılı olabilir. E_{ilk} enerjisindeki ilk durum yoğunluğu,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_b^*)^{3/2}(E_i)^{1/2} \quad (1.39)$$

E_{son} enerjisindeki son durum yoğunluğu,

$$N(E_s) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{3/2}\left(h\vartheta - E_g \mp E_p + E_i\right)^{1/2} \quad (1.40)$$

bağıntıları ile verilir. Soğurma katsayısı (1.39) bağıntısı ile tanımlanan ilk durumların yoğunluğunun çarpımıyla orantılıdır. (1.40) bağıntısı ile tanımlanan son durum yoğunluğu $h\nu \pm E_g$ tarafından ayrılan durumların tüm olası durumları ile birleşmiştir. Soğurma katsayısı α fononlarla etkileşme olasılığı ile doğru orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiği,

$$N_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.41)$$

denklemi ile verilir. Bu durumda soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A(N_p)\int (E_i)^{1/2}\left(h\nu - E_g \mp E_p + E_i\right)^{1/2} dE_i \quad (1.42)$$

ile verilir. (1.41) eşitliği, (1.42) ifadesinde yerine yazılır. Ayrıca integrali alınırsa en genel halde; fonon soğurulmasıyla gerçekleşen dolaylı bant geçişleri için soğurma katsayısı ($h\nu > E_g - E_p$);

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) + 1} \tag{1.43}$$

şeklindedir. Burada fonon salınması ile gerçekleşen geçişler için soğurma katsayısı ($h\nu > E_g + E_p$);

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \tag{1.44}$$

şeklinde tanımlanır. Hem fonon salınması hem de fonon soğurulması olduğu durumlarda soğurma katsayısı (1.43) ve (1.44) bağıntılarının toplamı olarak ifade edilir.

$$\alpha(h\nu) \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 + \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \tag{1.45}$$

Burada *n* izinli dolaylı bant geçişleri için 2 değerini alır. Yasaklı dolaylı bant geçişleri için 3 değerini alan sabittir (Pankove, 1971, Erken, 2015).

1.8.Yarıiletkenlerde Yük Taşıyıcıların İstatistiği

Elektronlar ve deşikler yarıiletkende Fermi istatistiğine göre dağılım gösterir. Fermi istatistiği Pauli ilkesine dayanır. Ayrıca bir enerji seviyesinin dolu olmasını bir olasılık faktörü ile ifade eder. Bu olasılık faktörüne Fermi Faktörü de denir. Bu faktör, dolu olma olasığı söz konusu olan seviyenin enerjisini, belirli bir

referans enerjiye göre tanımlayan terimi içerir. Referans enerji aslında var olmayan, iletkenlik ve valans bandlarındaki taşıyıcı sayısına göre yasak enerji bölgesinde konum alan, hayali bir seviye olup "Fermi Enerji Seviyesi" olarak ifade edilir. Buna bağlı olarak herhangi bir E enerji seviyesinin dolu olma olasılığını tanımlayan Fermi Faktörü aşağıdaki;

$$f(E,T)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_BT)}+1} \tag{1.46}$$

bağıntı ile verilir. Burada; E_F, Fermi enerji seviyesi k_B ise Boltzmann sabitidir. T mutlak sıcaklıktır. $E_F > E$ ise $f(E)\rightarrow 0$, $E_F < E$ ise $f(E)\rightarrow 1$ ve $f(E) = E$ ise $f(E)=1/2$ olur. Fermi enerjisinden yukarıya çıkıldıkça dolu olma olasığı azalır ve aşağı inildikçe çoğalır. Bunun sonucunda bir yarıiletkende boş konumlar iletkenlik bandında dolu konumlar ise valans bandında çoğunluktadır. f (E) hiçbir zaman (0) ve (1) değerlerini alamaz. O nedenle bandının tam boş, valans bandının tam dolu olması söz konusu değildir. İletkenlik bandındaki elektronların sayısı

$$n = N_c.\frac{1}{1+exp\frac{E_f-E_c}{k_BT}} \tag{1.47}$$

bulunur. Oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda $(E_f - E_c) \gg k_BT$ olacağından (1.47) denklemini

$$n = N_c.\exp(-\frac{E_f-E_c}{k_BT}) \tag{1.48}$$

olarak yazmak mümkündür. Valans bandının enerji seviyesi E_v ve enerji durum sayısı N_v ise valans bandındaki deşikler için de benzer bir ifade bulunur.

$$p = N_v . \exp(\frac{E_f - E_v}{k_B T}) \quad (1.49)$$

E_f, n arttıkça iletkenlik bandına, p arttıkça valans bandına yaklaşmaktadır. Yani saf yarıiletkende n=p olduğundan E_f, yasak enerji bölgesinin tam ortasındadır. N tipinde n>p olduğundan iletkenlik bandına, p tipinde ise p>n olduğundan valans bandına yakındır.

1.9. Yariletkenlerle İlgili Denklemler

İletkenlik bantındaki enerji durumları sayısı N_c

$$N_c = \frac{2\,(2\pi m^* k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (1.50)$$

ifadesi ile verilir. Burada m^* elektronun etkin kütlesi, h planck sabitidir. Valans bandındaki enerji durumları sayısı (1.50) eşitliğinden hesaplanabilir. Ancak deşikler için m^* değerinin elektronlarınkinden biraz farklı olması nedeniyle N_v, N_c ye eşit çıkmaz. Ayrıca aradaki fark ihmal edilecek kadar küçük olduğundan birçok uygulamada N_v yerine N_c değeri alınabilir. 1.48 ve 1.49 denklemlerini kullanarak n.p çarpımı teşkil edilecek olursa

$$np = N_c N_v \, exp \, \frac{E_c - E_v}{k_B T} \quad (1.51)$$

bulunur.

1.10. Yariletkenlerde İletkenlik, Özdirenç ve Hareketlilik

Bir elektrik alan altında bulunan yarıiletkenden geçen elektron ve deşik sürüklenme akım yoğunlukları

$$J_n = e.n.V_n \quad (1.52)$$

$$J_p = e.p.V_p \quad (1.53)$$

olarak verilir. Burada e elektron yükü V_n ve V_p sırası ile elektron ve deşik sürüklenme hızıdır. Yarıiletkenden geçen toplam akım yoğunluğu,

$$J = e(nV_n + pV_p) \quad (1.54)$$

şeklinde yazılabilir. Birim elektrik alan başına akım yoğunluğu iletkenliği

$$\sigma = \frac{J}{E} = e\left(n\frac{V_n}{E} + p\frac{V_p}{E}\right) \quad (1.55)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. V_n/E ve V_p/E terimleri birim alan başına sürüklenme hızını gösterir. Elektron ve deşik hareketliliğini sırasıyla μ_n ve μ_p olarak tanımlar. Bu durumda 1.55 eşitliği

$$\sigma = e\,(n\,\mu_n + p\,\mu_p) \quad (1.56)$$

şeklinde yazılabilir. İletkenliğin tersi olarak tarif edilen özdirenç ise

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e\,(n\,\mu_n + p\,\mu_p)} \quad (1.57)$$

eşitliği ile ifade edilir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) uygulamaları için platin olmadan, düşük maliyetli bakır sülfür zıt elektrodu geliştirmek için çaba sarf edilmiştir. CuS ince filmi düşük sıcaklıkta ve çözücü işlem yöntemi kullanılarak bir iletken ve yalıtkan alttaban üzerinde başarılı olarak oluşturuldu. Sentezlenen CuS filmi DSSC de bir zıt elektrod olarak kullanıldı. Bu zıt elektrot iyi elektrokatalik özellikler gösterdi ve DSSCs'de kullanıldığında % 5.03'te bir ışık çevirim verimliliği gösterdi. Bu platin kullanılarak yapılan zıt elektrot araçlarıyla da karşılaştırılabilir. Mükemmel elektrokatalik özelliklerde sentezlenen CuS ince filmi boya duyarlı güneş pilleri için bir alternatif olarak kullanılabilir (Supriya A.Patil ve ark., 2017).

Çiçek benzeri nano yaprak yapılı CuS/FTO zıt elektrot, Cu_2O'ın elektrokaplanmasını takiben sulfirizasyon uygulanarak üretilmiştir. Bu elektrokimyasal yöntem CuS/FTO zıt elektrodun morfolojisi üzerinde daha iyi kontrole sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca FTO'nun uygulaması Cu alt tabanının polisülfit elektrolitindeki sürekli korizyonlardan uzaklaştırabilmiştir. Elektrokaplamanın optimasyonuna rağmen CuS/FTO, Pt (PCE = % 1.90) ve Cu_2S/Cu (PCE= % 3.76) zıt elektrot, direk olarak bakırın çoklu sülfit elektrolitine batırılmasıyla hazırlanan çok daha yüksek mükemmel ışıksal performans elde edilmiştir. Bundan dolayı, Cu_2O'in elektro kaplamasını takiben sülfirizasyonuyla oluşturulan CuS/FTO zıt elektrot elde edilmiştir (Fanxing Xi ve ark., 2015).

Farklı büyütme zamanlarında kimyasal depolama yöntemiyle Flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam alt tabanlar üzerine nanokristal yapılı olarak hazırlanan CuS ince filmi QDSSCs güneş hücreleri için zıt elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal büyütme zamanıyla CuS zıt elektrodun morfolojisi iyi bir şekilde oluşturulmuştur. Burada, CuS ince filminden 2 saat içinde zıt elektrot elde edilmiş ve TiO2/CdSe/ZnS elektrokimyasal ve fotovoltaik performans göstermiştir. Ayrıca Au zıt elektrot aynı koşullarda sadece %2.19 verimlilik

gösterirken bu yöntemde %4.29 verimlilik gözlenmiştir. Elektrokimyasal özdirenç spektoskopi ve Tafel polarmanın, iki saat çöktürmeli CuS filminde redoks çiftlerinin polysufid elektrolit çözeltisinde büyüleyici elektrokatalitik özelliğe sahip olduğu görünmüştür. Dahası, yaklaşık 45 saat güneş aydıntlatması altında uygulanan kararlılık (sağlamlılık) testi sonucunda CuS filminin uzun zamanlı sağlamlılığı % 12 azalırken Au bazlı hücre %9.6 azalmıştır (Hee-Je Kim ve ark., 2017).

Bir CuS ince filmi, FTO alt tabanlar üzerinde 400 ^{o}C'de kükürt tozu kullanılarak elektro depolama yöntemiyle elde edilmiştir. CuS ince filmin yapısı ve yüzey morfolojisi, elektron mikroskobu taraması ve X-ışını kırınımı ile incelenmiştir. CuS ince filminin yüzey morfolojisinde çapı 70 nm ve kurtçuk benzeri tanecikler gözlenmiştir. Kristal yapısının hekzagonal olduğu bulunmuştur. CuS ince filmin enerji bant aralığı, soğurma değerleri kullanılarak 1.5 eV olarak hesaplanmıştır. CuS ince filminin ışınsal elektrokimyasal tepkisi, negatif ve pozitif potansiyellerin aralıklı ışıklandırılması altında analiz edilmiştir. Negatif potansiyelde ışınsal elektrokimyasal tepki görülürken pozitif potansiyelde görülmemiştir. Bu da p-tipi yarıiletkenliği doğrulamıştır. Püskürtme yöntemiyle elde edilen bir ZnS ince filmini karakterize etmek için alan taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve UV/vis spektrofotometre kullanılmıştır. Yüzey morfolojisinin düzgün ve tanecik boyutunun yaklaşık 50-150 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, hekzagonal kristal yapılıdır ve enerji bant aralığı 3.72 eV 'dur. PN bağlantısını elde etmek için ışınsal elektrokimyasal tepkisini arttırmak amacı ile ZnS (n-tipi yarıiletken) ince filmi CuS üzerinde oluşturulmuştur (p-tipi yarıiletken). Elementel birleşimin lineer taraması FTO, CuS ve ZnS katmanlarının varlığını doğrulamıştır. Işınsal elektrokimyasal karakterizasyon, negatif potansiyelde CuS ince filminden daha fazla ışık tepkisi göstermiştir, ama pozitif potansiyelde hiç ışık tepkisi göstermemiştir. CuS ve ZnS'nin etkileşiminde PN

bağlantısının sentezi sonuçlar doğrultusunda elde edilmiştir (G.Heidari ve ark., 2017).

Şu ana kadar ilk kez, CuS/NiS elektrodlar kimyasal depolama yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu makalede, QDSSCs'nin performansını arttırmak için CuS filmi üzerinde kullanılan NiS tabakasının etkisi açıklanmıştır. Güneş ışığı altında, CuS/NiS bileşiği yüksek kısa devreli akım yoğunluğu, açık devre voltajı ve % 4.19 enerji korunumu etkisi (PCE) sergilemiştir. Birlikte karakterizasyon, dönüşsel voltametri ve tafel polarizasyon counter elektrode performansının verimliliğinin nedenlerini araştırmak için elde edilmiştir (Hee-Je Kim ve ark., 2016).

Nano yapılı CuS ince filmler, NH_2 tek katmanlı yüzey üzerinde kimyasal depolama yöntemi ile oluşturulmuştur. NH_2 ile oluşan CuS ince filmleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve UV-vis spektrofotometre kullanılarak sistemli bir şekilde araştırılmıştır. CuS ince filmlerin X-ışını kırınımı analizleri filmlerin nano parçacıklı hekzagonal kristal yapıda oluştuğunu göstermiştir. Aynı zamanada CuS ince filmin yüksek elektriksel iletkenliği ile p-tipi yarı iletken olduğu açığa çıkmıştır. NH_2 ile sonlanan yüzeylerde, iyon-iyon büyümesinin kombinasyonu ve küme-küme birikim gözlenmiştir. OH ve CH_3 ile sonlanan yüzeylerde, yüzeydeki baskın büyüme mekanizması küme-küme birikim şeklinde olmuştur. Bu prensibe dayanarak, farklı özellik boyutları ile desenlendirilmiş CuS mikrodizilimler NH_2 – CH_3 ile desenlendirilmiş SAMs yüzeyinin NH_2 bölgesinde başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Yongjuan Lu ve ark., 2011).

CuS nano yapılı ince filmlerin kimyasal yapısı, $Cu(CH_3COO)_2$, $SC(NH_2)_2$ ve $N(CH_2CH_2OH)$ uygun derişim ve oranlardaki sulu çözeltileri kullanılarak bulunmuştur. Filmler, yapısal olarak X-ışını kırınım yöntemi (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve optik analiz UV/vis spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Optik çalışmalar, nano kristallerin filmlerin enerji bant aralığında büyük bir değişim oluşturduğunu göstermiştir. XRD ve FE-

SEM analizlerinden CuS nano kristallerin genişlikleri 10-15 nm olarak bulunmuştur. Mekanik özellikler üzerinde yapılan bir çalışmada, alt taban ile filmlerin yüksek yapışkanlık ve iyi mekanik sabitlik gösterdikleri gözlenmiştir. CuS ince filmlerin mekanik özellikler üzerine bu çeşit bir çalışma ilk defa burada rapor edilmiştir. Aynı zamanda p-tipi iletkenlik gösteren filmler için akım-voltaj ölçümleri de yapılmıştır (Nillohit Mukherjee., 2010).

Yüksek dirençli elektrot materyallere, son zamanlarda ilgi artmıştır. Bu nedenle esnek süper kapasitörlerin geliştirilmesi için kritik bir rol oynamıştır. Bu noktada, 4 A g^{-1} akım yoğunluğunda 249 F g^{-1} düzgün özel bir kapasitansa ve kayda değer 5000 şarj döngüsünden sonra % 95 döngü sabitliği olan CuS üç boyutlu grafik elde edilmiştir. Dahası, bir esnek katıhal kapasitörü, bağ içermeyen elektrot materyalleri ile toplanmış ve 450 W kg^{-1} güç yoğunluğunda 5 W h kg^{-1} değerinde bir enerji yoğunluğu sergilemiştir. CuS in kendine özgü düzenli yapısı, aktif materyal ile elektrolit arasında temas alanı sağlayabileceği düşünülmüştür. Üç boyutlu grafiğin yüksek iletkenlik özelliği, tüm direnci azaltılabilir ve elektrot materyallerin performans oranlarını geliştirmiştir. (Zhen Tian., 2017).

p-CuS/n-GaN farklı tip bağlantılar, magnetron saçılma (RF) yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. CuS ince filmlerin tavlama ile özelliklerinin, SEM, XRD, Raman, EDS ve soğurma spektrumunun çeşitli testleri ile daha da arttığı bulunmuştur. Optik enerji bant aralığı, tavlama yöntemi sonrası az oranda artmıştır. P-CuS/n-GaN bağlantılarının akım voltaj karakteristikleri ölçülmüştür ve tavlama için iyi tanımlanmış doğrultucu davranış göstermişlerdir (Lunjuan Li., 2016).

Bu çalışmada, p-tipi CuS filmler iki tip çözücü kullanılarak saf su ve etanol ile karıştırılıp hazırlanmıştır. İnce filmler cam alttabanlara büyütülmüş, ZnO/Cu/ZnO çok katmanlı filmde XRD analizleri, CuS fazı ve ortalama 14.1- 15.4 nm boyutlarında kristalize olmuş Cu_2S (chalcocite) fazı tespit edilmiştir. Sırasıyla S1 örneğinde CuS (covellite) fazı ile S2 için ortalama kristal boyutunun 11.6 nm

boyutu olduğu belirlenmiştir. Morfolojik gözlemlere göre S1 içerisinde daha küçük boyutta nano levhalar bulunmuştur. Sonuçlar olarak, S1'in S2'ye göre duyarlılığı ve daha kısa sürede karşılık verdiği ve daha iyi toparlanma süresi olduğu tespit edilmiştir. Duyarlılığın her bir örnek için yükselen gaz konsantrasyonu ile yükseldiği bulunmuştur. Sonuçlara göre CuS ince filmi sadece iyonu alınmış H_2 gaz oluşum potansiyeli daha yüksek olan bir su ile hazırlanmıştır (Fayroz A. Sabah ve ark., 2016).

CuS elektrot sayacı etkili nicelikte güneş pilleri imal etmek için CdS/CdSe foto duyarlaştırıcı temel alınarak yapılmıştır. CEs, kimyasal depolama yöntemi, eritme metodu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve suda CH_3CSNH_2 0.23 mm polivinil pirolidon PVP polivinil pirolidon eklenmesiyle fluorine katkılanmış cam alttabanı üzerinde hazırlanmıştır. CuS için kimyasal depolama yöntemi 60 ^oC sıcaklıkta 1, 2, 3 saat uygulanmıştır ve örnekler CuS 1 saat, CuS 2 saat, CuS 3 saat olarak sırası ile etiketlenmiştir. Güneş pilleri ile hazırlanmış CuS CEs ve bir TiO_2/CdS/CdSe/ZnS fotoanot ve güneş pilleri performansı incelendiğinde CuS CEs'nin büyüme zamanına olan etkisi kullanılarak toplanmıştır. CuS'nin büyüme zamanının artması ile kısa devre akım yoğunluğu, doluluk oranı ve güneş pillerinin açık devre voltajı yavaş yavaş artmış, gelişmiş bir güç dönüşüm etkisine yol açmıştır. Kullanılan CuS 2 saat için güneş pilleri kısa devre akım yoğunluğu 14.31 mA cm^{-2}, açık devre voltajı 0.603 Volt ve doluluk oranı 0.49 değerini sergiler ki bu değerler yaygın olarak kullanınlan Pt elektrotları, CuS 1 saat ve CuS 3 saat elektrotlarından daha yüksektir. Elektro kimyasal direnç spektroskop sonuçlarına göre CuS 2 saat CE sadece 2.93 Ω'un ikinci derece yük akımı göstermiş olup buda platin (Pt) CE'den 33 kat daha düşüktür. CuS 2 saatinin gelişmiş alet performansı, CuS CE'nin oksitlenmiş polisülfatın indirgeme sürecinde yüksek katalitik etkinlik ve düşük yük aktarımı direncine bağlanmıştır. Sonuç olarak, değerlendirilen CuS 2 saat güneş pili için en iyi verim % 4.27 olarak elde edilmiştir (Chozhidakath Damodharan Sunesh ve ark., 2017).

CuS çukur küreler styrene-acrylic asit eşpolimer lateks tanecikleri şablon alınarak hazırlanmıştır. Sentezlenmiş örnekler XRD, TEM, FT-IR VE UV tarafından karakterize edilmiştir. Elde edilen CuS kabuğunun duvar kalınlığı 20 nm ve gözenek çapı 150 nm civarında olduğu bulunmuşur (Yangfen Huang ve ark., 2009).

Bu makalede basit ve ucuz maliyetli sulu çözeltili kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen bakır sülfür nano bıyıkların karakterizasyonu ile ilgili sonuçlardan bahsedilmiştir. Kimyasal depolama ile elde edilen bakır sülfit nano bıyıkların, yapısal, yüzey morfolojisi, kompozisyonel ve optik karakterizasyonları araştırılmıştır (Indra Puspitasari ve ark., 2007).

Bu çalışmada, reaksiyon depolama sıcaklığının artması ile CuS ince filmin yüzey morfolojisi değişimi gösterilmiştir. CuS morfolojisi gibi gözenekli nano çiçekler, daha yüksek elektron transferi ve elektrolit iyonlarının transferini kolaylaştıran iyon yayılım yolunu kısalmıştır. CuS elektrodunun morfolojisi gibi nano çiçekler, % 92'lik elektrokimyasal döngü kararlılığı ile 5 mVs_1 tarama hızında 1818.2 Fg_1'lik spesifik kapasitans (Cs) sergiler (A.M. Patil ve ark., 2016).

CuS ince filmleri, kimyasal depolama yöntemi ve daldırma kaplama teknikleri ile oda sıcaklığında oluşturulmuştur. İnce filmlerin X-ışınlarının enerji dağılım analizi ince filmlerin stokiyometrik olduğunu göstermiştir. X-ışınları kırınımı kimyasal depolama yöntemi ve daldırmalı kaplamalı ince filmlerin X-ışını kırınımı filmlerin hekzagonal bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Kimyasal depolama yöntemi ve daldırmalı kaplama tekniği ince filmleri Scherrer's formülü kullanılarak X-ışını kırınımı değerlerinden kristal boyutları tespit edilmiştir. Bu formül hesabına göre kimyasal depolama yöntemi ile oluşan ince film yaklaşık 11 nm ve daldırmalı kaplama tekniğine göre elde edilen ince film ise 13 nm olarak hesaplanmıştır. Filmler ışık mikroskobu altında incelendiğinde alttabanların iyi bir şekilde kaplandığı iki yöntem içinde görülmüştür. Filmler elektron mikroskobu taramasında kimyasal depolama yönteminde ince filmlerin tanecik boyutları birkaç

μm'den nm'ye, daldırmalı kaplama yönteminde ise tanecik boyutları nm'ler değerinde değiştiği açıkça görülmüştür. Optik soğurma spektrumu analizinden tespit edilen enerji bant aralığı kimyasal depolama yönteminde 2.2 eV ve dolaylı bant genişliği 1.8 eV a olarak bulunmuştur. Daldırmalı kaplama yönteminde ince filmin içinde doğrudan bant geçişi 2.5 eV ve dolaylı bant geçişi 1.9 eV olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı doğru akımlı elektriksel direnç değişimi, iki yöntem içinde sıcaklıkla birlikte dirençliğin azaldığını göstermiştir. Sıcaklığa bağlı termoelektrik güç değişimleri ve oda sıcaklığında Hall ölçümleri iki yöntem içinde, ince filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduklarını göstermiştir (Sunil H. Chaki ve ark., 2013).

Amorf CuS ince filmleri, kimyasal depolama yöntemiyle, oda sıcaklığında cam alttabanlarda elde edilmiştir. Bu yöntemin pH değerlerinin etkisi, oda sıcaklığında 300-1100 nm dalga boyları arasındaki ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerine göre test edilmiştir. Daha sonra, bu veriler kullanılarak, soğurma katsayısı, optik bant aralığı değeri, sönüm katsayısı, kırılma indisi, gerçek ve sanal kısımlarının dielektrik sabiti hesaplanmıştır. İnce filmlerin kırılma indisi dağılımı tek osilatörlü Wemple and DiDomenico yöntemine göre araştırılmıştır. Optik bant aralığı Tauch'un bilinene dayanan tahmininin 1'e eşit olması ve yarı zamanlar osilatör enerji değerlerinin film oluşması ile ilişkilendirilmiştir (E.Güneri ve ark., 2011).

Bu makalede, yüksek etkili nano bezelye benzeri yapılı CuS ince filmi güneş pillerinde minimum maliyette yüksek katalitik aktivite için oluşturulmuştur. CuS ince film elektrodu flor katkılı oksit (FTO) alttaban üzerine kimyasal depolama yöntemi ile düşük sıcaklık da elde edilmiştir. Yaygın kullanılan Pt elektroda kıyasla kısa akım devresi ve doldurma faktörünü yükseltmiştir. Dahası, elektrokimyasal ölçüm verisi yüksek elektrokatalitik aktiviteden polisülfid indirgemesine doğru olduğunu açığa çıkarmıştır. CuS film ortalama180-270 nm parçacık boyutunda ve 825 nm kalınlığında bulunmuştur. Ayrıca, CuS filmi üstün

Jsc ve % 4.01 dönüşüm verimliliği (Pt bazlı hücrelerden kayda değer şekilde yüksek) ortaya çıkarılmıştır. Ek olarak, hem CuS hemde Pt bazlı hücreler üzerinde çalışma koşullarındaki 900 dakikada gerçekleştirilen dayanıklılık testinde CuS filminin uzun vadeli dayanıklılığının % 16.66 azaldığı diğer taraftan Pt bazlı hücrenin dayanıklılığının % 24.29 700 dakika kadar yükseldiği ve 700 dakikadan 900 dakikaya kadar % 27 azaldığı doğrulanmıştır (Hee-Je Kim ve ark., 2014).

Bu çalışmada, CuS ince filmleri 45 ^{o}C de kimyasal depolama ile elde edilmiştir. CuS ince filmlerin yapısal, yüzey morfolojisi, optik, elektronik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. XRD analizleri (113) tercihli yönelimine sahip ortalama 14 nm kristal boyutuyla ortorombik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Raman görüntülerinden filmin CuS covellite olduğu görülmüştür. Filmin çok taneli, çok kristalli doğası, TEM-SAED'den elde edilmiştir. Cu (1)- S (1)'ın ve S (1)- S (1)'in bağ uzunluğu genelleştirilmiş gradyant (GGA) yaklaşımı yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) hesaplamalarından elde edilmiştir, S-S bağının Cu-S bağından daha güçlü olduğu fikri öne sürülür; bu sonuçlar raman sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir. Film görünür bölgede 2.2 eV bant aralığıyla daha yüksek soğurma göstermiştir. Elektriksel özellikler, 50 wattlık ışık aydınlatması ile artan ışık yoğunluğu 200 watt çevresinde kaynaşmaya eğilimli şiddetli bir yükseliş gösterir. 200 watt için 34 s hızlı cevap zamanı ve tam korumasıyla en yüksek ışık duyarlılığı % 66 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar CuS ince filmlerinin foto sensör uygulamaları için umut verici adaylıklarını sunar (Nanasaheb P.Huse ve ark., 2017).

Çeşitli çaplarda ve boylardaki bakır sülfür nano çubuklar elektro depolama yöntemiyle elde edilmiştir. Bakır sülfür ince filmler oda sıcaklığında elektro depolamayla büyütülmüştür. Bakır sülfürün yapısal, morfolojik, optik özellikleri, kimyasal bileşimi ve raman laser spektrumu üzerinde araştırma yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, elektro depolama yöntemi ile ince filmlerin, kovalit bakır sülfatın ışığa duyarlılığı ve soğrulması gözlenmiştir (S.S.Dhasade ve ark., 2012)

Sıvılaştırma metoduyla (gazdan sıvıya dönüştürme) farklı morfolojilerdeki bakır sülfür nano materyalleri düşük sıcaklıkta hassas bir şekilde oluşturulmuştur. Ayrıca bakır sülfürlü nano materyallerin yüzeyi, aktif madde ve kalıp yardımı olmadan sentez edilmiş ve ana parametrelerin etkisi yani bakır sülfür'ün yapısındaki çözücü ve sülfür kaynağı kapsamlıca araştırılmıştır. Birleştirilmiş ürünlerin XRD modeli, kovalit bakır sülfürün hekzagonal yapıda olduğu ortaya çıkarılmıştır. SEM analizleri, suda birleştirilmiş bakır sülfür ürünleri top gibi mikro küresel ve etanol içinde hazırlanan ürünler küresel şekildeki bakır sülfür nano kristalleriydi ama etilen diamin içinde birleştirilenler, nano taneciklerin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturmasıyla oluşan bakır sülfürün hiyerarşik ağı çiçeksi olarak elde edilmiştir. DRS, IR bölgesi yakınlarında CuS'nin karakteristik geniş bant emilimini göstermiştir. CuS nano kristallerin optik bant tuzağı 2.35-2.81 eV arasında olup kuantum etkilerinden dolayı önemli ölçüde mavimsi yapı sergiler. Elektriksel direnç ölçümleri, CuS' ün doğasındaki yarıiletkenliği doğrulamıştır. Deneysel sonuçların temelinde farklı CuS nano yapılarının olası oluşum mekanizması ileri sürülmüş ve kısaca tartışılmıştır (K. Mageshwari ve ark., 2011).

Püskürtme yöntemiyle cam alttabanlarda oluşturulan CuS –ZnS ikili ince filmlerin yapısal, elektriksel, optik özelliklerinin çinko üzerine etkileri incelenmiştir. X-ışınlarının kırılma analizine göre filmler, CuS hekzagonal ve ZnS kübik yapılarının kristal özelliği olduğunu göstermiştir. UV-ışınları ölçümleri gösteriyor ki ikili filmlerin PL spektrumlarının oda sıcaklığında bant boşluğu 2.57-2.45 eV aralıkta görünür spektrumda yüksek soğurma katsayısına ($\sim 10^5 cm^{-1}$) sahiptir. Elektriksel çalışmalar bütün bu örneklerin bir p- tipi iletkenlik sergilediğini ortaya çıkarmıştır (Mehdi Adelifard ve ark., 2012).

Amorf Cu_2S ince filmler tutunma ve tepkime yöntemiyle art arda iyon katmanları tarafından alt tabaka üzerinde depolanmıştır. Anyonik bakır tiyosülfat kompleks iyonları, bakır ve sülfür iyonlar için tek öncül olarak kullanılmıştır ve

etilen glikol çözücü olarak da kullanılmıştır. Stokiyometrik Cu_2S enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopi tarafından doğrulanmıştır. SEM görüntüleri Cu_2S filmlerin homojen nano parçacıklarından oluştuğunu göstermiştir. (F. Zhuge ve ark., 2008).

Yarıiletken bakır sülfür ince filmler basit ve kimyasal depolama tekniğiyle çeşitli alt tabanlarda depo edilmiştir. Çökeltme zamanı yaklaşık 32.5 dakikada 9.4-11 pH oranında gerçekleşmiştir. Cu_2S ince filmler hiç tavlama işlemi olmaksızın çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışını kırınımı çalışmaları Cu_2S filmlerinde en iyi kristalliğin pH= 10.2 değerinde olduğunu göstermiştir. Bu pH değeri Auger elektron spektroskopisi araştırmalarında Cu_2S ince filmlerin konsantrasyon oranı 2.02 eşit olması ile gözlenen stokiyometrik SnO_2 /cam alt taban üzerinde oluşmuştur. Kullanılan Kelvin yönteminde SnO_2 /cam alt tabanlar üzerinde depolanan Cu_2S ince filmler için en uygun pH değeri bulunmuştur. Elde edilen Hall ölçümlerinden ince filmlerin p- tipi elektriksel iletkenliği doğrulanmıştır. Elektriksel dirençlik yaklaşık olarak $3.85x10^{-4}$ Ω cm'dir. İletim ve yansıma etkileri görünür bölgede sırasıyla % 35-60 ve % 5-15 oranında farklılık gösterir ve yasak enerji yaklaşık 2.37 eV'dir (N. K. Allouche ve ark., 2010).

CuS ince filmleri 260, 285 ve 310 ^{0}C gibi farklı sıcaklıklarda Cu ve S farklı molar oranlı thiourea bileşiği ve bakırın sulu solüsyonu kullanılan püskürtme yöntemiyle cam alt tabanlarda depolanmıştır. XRD, UV kullanılarak yapısal, optik, elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu özellikler doğal amorf haricinde, yüzey yönelimi boyunca doğal polikristallerle CuS in tek aşamada oluşumunu göstermiştir. Optik çalışmalar gösteriyor ki depo edilen katmanların etkili optik bant aralığı yaklaşık 2.4-2.6 eV ile görünür bölgede nispeten büyük emilim ($5x10^4$-$1x10^5 cm^{-1}$) katsayısına sahiptir. Hall ölçümleri oluşmuş örneklerde bir çukur yoğunluğu ile bozulmuş bir p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir (M. Adelifard ve ark., 2012).

Yarıiletken stokiyometrik Cu_2S ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak depo edilmiştir. Konsantrasyon, katyonik pH değeri ve anyonik öncül,

soğurma, reaksiyon ve durulama zamanı süreleri gibi hazırlayıcı durumlar kompleks stoikometrik Cu_2S ince filmlerini elde etmede en iyi şekilde kullanılmıştır. Yapısal, yüzeysel, biçimsel, düzensel, optik ve elektriksel özellikler; X-ışını kırınımı, elektriksel ölçüm, optik soğurma, Rutherford geri saçılım, XRD, SEM, HRTM çalışmalarıyla gerçekleştirilmiştir. Filmlerin nano kristal olduğu bulunmuştur. Filmin soğurma yüksekliği 10^4 cm^{-1} optik bant aralığı 2.35 eV'dir. Elektriksel direnç p-tipi elektriksel iletkenliği ile yaklaşık 10^{-2} Ωcm'dir (H. M. Pathan ve ark., 2002).

Yaklaşık 40 nm inceliğindeki amorf bakır sülfür (Cu_xS, X=2), ince filmlerin yapısal harita şekillerine dayanarak sülfür ve bakırın homojen dağılımının gösterildiği tiyoüre ve bakır içeren çözeltiden elde edilerek silikon ve cam tabanlarda oda sıcaklığında depo edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Cu_2S ince filmlerinin, filmlerin ya da çözeltilerin ayrışmasından sonuçlandığına inanılan, 200 ^{0}C hızlı ısıl tavlamadan sonra güçlü yoğunlaşma sergilediklerini belirtmiştir. Ayrıca depolanan Cu_2S X-ışını foto elektron pikleri ve onların Raman hareketine dayanarak 200-300 ^{0}C CuS dönüştürmek için bulunmuştur. Ayrıca optik iletim spektrumu 200-300 ^{0}C de CuS ve Cu_2S den Cu_xS depolanmasıyla fazlı değişim ortaya çıkarmıştır (Y. T.Nien ve ark., 2008).

Cu_xS film, $CuInS_2$ filmler içinde en çok rastlanan ve birlikte görülen fazlardan birisidir. $CuInS_2$ üzerindeki etkileri anlamak için Cu_xS ikili alaşımlardaki çalışmalara odaklanılmıştır. Cu_2S ve CuS filmler, H_2S gaz akışı ve alt tabakanın sıcaklığı güç gibi püskürtme parametrelerinin en iyi şekliyle kullanılan bir reaktif püskürtme (RF) süreci ile cam alt taban üzerinde depolanmıştır. X-ışını kırınımı spektrumunda Cu_2S filmler (002) yönelime ve ikili alaşımlar hekzagonal yapıya sahiptir. Yüzey şekli ve tabakaların bileşimi sırasıyla atomik kuvvet mikroskobu ve Rutherford geri saçılım spektroskopisi aracılığıyla analiz edilmiştir. X-ışını foto elektron spektroskopisi ve UV-vis foto elektron spektroskopisi yüzey birleşiminin yanında yüzey katmanlarının karekterizasyonlarında kullanılmıştır. Hall olayı

ölçümleri filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için uygulanmıştır (Y.B. He ve ark., 2001).

Bir çözelti büyütme tekniği (SGT) cam alt tabanlarda Cu_xS (X=1, 1.4 ve 2) ince filmler depo etmek için oda sıcaklığında kullanılmıştır. Depo edilen ince filmlerin yapısal, optik, elektriksel özellikleri XRD, EDAX, SEM, AFM, optik soğurma ve I–V ölçümleri aracılığıyla karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarına göre Cu_xS sırasıyla X=1 ve 2 için hekzagonal ve monoklinik yapıda oluşmuştur. SEM ve AFM sonuçlarına göre nano parçacıklar (X=1 ve 1.4) ve nano diskler (X=2) oluşmuştur. İnce filmlerin yasak enerjileri 1.26 eV (CuS), 1.96 eV ($Cu_{1.4}S$) ve 2.31 eV olarak ölçülmüştür. Ayrıca yüzey ıslanabilirliği, açı ölçümlerine bağlı olarak çift damıtılmış su damlaları kullanılarak çalışılmıştır. Gözlemler $Cu_{1.4}S$ açısının CuS ve Cu_2S filmlerininkinden daha geniş olduğunu göstermiştir. X=1.4 filmlerin yüksek enerjiye sahip olduğu belirtilmiştir. Amonyak gaz sensörler gümüş metale bağlı olarak bakır sülfür ince filmlerin kullanılmasıyla üretilmiştir. Zamana dayalı deneysel sonuçlara dayanarak nano yapısal Cu_xS oda sıcaklığında NH_3 molekülleri ortaya çıkarmak için sensör materyaller işlevi görmüştür (Abhay A. Sagade, R.Sharma 2008).

Bakır sülfür ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak depolanmıştır. Çökelti, elektrolit konsantrasyonu ve farklı pH değerlerinde yapılmıştır. Filmlerin yapısal, biçimsel, optik özellikleri UV-görünür spektrumu ve atomik kuvvet mikroskobu X-ışını kırınımı aracılığıyla araştırılmıştır. X-ışını kırınım modeli depolanan materyalin hekzagonal fazlı CuS olduğunu doğrulamıştır. 0.05 M bakır klorid ve sodyum tisulfat çözeltileri kullanılarak depo edilen filmler pH=3'de en iyi kristallik, değişmeyen yüzey ve yüksek soğurma karekteristikleri göstermiştir. Bant boşluğu p-tipi davranış ile 2.6 eV bulunmuştur (A. Kassım ve ark., 2010).

Amorf bakır sülfür ince filmler kimyasal depolama yöntemiyle oda sıcaklığında cam yüzey üzerinde depolanmıştır. Amorf ince filmlerin optik

özellikleri üzerinde kimyasal depolamanın pH değeri etkisi araştırılmış ve incelenmiştir. Kimyasal depolamanın pH değeri üzerindeki etkisi ince filmlerin oda sıcaklığında dalga boyu 300-1100 nm aralığında optik soğurma aracılığıyla incelenmiştir. Bunun yanı sıra veriler kullanılarak soğurma etkileri, optik enerji bant değerleri, sönüm etkisi, kırılma indisi ve dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısmı hesaplanmıştır. Ayrıca İnce filmlerin kırılma indisinin dağılımı single-oscillator Wemple ve Didomonico yöntemi açısından araştırılmıştır. Optik bant boşluğunun değeri Tauch's değer tarafından belirlenip depolanan bütün filmlerin oscillator enerji değerleri 1 ve ½ e eşit olduğu bulunmuştur (E. Güneri ve A. Kariper, 2011).

Cu_xS'ın (x=1.0, 1.76 ve 2.0) ince filmleri çözelti oluşturma tekniği aracılığıyla geliştirilmiştir. Çökelti parametreleri çözeltinin pH değeri, çökelti zamanı, çökelti sıcaklığı optimize edilmiştir. Depolanan filmler Ar atmosferde 250 ^{0}C'de tavlanmıştır. Tavlanan filmlerin değişen yapısı ve optik özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin yüzey biçim ve bileşimi SEM mikroskobu ve EDAX analizi aracılığıyla çalışılmış ve yüzey pürüzü AFM aracılığıyla hesaplanmıştır. XRD çalışmaları tavlanan filmlerin doğal polikristal olduğunu göstermiştir. Materyalin farklı fazlarının örgü parametreleri XRD desenlerinden hesaplanmıştır. Soğurma katsayısı $1x10^5$ -$6x10^5$ cm^{-1} aralığında değişmiştir. CuS, $Cu_{1.76}$ ve Cu_2S optik bant aralığı değerleri sırasıyla 1.72, 2.11 ve 2.48 eV'dir (S.V. Bagul ve ark., 2007).

CuS ince filmler, $CuSO_4$, $Na_2S_2O_3$ ve tietanolamin sulu çözeltisinden paslanmaz çelik alttaban üzerine depo edilmiştir. Depolanan filmler XRD, SEM, EDAX, Raman ve optik ölçümler arcılığıyla karakterize edilmiştir. Electro biriktirme konsantrasyonları 35 -40 nm'deki elektro birikimli nano çubukların ölçümlerini kontrol etmek için kullanılır. Bakır iyonların ve TEA'nın oluşumu nano çubukların gelişimi için bir anahtar olarak bulunmuştur. Filmler hekzagonal yapıda ve polikristaldir. SEM görüntüleri filmlerin yapılarının pürüzsüz, homojen

ve iyi kaplanmış olduğunu göstermiştir. CuS nano çubukların yeni yapısının uzunluğu 5-10 μm ve çapı 35-40 nm olduğu görülmüştür. Örneklerin Raman değişiminden dalga sayısı 473 cm^{-1} bulunmuştur. Depo edilen filmin optik bant aralığı yaklaşık 2.73 eV'dir (S. S. Dhasade ve ark., 2012)

Bakır sülfür ince filmler 90-300 nm kalınlığında Cu ve S ısıl buharlaşma aracılığıyla soda kireç cam alt tabanlarda depo edilmiştir. Film kalınlığına bağlı olarak görünür bölgedeki optik geçirgenlik en ince film için % 50 en kalın film için % 19 civarındadır. Yakın kızıl ötesi bölgede geçirgenlik 2500 nm de % 11'den sıfıra yaklaşmış ve film kalınlığı 90 nm'den 300 nm'ye artmıştır. Öz direnç yaklaşık 10^{-4} Ωcm elde edilmiştir. Geriye kalan filmlerin optoelektronik özellikleri laboratuvar ortamı altında bir yıl kayıtlı olarak değişmemiştir. Seçili CuS ince filmleri için elde edilen optik göstermektedir ki CuS filmleri ılık iklimlerde güneş kontrol panellerinde kullanımı uygundur (A. Bollero ve ark., 2009).

CdS/CuS ve CuS/CdS ince filmler kimyasal depolama tekniğiyle oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerinde depo edilmiştir. Bant boşluğuyla birlikte soğurma katsayısı 200-1100 nm dalga boyunda normal ışık oluşumunda bir Unico UV-2102 PC spektrometreden soğurma ve iletim ölçümleri kullanılarak belirlenirken, yapısal karakterizasyon PW 1800 X-ışını kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar CdS/CuS ince filmlerin optik karakterizasyon sonuçları CdS/CuS ikili filmlerin optik özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar CdS/CuS ince film kümelerinin optik özellikleriyle kümeleri oluşturan özgün ikili filmler arasında açık bir sapma göstermiştir. $(\alpha h\nu)^2$ karşı $(h\nu)$ grafiği gösteriyor ki materyaller doğrudan bant geçişine sahip ve enerji bant aralıkları sırasıyla CuS, CuS/CdS, CdS/CuS için 1.70, 2.00, 2.10 ve 2.30 eV'dir (F.I. EZEMA ve ark., 2010)

Bakır sülfür ince filmler 20 dakikalık hava plazması ve kimyasal depolama yöntemiyle oluşturulmuştur. Hava plazması $4x10^2$ Pa basınçta alternatif akım değişimiyle üretilmiştir. Boşaltma gücü 0.2 A ve üretim 220 V'ta korunmuştur. 300 ^0C tavlama sıcaklığında karşılaştırmak için yapılmıştır. X-ışınımı kırınımı

gösteriyor ki plazma işlemi sonucu CuS plazma davranışı geliştirilerek $Cu_{39}S_{28}$ faz değişimi elde edilmiştir. Bakır kaybı X- ışını floresans aracılığıyla artmıştır. Bunun yanı sıra optik bant boşluğunda plazmadaki örnekler yapısal olarak paralel bir büyüme ve yapısal tek düzelikte artış göstermiştir. Optik emisyon spektroskopisinde onaylandığı gibi plazma gravürü CuO oluşturmak için oksijenle girdiği ilişki nedeniyle bakırı kaldırmıştır (Y. Rodriguez-Lazcano ve ark., 2009).

Havadaki hafif ısıtma işlemlerinin farklı etkileri, 27 ^{0}C'de 4-6 dakika, bakır sülfür ince filmlerin optik, elektriksel, yapısal ve kimyasal özellikleri oda sıcaklığında depolanmış ve incelenmiştir. Cu_xS filmler, 70 nm kalınlık, sülfürce zengin karışım S: Cu_2S den ısıl buharlaşma vakum aracılığıyla cam alt tabanlarda depolanmıştır. Tavlamadan sonra bu filmler (10^{-3}-10^{-2}) tavlama zamanıyla artan direnç göstermiş ve kesin p-tipi iletim sergilemiştir. Tavlama zamanıyla Cu_xS teki bakır içeriğinin Cu_2S yarıiletken bileşimlerine karşı artışı filmlerdeki bakır sülfürün buharlaşmasından dolayı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Cu kafesinde boşlukların olduğunu belirten ikinci stokiyometri elde edilememiştir. Sülfürle birleştirmek için mevcut bakırı yok eden en dirençli Cu_2O fazı incelenmiş ve böylece filmlerdeki en yüksek değerdeki optiksel iletim (% 65) elde edilmiştir. Tavlama zamanı artışla amorf sülfatın yüzeyde görünmesi oksijenle sülfürün yer değiştirmesi ve sülfür oksidasyonun bir sonucu olarak görülmüştür. Tüm tavlanan filmler p-tipi iletkenlik göstermiş ve Cu_2S oluşumu için bakırın yetersiz olduğu tespit edilmiştir (P. Parreira ve ark., (2011)

Katmanlı Cu_2S / CdS fotovoltaik p-n eklemleri basit ve yeniden üretilebilir yolla üretilmiştir. CdS iç katmanları farklı zamanlar için kimyasal depolama yöntemi kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) alt tabaka üzerinde büyütülmüştür. Kullanılan depolama yöntemi sırasıyla kadmiyum sülfat ve tiyoüreden oluşmuştur. 600 dakikada büyütülmüş CdS katmanı yaklaşık 500 nm kalınlıkta düzenli oluşmuştur. Ayrıca CdS iç tabakalarının enerji bant boşluğu tabakanın kalınlığına bağlı 2.40-2.4 olarak ölçülmüştür. Cu_2S dış tabaka bakır klorit sulu çözeltisiyle

kimyasal değişim iyon yöntemiyle CdS üzerinde oluşturulmuştur. EDS, XRD ve XPS p-n kavşaklarının üretim adımları boyunca bakır sülfür fazlarının ve kadmiyum sülfürün oluşumunun karekterizasyonu için kullanılmıştır. 200-250 nm kalınlıktaki nano tabaka hücre 2.22 eV bant aralığıyla üretilmiştir. İç ve dış tabakadaki SEM görüntülerinin her ikisi CdS ve Cu_2S'in homojenliği ve tek düzeliği doğrulanmıştır (M. Sam ve ark., 2010).

Nano yapılı yarıiletkenler elektronik durumların kuantum hapsinden dolayı artan boyut etkisinden dolayı ilginç fiziksel özellikler gösterirler. Bakır asetat ve katyonik ve anyonik gibi sodyum tiyosülfat kullanılarak, Cu_2S nano yapısal filmler kimyasal depolama tekniği kullanılarak oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Depolama zamanı 9 saatten 24 saate değişen ve 70-233 nm kalınlığında Cu_2S filmler hazırlanmıştır. X-ışını kırınımı (XRD), elektron mikroskobu (SEM), elektriksel öz direnç ölçüm tekniği, optik soğurma gibi farklı karekterizasyon yöntemleri Cu_2S ince filmlerin boyutuna bağlı özelliklerini araştırmak için kullanılmıştır. Kalınlık artar iken CuS hekzagonal, kalınlık 70 nm alındığında Cu_2S monokilinik yapı gözlenmiştir. Öz direnç ve aktivasyon enerjisi kalınlığa bağlı olarak bulunmuştur. Optik bant ve enerji boşluğu 2.48'den 2.90 eV'ta artar iken kalınlık 233'den 70 nm'e azalır. Film kalınlıklarının hareket konsantrasyonu, hareketlilik ve thermo-emf üzerindeki etkisi rapor edilmiştir (A.U.Ubale ve ark., 2011)

Bu çalışmada, alt tabanla kaplı SnO_2:F dik yönelmiş CuS, 40 dakika tiyoasetamidin ve etilendiamin tetraasetat asit disodiumla sulu çözeltide reaksiyona girmiş bakır asetat'da kimyasal depolama yöntemiyle uygulanan ılık mikro dalga ile hazırlanmıştır. Reaksiyon zamanın ve mikro dalga radyasyonun işlem süreci üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Nanoyapısalların morfoloji, yapısal durumları X-ışını, enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ve SEM ile doğrulanmıştır. Ayrıca yansıma, UV'deki iletim katsayısı ve filmlerin arasındaki ilişki belirlenmiştir. Dahası, iki nokta arasındaki öz direnç ölçümü için kullanılmıştır. Bu kimyasal dönüştürme

tekniği çeşitli morfolojilerle diğer yarı iletkenlerin sentetiği için daha da genişletilebileceğine inanılıyor (Mudi Xin ve ark., 2009).

Cu_xS ince filmlerin elektriksel iletkenliği ve yasak enerji aralığı filmin bileşenine, bir başka deyişle x değerine bağlı olarak değişim gösterir. Genel bir kural olarak filmin özdirencinin filmdeki bakır miktarının artmasına bağlı olarak artacağı söylenebilir. Bu çalışmalarda sıvı faz yöntemler kullanılarak elde edilen Cu_xS ince filmlerin özdirenç değerlerinin $1x10^{-4}$ Ω-cm - $1x10^{4}$ Ω-cm; gaz fazı yöntemleri kullanılarak elde edilen filmlerin özdirenç değerlerinin ise $1x10^{-4}$ Ω-cm - $1x10^{2}$ Ω-cm aralığında olduğu belirlenmiştir (Johanna ve ark., 2002).

Her bir ince film elde etme yöntemi, cihaz tipi ve alanlarına, film özelliklerine ve fiyata bağlı olarak farklı avantajlar sağlar. Tungsten oksit yarıiletken yapılardan oluşturulan aygıtlardan optimum özellikler elde etmek için birçok yöntemde tavlama işlemlerine tabi tutulmalıdır. Farklı yöntemlerle elde edilen ince filmlerin monoklinik, tetregonal, ortorombik, hekzagonal, triklinik gibi farklı kristal yapılarda meydana gelmeleri mümkündür (Patil ve ark., 2001; Enesca ve ark., 2006).

Bakır sülfür, oda sıcaklığında iki stokiometrik; Cu_2S (covellite) ve CuS (chalcocite) ve üç stokiometrik olmayan; $Cu_{1,75}S$ (anilite), $Cu_{1,8}S$ (digenite), $Cu_{1,96}S$ (djurleite) toplam beş kararlı faza sahip I-IV grubu bir metal-kalojen bileşiktir. Bu karalı fazların yanı sıra bakır ve sülfür çok sayıda karışık faz da oluşturulabilir. Sahip olduğu optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bakır sülfür (Cu_xS) ince filmler birçok fotovoltaik ve fototermal uygulamalarda kullanılırlar. Bakır sülfür ince filmler ilk olarak CdS/ Cu_xS heteroeklem güneş hücrelerinin bulunmasıyla ilgi çekmiştir. Daha sonra Cu_xS ince filmler mimarı uygulamalar ve otomobil camları için güneş kontrol kaplamaları, saydam ve iletken kaplamalar, elastik ince film Cu sensör elektrotlarda, son zamanlarda ise aseton, etanol ve özellikle amonyak gibi NH_n içeren maddeler için oda sıcaklığı katıhal gaz

sensörlerinde kullanılmaktadır (Rastogi ve ark., 1985; Sartale ve ark., 2000; Galdikas ve ark., 2000; Johansson ve ark., 2002).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

İnce filmlerin üretilmesinde kullanılan materyaller birbirine bağlı olup her bir materyali hazırlama aşaması birbirinden farklıdır. Kısaca ince film elde etme aşamaları aşağıdaki gibidir.

3.1.1. Cam Alttabanların Hazırlanması

Filmler herhangi bir yüzey üzerine kimyasal depolama ile depo edilir. Bunun için depolama çözeltisinde alttabanların kirli olmaması gerekir. Yapılan çalışmalarda 76 mm x 26 mm x 1 mm boyutlarında cam alttabanlar kullanılmıştır. Cam temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapılmıştır. Çünkü elde edilecek filmin özellikleri, cam alt tabanların iyi bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Cam alttabanlar deterjanlı saf su ile yıkanmış ve daha sonra saf su ile durulanmıştır. Durulanan camlar etüvde kurutulduktan sonra teker teker kromik asitten geçirilmiş ve saf su ile durulandıktan sonra yine kurutulmuştur. Cam alt tabanlar son olarak üzerindeki yağ lekeleri ve organik maddeleri yok etmek için üç dakika metil alkolde bekletilmiş ve tekrar 1 saat 100 ^{0}C etüv'de kurutularak temiz hale getirilmiştir.

3.1.2. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Tampon çözeltiler, az miktarda asit ve baz ilavesiyle pH'ı pratik olarak değişmeyen çözeltilerdir. Bu çözeltilerin başka bir özelliği de belirli oranlarda seyreltilmekle pH'nın değişmemesidir. Böyle çözeltiler içinde karbonat, kromat hidroksil ve sülfür iyonları istenen derişimlerde tutulabilirler.

Bu çalışmada, filmler bazik ortamda elde edilmiştir (pH=10.7). pH'ı 10.7 olan NH_3/NH_4Cl tampon çözeltisi elde etmek için 7g NH_4Cl ve 57 ml derişik

NH_3'ten oluşan çözelti saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır (Demir ve ark 1984, Gümüş 1998, Göde 2007).

3.1.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, CuS ince filmleri $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kaynağı, amonyum klorür (NH_3/NH_4Cl) (pH=10.7) tampon çözelti, TEA [$N(CH_2CH_2OH)_3$], TA (C_2H_5NS) ve saf su karışımından oluşan çözeltiden elde edilmiştir. TEA [$N(CH_2CH_2OH)_3$], Cu' nun çözelti içinde tepkimesini yavaşlatmak ve çökelmenin hemen oluşmasını engellemek amacıyla kullanılmıştır. Sülfür kaynağı olarak TA tercih edilmiştir. Ayrıca pH değerini sabit tutabilmek için amonyak / amonyum klorür (NH_3/NH_4Cl) (pH=10.7) tampon çözelti kullanılmıştır.

Bir CuS ince filmi, 27 ^{0}C, 50 ^{0}C ve 70 ^{0}C olmak üzere farklı sıcaklıklarda ve her biri için 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'leri kullanılarak 100 ml'lik depolama çözeltisi aşağıdaki bileşenlerden elde edilmiştir.

a. 3.5 ml $CuSO_4.5H_2O$ kaynağı (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M)
b. 6 ml 3.75 (TEA)
c. 4 ml amonyum klorür NH_3/NH_4Cl (pH=10.5-10.7) tampon çözelti olarak,
d. 3.5 ml, 0.5 M (TA) S kaynağı olarak,
e. 83 ml saf su.

3.2. Yöntem

İnce filmi hazırlamak için kullanılan yöntemler arasında kimyasal depolama yöntemi basit ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. İnce filmler malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini sağlayan depolama kinetikleri, depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre farklı üretim yöntemleri ile hazırlanabilmektedir.

3.2.1. Kimyasal Depolama Yöntemi

Bir çözeltide gerçekleşen reaksiyon yardımıyla katı bir alt taban üzerinde ince film oluşturma tekniğine kimyasal depolama denir. Kimyasal depolama yöntemi ucuz, hızlı, tehlikesiz, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilen, hazırlanması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuarında bulanabilinen bir yöntemdir. Bunların yanı sıra tekrarlanabilir olması sebebi ile araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Bode, 1966).

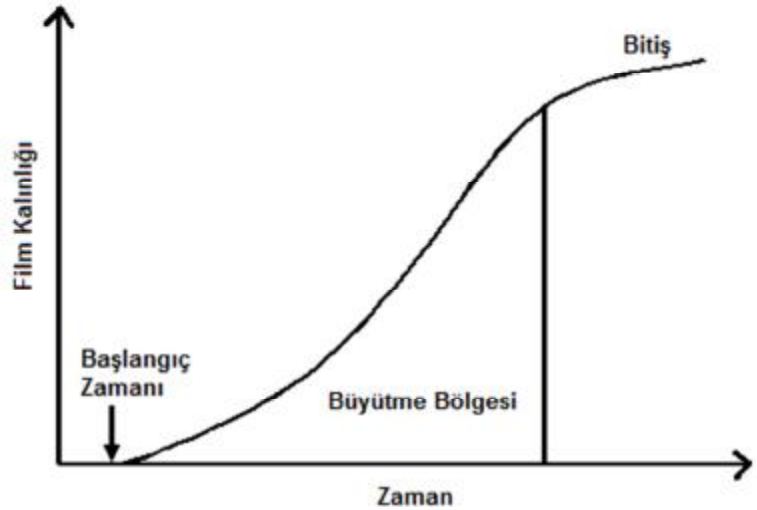
CuS yarı iletken ince filmlerin hazırlanmasında kimyasal depolama yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal depolama yöntemi metal, hidroksit, sülfür ya da selenit iyonlarının kaynağını içeren sulu çözeltilerdir. Bu yöntem çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır.

Kimyasal depolama yönteminde film kalitesine ve filmin kalınlığına etki eden parametreler; çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, kurutma ve kurutma atmosferidir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

İnce film hazırlamak için; Isıl Yolla buharlaştırma, Spray Pyrolysis ve Elektro Depolama vb. gibi teknikler kullanılır. Kimyasal Depolama Yönteminin avantajları; filmler alt tabanlar üzerinde 100 ºC sıcaklığın altında düşük sıcaklıklarda elde edilir. Ayrıca film kalınlığı ve yüzey morfolojisi depolama parametreleri ile kontrol edilebilir. Depolama sürecindeki oksijen fazlalığından dolayı lüminesans ile ilgili derin tuzak seviyelerinin oluşması engellenebildiğinden stokiyometrik yarıiletken film üretimi için uygundur. Kimyasal buharlaştırma yöntemi ile karşılaştırıldığında maliyeti düşük ve kolay bir yöntemdir. Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen filmlerde kristal fazlarda iyi bir stokiyometriye sahip filmler elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Nair ve Nair 1987, Ezema ve Okeke 2002).

3.2.2. Depolama Kinetikleri

Kimyasal depolama farklı yollardan gerçekleşir. Bu nedenle kinetikler depolamadan depolamaya değişir. Depolanan filmlerin büyütülmesi üzerine yapılan çalışmalar büyümenin gözlenmediği sürecin başlangıcındaki giriş, çekirdekleşmenin başlamasıyla gerçekleşen yaklaşık olarak bir lineer büyüme ve öncüllerin bitmesinden kaynaklanan büyümenin gerçekleşmediği son basamak olmak üzere üç aşamada gerçekleşir. İnce filmin büyüme kinetikleri, çözeltiye daldırılan yüzeyde oluşan çekirdeklenme yerlerinde iyon-iyon çöktürme yolu ile belirlenebilmektedir. Sistemden kritik çekirdeklerin oluşabilmesi için bir periyot gerekmektedir. Burada amaç depolama çözeltisinde istenilen bileşiğin kontrollü çökelmesini sağlamaktır. Bu bağlamda iyon-iyon reaksiyonunun kontrolü; denge reaksiyonuna göre serbest iyon sayısının kontrollü elde edilmesi ve metal iyonunun oldukça kararlı bir kompleksinin kullanılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 3.1'de zamanla film kalınlığının değişimi görülmektedir.



Şekil 3.1. Depolama süresiyle film kalınlığının değişimi (Güneri, 2009)

İyon-iyon etkileşiminde alt taban yüzeyindeki çekirdeklerin oluşum hızı çözeltinin aşırı doymuş olmasına bağlıdır. Bunda kimyasal depolamada aşırı doymuş çözelti kullanılması bir şarttır. Çünkü yüzey üzerinde parçacık büyümesi ve film oluşumu için bu durumun olması gerekir. Aşırı doymuş çözeltilerde parçacıkların büyümesi oldukça yavaş meydana gelmektedir. Bu nedenle film kalınlığı; metal ve kalkojen yoğunluğu ile doğrudan ilgilidir (Niesen ve De Guire 2001, Ezekoye ve ark. 2013).

Sonuçta ince film büyüme kinetikleri, çözelti içine daldırılmış yüzey üzerindeki büyüme ve çekirdeklenme süreçlerine, sıcaklığa, iyonların çözelti içindeki yoğunluğuna ve iyon-iyon etkileşimlerine son derece bağlıdır.

3.2.3. CuS İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Kimyasal depolama yöntemi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kaynağı, trietanolamin (TEA), tampon (NH_3/NH_4CI), thioacetamide (TA), saf suyun karıştırılmasıyla elde edilen çözelti CuS ince filmi oluşturmak için kullanıldı.

Çözeltiyi elde etmek için ilk önce 3.5 ml $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ behere boşaltıldı ve 6 ml TEA ile 2 dakika karıştırıldı. Sonra 4 ml tampon çözelti eklenerek 2 dakika daha karıştırıldı. S (kükürt) kaynağı olarak 3.5 ml TA eklendi ve 2 dakika daha karıştırıldı. Son olarak saf su eklenerek 2 dakika daha karıştırıldı. Beherde mavi tonda bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözelti eşit boyutlu beş beher kabına konulup karıştırıldıktan sonra iyi bir şekilde temizlenmiş 76 mm x 26 mm boyutlarındaki cam alt tabanların her iki yüzeyinde homojen filmler elde etmek için beherlerin içine dik olacak şekilde daldırıldı. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökelmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiş oldu. Filmlerin oluşma aşamasında 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'lik çözeltilerin her biri için farklı depolama sıcaklığı ve farklı depolama süreleri tutuldu. Öncelikle 27 ^oC'ye ısıtılan fırında 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'lik çözeltilerin her birine ayrı ayrı 4'er daldırma işlemi uygulandı. Bu işlemler 72 saat sürdü. Daha sonra fırın 50 ^oC'ye ısıtılarak 0.1 M, 0.3 M, 0.5

M'lik çözeltilerin her birine ayrı ayrı 1'er daldırma işlemi uygulandı. Bu işlemler 280-480 dakika kadar sürdü. Son olarak fırın 70 ^{o}C'ye ısıtılarak 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'lik çözeltilerin her birine ayrı ayrı 1'er daldırma işlemi uygulandı. Bu işlemler ise 90-140 dakika kadar sürdü. Bütün bu işlemler sonucunda uygun kalınlıkta CuS ince filmleri elde edildi.

Elde edilen filmlerin gri renkte olduğu görülmüştür. Daldırma işlemi bittikten sonra çıkartılan filmler saf su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Oluşan CuS filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alt tabanların iki yüzünde oluşan filmlerin bir tarafı seyreltik HCI ile temizlenmiş ve kurumaya bırakılmıştır.

3.2.4. İnce Filmlerin Depolanma Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

CuS ince filmlerin elde edilme sürecinde kimyasal olaylar şu şekilde olmaktadır. Bazik ortamda, (Cu^{+2}), sülfür (S^{-2}), trietanolamin (TEA), tampon (NH_3/NH_4CI), tiyoasetamid (TA), saf sudan oluşan kimyasal reaksiyonun etkileşmesi sonucu bakır sülfür ince filmi oluşmaktadır. TEA ve TA'nın fonksiyonları ortamda bakır ile kompleks oluşturmak ve oluşan bakır kompleksinden kontrollü bir şekilde ortama Cu^{+2} iyonu vermektir. CuS'nin kimyasal reaksiyonu kısaca aşağıdaki eşitlikle verilmektedir;

$$CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{+2}+SO_4^{-2}$$

$$Cu\ (TEA)_n^{+2} \leftrightarrow nTEA + Cu^{+2}$$

$$Cu(NH_3)n^{+2} \leftrightarrow n\ NH_3 + Cu^{+2}$$

$$NH_4+H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^-$$

$$NH_3+H_2O \leftrightarrow NH_4+ H_3O^-$$

$N_2H_4CS + OH^- \leftrightarrow SH^- + CH_2N_2 + H_2O$

$SH^- + OH^- \leftrightarrow S^{-2} + H_2O$

$Cu^{+2} + S^{-2} \leftrightarrow CuS$

Depolama süresince kullanılan ligantlardan (TEA, NH_3) CuS'nin oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarda sırası ile verilmiştir.

$[(TEA)_n Cu] + N_2H_4CS + 2\ OH^- \leftrightarrow CuS + n(TEA) + NH_2CONH_2 + H_2O$

$[(NH_3)_n Cu]^{+2} + N_2H_4CS + 2\ OH^- \leftrightarrow CuS + n(NH_3) + NH_2CONH_2 + H_2$

3.3.Fiziksel Analizler

Bu çalışmada elde edilen CuS ince filmlerin kristal yapılarının, optik ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla X-ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD), görünür bölge spektrofotometresi (UV-vıs), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır.

3.3.1.XRD Analizi

X- ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak, bir malzemenin kristal yapısı örgü parametreleri ve parçacık boyutu hakkında bilgi edinilebilir. Bu çalışmada X-ışını kırınım analizleri Rigaku RadB difraktometresi kullanılarak yapıldı (Şekil 3.2). Ölçümler difraktometredeki bakır hedefe akım uygulanarak elde edilen CuK_α X-ışınları kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında $10^o \leq 2q \leq 80^o$ aralığında yapıldı.



Şekil 3.2. Rigaku RadB difraktometre sistemi

X-ışını kırınımı analiz sonuçları kullanılarak CuS ince filmlerin kristal yapıları, miller indisleri ve örgü parametreleri belirlenmiş olup kristal büyüklüğü (3.1) bağıntısı ile verilen Debye Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.94\,\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (3.1)$$

Burada D kristal büyüklüğü, θ Bragg kırınım açısı, β maksimum yoğunluğa sahip pikin yarı maksimumdaki genişliği (FWHM) radyan cinsinden ölçülür. λ ise dalga boyudur. (λ =1.5405 Å) (Cullity,1967).

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Alan Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), malzemenin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir. Taramalı elektron mikroskobu; bir elektron tabancası, bir lens sistemi, tarayıcı bobinler, bir elektron toplayıcı ve bir katot ışını tüpünden oluşur.



Şekil 3.3. ZEISS SUPRA 55VP alan taramalı elektron mikroskobu

Bu çalışma da üretilen CuS ince filmlerin FE-SEM görüntüleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan EDX entegreli Zeiss Supra 55 VP (GEMINI) model alan taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

3.3.3. Optik Özelliklerin Belirlenmesi

Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığında Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometre cihazı kullanılarak 400-1100 nm aralığında gerçekleştirildi.

Filmler üzerinden okunacak optik geçirgenlik değerlerini cam alttaban soğurmasından bağımsız hale getirmek için boş cam alttaban ile zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir.



Şekil 3.4. Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi

3.3.3.1. Optik Sabitlerin Hesaplanması

Filmden geçen ışık miktarını veren (1.17) denkleminde, yansıma katsayısı *R* değeri ihmal edilerek, I/I_0 yerine T/T_0 ve d yerine t yazılıp düzenlenirse, soğurma katsayısı α bulunur.

$$\alpha = -\frac{1}{t}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{3.2}$$

Burada T_0 spektrofotometreden gelen ışık verileri, T spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik verileri ve t film kalınlığıdır. Optik yoğunluk veya soğurma,

$$\text{Optik yoğunluk (O.Y.)} = A = Log_{10}(T/T_0) \tag{3.3}$$

bağıntısı ile verilir ve geçirgenlik denklemi optik yoğunluk cinsinden,

$$T = 10^{-O.Y.} = 10^{-A} \tag{3.4}$$

şeklini alır (Das ve Pandey, 2011). *A* terimi spektrofotometreden alınan soğurma verilerini, *T* terimi ise spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik (% *T*) verilerini ifade etmektedir. Sönüm katsayısı,

$$k = \frac{\alpha l}{4\pi} \tag{3.5}$$

eşitliği ile hesaplanır. Yansıma katsayısı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T}{T_0}\right) + \exp(A)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.6}$$

Kırılma indisi (*n*) yansıma ve sönüm katsayısı cinsinden,

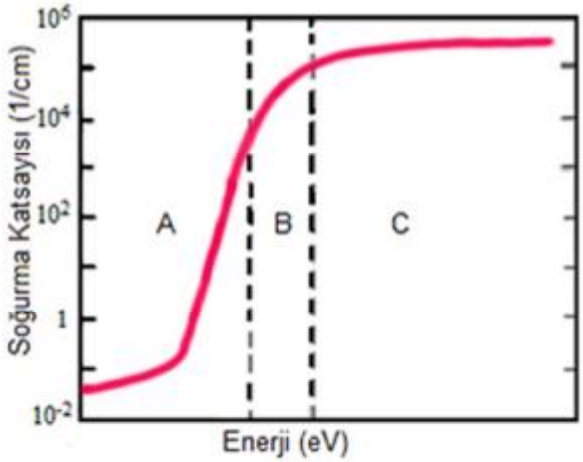
$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{3.7}$$

ifadesiyle hesaplanır (Das ve Pandey, 2011).

Bu çalışmada, kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ince filmlerin soğurma katsayıları, yansıma değerleri ve kırılma indisleri yukarıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3.3.2. Enerji Bant Aralığının Bulunması

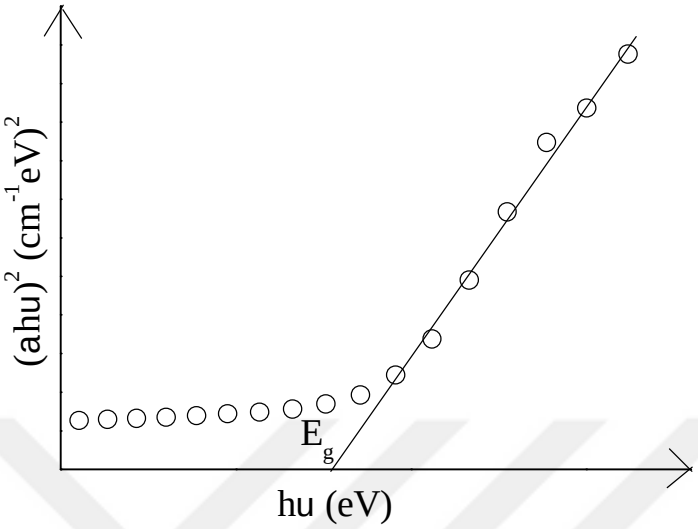
Bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Şekilde A bölgesi, enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup α<1 cm^{-1} dir.



Şekil 3.5. Yarıiletkenin a-*E* değişim grafiği (Mott ve Davis, 1979)

B bölgesi, Urbach kuyruğu olarak isimlendirilen valans ve iletkenlik bantı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu bölgedir ve $1<\alpha<10^4$ cm^{-1} dir. A ve B bölgeleri arasındaki sınırlar kesin olmayıp iç içe girmiş haldedir. Yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığı B bölgesidir. C bölgesi bantlar arasındaki geçişlerin oluşturduğu bölgedir. Bu bölge foto iletkenlik yöntemiyle bile tamamen ölçülemeyen $\alpha>10^4$ cm^{-1} bölgesidir (Gümüş, 1998; Kara, 2008, Özaslan, 2016).

İnce filmlerin enerji bant aralıklarının belirlenmesinde genelde optik soğurma yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemle materyalin enerji bant aralığını bulmak için Şekil 3.6'da gösterildiği gibi enerjinin $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'ye karşı grafiği çizilir.



Şekil 3.6. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değişiminden, enerji bant aralığının belirlenmesi (Göde,2007).

Şekilde gösterildiği gibi değişimin lineer olduğu bölgeden çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n}$=0'da kestiği noktanın değeri ince filmin enerji bant aralığını vermektedir (Karakaya ve Özbaş, 2014). Burada n elektronik geçişin doğasına bağlı olarak farklı değerler alabilen bir sabittir. Enerji aralığını veren noktada eğim hesaplanıp bant kenarı keskinliği değeri de elde edilebilmektedir (Gümüş, 1998).

Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ince filmlerin enerji bant aralıkları, optik soğurma yöntemi kullanılarak bulunmuştur.

3.3.4. Elekriksel Özelliklerin Belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin, oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri ile mobilite (μ), özdirenç (ρ), taşıyıcı yoğunluğu, iletkenlik tipi gibi elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Bu çalışmada kare şeklinde kesilen örnekler dört nokta yöntemine göre tasarlanmış olup mıknatıs kitine yerleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda oluşturulan ince filmlerin elektriksel özelliklerini ölçmeye hazır hale gelmiştir.

3.4. Film Kalınlıklarının Tartım Yöntemi ile Belirlenmesi

Cam alt tabanlar üzerinde elde edilen filmlerin kalınlıkları hassas tartım yöntemi ile bulunmuştur. Cam alt tabanlar üzerinde film oluşturulmadan önce tek tek hassas terazide tartılmış ve adlandırılmıştır. Cam alt tabanlar film oluştuktan sonra yeniden tartılmıştır. Burada M_s-M_i filmin kütlesini, ρ filmin yoğunluğunu, A ise cam alt tabanın yüzey alanıdır. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiş ve CuS için yoğunluk değeri 4.6 g/cm^{3}olarak alınmıştır. Film kalınlıkları,

$$t = \frac{M_s - M_i}{A.r} = \frac{\Delta M}{A.r} \tag{3.8}$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY) kullanılarak 27, 50, 70 ^{o}C'de farklı derişimlerde (0.1, 0.3, 0.5 M) cam alttabanlar üzerinde elde edilen CuS ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelenip yorumlanmıştır.

4.1. CuS İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Analizleri

X-ışını kırınım yöntemi yarıiletken ince filmlerin kristalleşme durumunu, malzemenin içerdiği fazları, sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı fazları, tanecik boyutunu, tercihli yönelimi, kimyasal kompozisyonu ve örgüye ait hücre parametrelerini belirlemede bizlere yol gösterir.

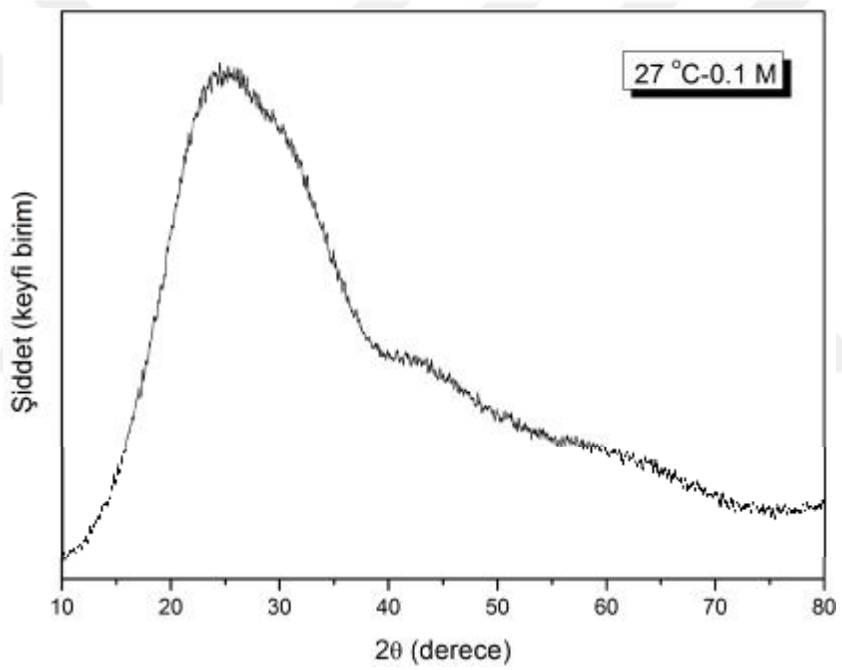
27, 50, 70 ^{o}C'de amorf cam alttabanlar üzerinde kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilen CuS ince filmlerin X-ışını analizleri yapıldı. 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'de depo edilen CuS ince filmlerin X-ışını kırınım ölçümleri $2\theta=10^{o}$-80° aralığında alınmıştır. Ölçümlerde X-ışını aletinin tarama hızı (3 derece/dakika) sabit tutulmuş ve otomatik veri hafızası kullanılmıştır. X-ışını kırınım grafiklerinde dikey eksen X-ışını kırınım şiddetini, yatay eksen ise Bragg kırınım açısı olmak üzere 2θ'yı göstermektedir. Bu açı yardımı ve aşağıda verilen Bragg eşitliği kullanılarak

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad 4.1$$

piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı bulunmuştur. Bulunan, 2θ ve d-değeri bakır sülfürün PDF standart kartındaki değer ile karşılaştırıldı. CuS filmin amorf ve polikristal yapıda hekzagonal fazda büyüdüğü görülmüştür. Hekzagonal kristal yapının birim hücre parametreleri ($a=b\neq c$) ve örgü parametreleri arasındaki d-aralığı aşağıda verilen eşitlik 4.1 karakterize edilmiştir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad 4.2$$

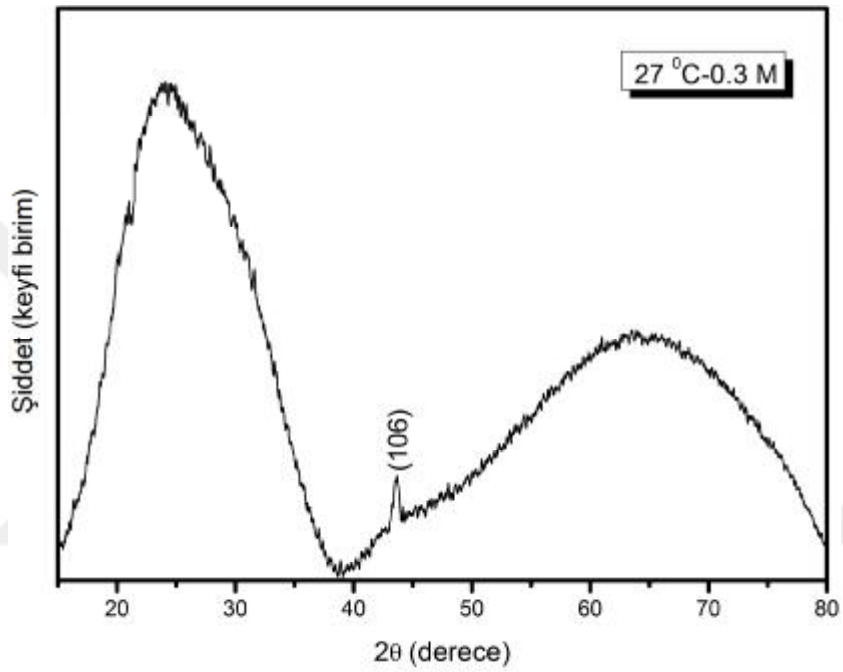
Bakır sülfür ince filmlerin; 2θ değerleri, düzlemler arası *d*-aralıkları bununla birlikte (*hkl*) Miller indisleri, örgü parametreleri (*a*, *b*, *c*) belirlendi. Ayrıca, CuS ince filmlerin kristal yapıları, fazları, birim hücre yoğunlukları (ρ) ve örgü hacimleri (*V*) hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. 27 ^{o}C'de 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

Kimyasal depolama yöntemi ile 27, 50, 70 ^{o}C sıcaklıklarda cam alttabanlar üzerinde yarıiletken CuS ince filmleri üretilmiştir. 27 ^{o}C'de 0.1 M'de hazırlanan örneğin X-ışını kırınım deseni incelendiğinde yaklaşık 10°-40° aralığında geniş bir amorf tepenin oluştuğu görülmektedir. Bu da filmin amorf bir doku içinde küçük polikristalciklerden oluştuğunu göstermektedir. Filmin amorf dokuda bulunmasının

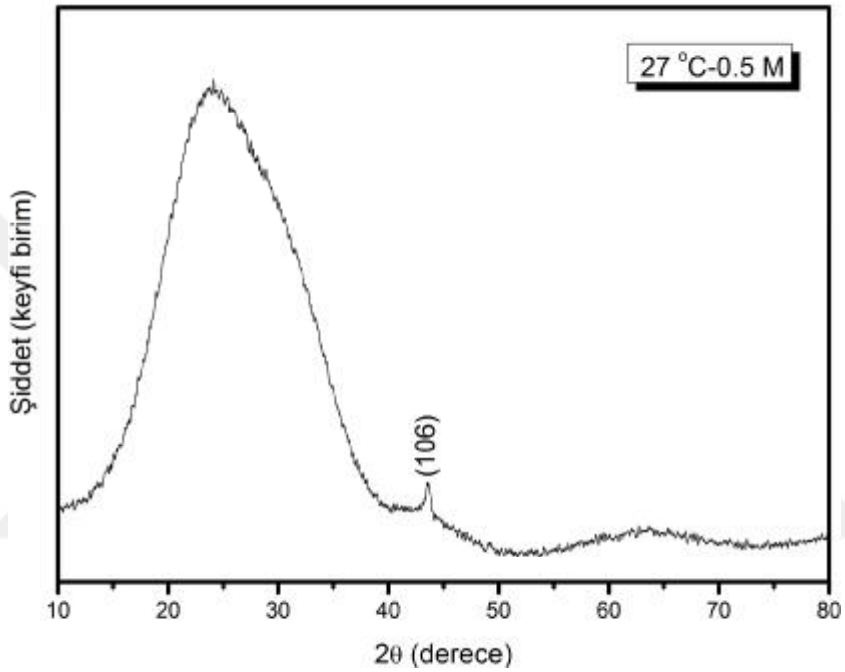
en büyük nedenlerinden biri olarak ince filmin düşük sıcaklıklarda (27 ^{o}C) elde edilmesi gösterilebilir. İnce film yeterli kalınlığa ulaşmadığından dolayı filmden bir cevap alınamamıştır. Literatürde benzer bir çalışma yapılmış olup yarıiletken CuS ince filmi amorf olarak bulunmuştur (E.Güneri, A.Kariper., 2012).



Şekil 4.2. 27 ^{o}C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

27 ^{o}C'de 0.3 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.2'de görülmektedir. Şekildeki X-ışını kırınım deseninde yaklaşık 10°-40° ve 50°-80° arasında geniş amorf iki tepe görülmektedir. Ayrıca şekilde 2θ=43.58^{o}'de küçük bir pik gözlenmiştir. Bu küçük pike karşılık gelen (*hkl*) düzlemi (*106*) olarak bulunmuştur. Bu pike ait düzlemler arası d-aralığı 2.075 *Å* olarak hesaplanmıştır. X-ışını kırınım analizlerinden bu küçük pikin CuS (Covellite, uzay grubu=194:P63/mmc) ince filmine ait olduğu ve CuS'nin standart PDF kartındaki (00-006-0464) değer ile uyumlu olduğu ve hekzagonal fazda

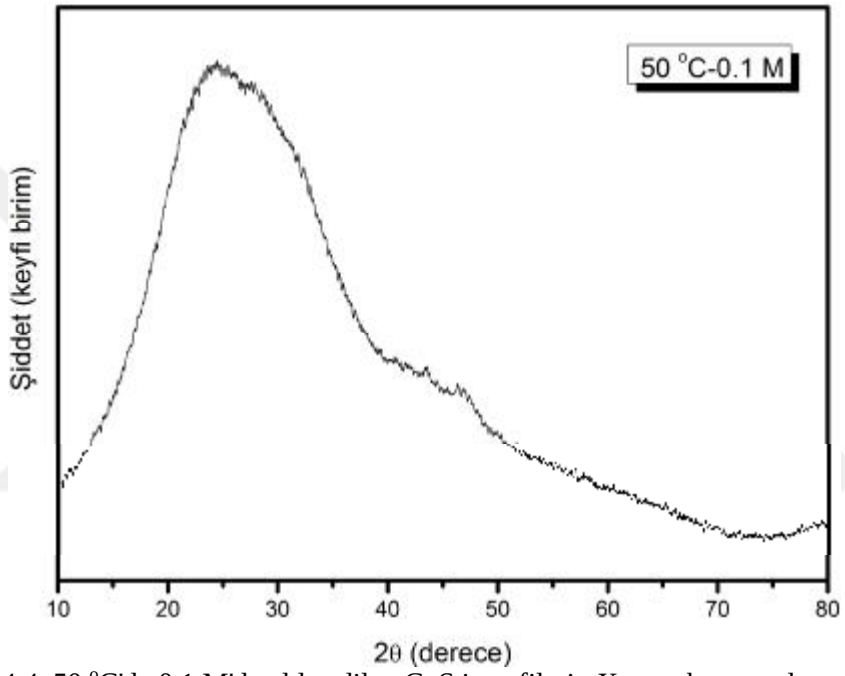
büyüdüğü belirlenmiştir. Literatürde Radyo Frekans saçılma yöntemi ile 30 dakika süresinde cam alttaban üzerinde CuS ince filmleri elde edilmiş ve bunların X-ışını çalışmaları yaplmış ve filmin amorf dokuda büyüdüğü bulunmuştur (Xiaodan Hong ve ark., 2017).



Şekil 4.3. 27 °C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

27 °C'de 0.5 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekildeki X-ışını kırınım deseninde yaklaşık olarak 10°-40° aralığında geniş bir tepe görülmüştür. Buradan, filmin amorf bir doku içinde büyüdüğü görülmektedir. Ayrıca şekilde 2θ=43.58^o'de küçük bir pik gözlenmiştir. Bu küçük pike karşılık gelen açı yardımı ile atom düzlemleri arasındaki *d*-aralığı 2.075 *Å* olarak bulunmuştur. Bulunan bu değere karşılık gelen Miller düzlemi (*106*) olarak belirlenmiştir. X-ışını kırınım analizlerinden bu küçük pikin CuS (Covellite, uzay grubu=194:P63/mmc) ince filmine ait olduğu ve filmin

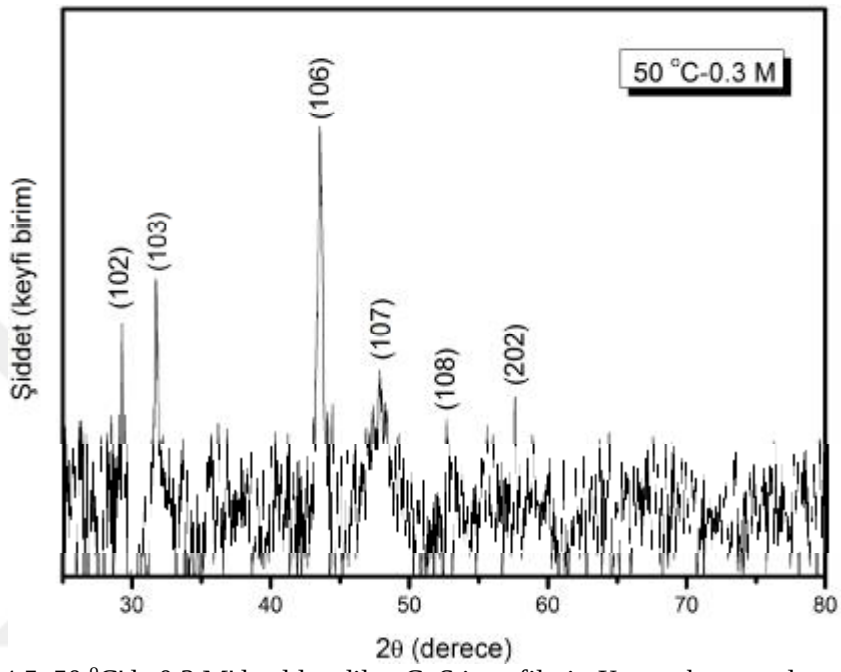
hekzagonal fazda büyüdüğü ve örgü parametreleri $a=b=3.792$ *Å*, $c=16.344$ *Å* olarak hesaplanmıştır. Bu örgü parametrelerinin oluşturduğu birim hacim ise 203.53 $Å^3$ bulunmuştur. Bu örneğin yoğunluğu yaklaşık olarak 4.68 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuçlar CuS'e ait PDF kartındaki verilen sonuçlar ile uyum içindedir (00-006-0464).



Şekil 4.4. 50 °C'de 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

50 °C'de 0.1 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.4'te görülmektedir. Şekildeki X-ışını kırınım deseninde 10°-40° arasında geniş bir amorf tepe görülmüştür. Burada oluşan tepenin bir kısmının cam alttabandan kaynaklandığı bir kısmının da bakır sülfürden kaynaklandığı görüşündeyiz. Bu sıcaklıkta oluşan bakır sülfür filmi 0.1 M'de yeterli kalınlığa ulaşmadığından ve alttabanın da amorf olması nedeni ile oluşan filmin de amorf yapı içinde büyüdüğü kanısındayız. Şekilde 40°-50° aralığında

küçük pikler görülmekte burada filmin amorf doku içinde küçük polikristalciklerden oluştuğu söylenebilir.



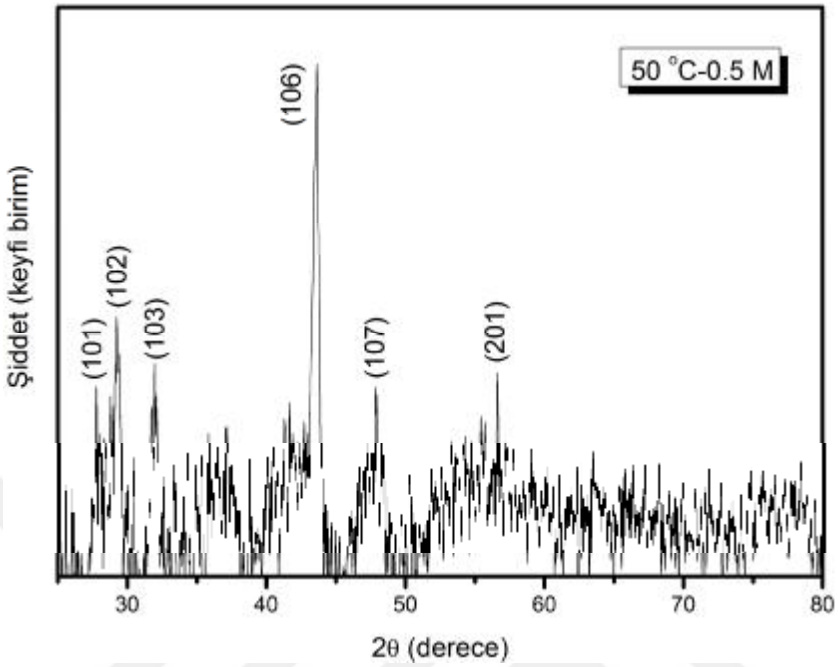
Şekil 4.5. 50 ^{o}C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

50 ^{o}C'de 0.3 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.5'de verilmiştir. Şekilde 29.28^{o}, 31.79^{o}, 43.10^{o}, 47.78^{o}, 52.66^{o} ve 57.21^{o} pikler görülmektedir. Bu açı değerleri Bragg eşitliğinde yerine yazılarak bu piklere ait düzlemler arasındaki *d*-aralıkları bulunmuştur. Bulunan *d* değerleri çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde hesaplanan *d*-değerleri standart *d*-değeri ile karşılaştırldığında bu değerlerin uyum içinde oldukları görülmüştür. Bu piklere karşılık gelen (*hkl*) düzlemleri sırasıyla (*102*), (*103*), (*106*), (*107*), (*108*) ve (*202*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.5'te pikler arasındaki en şiddetli pikin 43.10^{o} olduğu ve bu pikin bakır sülfüre ait karakteristik pik olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi (*106*) düzlemi doğrultusunda kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu söylenebilir. CuS ince

filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. CuS ince filmlerin en büyük pikine ait olan örgü parametreleri; Çizelge 4.1'de verilen *d* değeri kullanılarak *a*=*b*=3.74, *c*=16.16 A^o olarak bulundu. Bulunan bu değerler hekzagonal fazdaki CuS'e ait örgü parametresi (*a*=*b*=3.79, *c*=16.34 A^o) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca, bakır sülfürün birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanmış olup bu hesaplanan değerler standart değerleri (PDF Kart No: 00-006-0464) ile aynı bulunmuştur. Yine, kimyasal depolama yöntemi ile CuS ince filmleri hazırlanmış bu filmlerin hekzagonal fazda büydükleri bulunmuş bu faza ait örgü parametreleri *a*=*b*=3.79 A^o ve *c*=16.34 A^o bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatür değerleri ile bire bir uyum içindedir (Sunil H. Chaki ve ark., 2013).

Çizelge 4.1. 50 ^{o}C'de 0.3 M'de elde edilen filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(*hkl*)	Hücre parametreleri *a=b≠c (Å)*		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
2*θ* (˚)	*d* (*Å*)	2*θ* (˚)	*d* (*Å*)		Standart	Hesaplanan		
29.27	3.04	29.28	3.01	(*102*)	3.79 16.34	3.74 16.16	199.73	4.77
31.78	2.81	31.98	2.78	(*103*)				
43.10	2.09	43.59	2.07	(*106*)				
47.78	1.90	47.58	1.88	(*107*)				
52.71	1.73	52.66	1.73	(*108*)				
57.21	1.60	57.57	1.60	(*202*)				



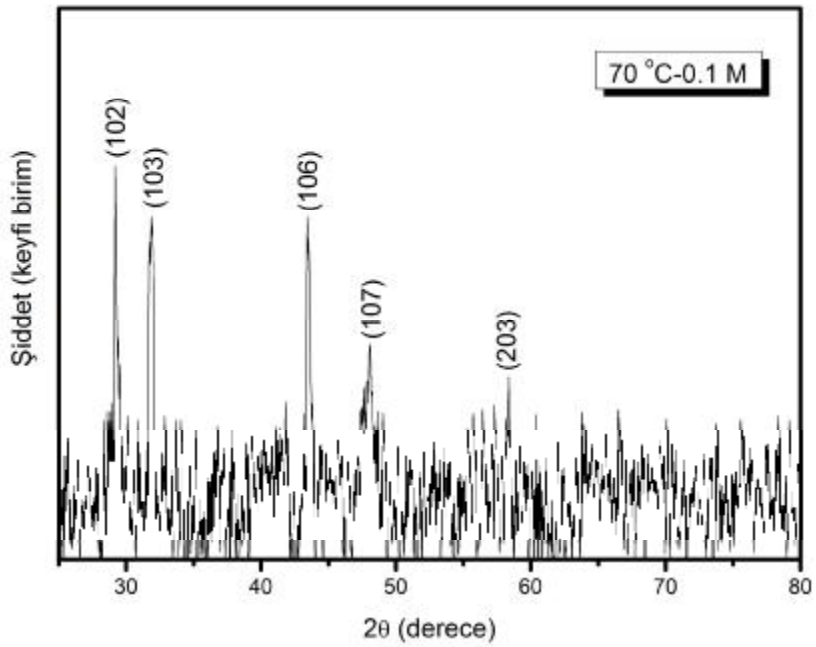
Şekil 4.6. 50 ^{o}C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

50 ^{o}C'de 0.5 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.6'da görülmektedir. Şekilde 27.76^{o}, 29.24^{o}, 31.96^{o}, 43.62^{o}, 47.84^{o} ve 56.62^{o} pikler görülmektedir. Bu açı değerleri Bragg eşitliğinde yerine yazılarak bu piklere ait düzlemler arasındaki *d*-aralıkları bulunmuştur. Bulunan *d* değerleri çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde hesaplanan *d*-aralık değerleri standart *d*-değeri ile karşılaştırldığında bu değerlerin birbiriyle uyumlu oldukları görülmüştür. Bu piklere karşılık gelen (*hkl*) Miller düzlemleri sırasıyla (*101*), (*102*), (*103*), (*106*), (*107*) ve (*201*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.6'te pikler arasındaki en şiddetli pikin 43.62^{o} olduğu ve terichli yönelimin bu yönde olduğu açıkça görülmüştür. Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi (*106*) düzlemi doğrultusunda kristallenmenin diğer düzlemlere göre daha fazla olduğu söylenebilir. CuS ince filmlerin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. CuS ince filmlerin en büyük pikine ait olan örgü parametreleri; Çizelge 4.2'de verilen *d*-değeri kullanılarak $a=b=3.74\ A^{o}$, $c=16.17\ A^{o}$

olarak bulundu. Bulunan bu değerler hekzagonal fazdaki CuS'e ait örgü parametresi (a=b=3.79 A^o, c=16.34 A^o) değeri ile bire bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca, bakır sülfürün birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanmış olup bu hesaplanan değerler standart değerleri (PDF Kart No: 00-006-0464) ile aynı bulunmuştur. Bu değerler çizelge 4.2'de verilmiştir (Y.Huang ve ark., 2008).

Çizelge 4.2. 50 ^{o}C'de 0.5 M'de elde edilen ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(*hkl*)	Hücre parametreleri *a=b≠c (Å)*		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
2*θ* (˚)	*d* (*Å*)	2*θ* (˚)	*d* (*Å*)		Standart	Hesaplanan		
27.68	3.22	27.76	3.17	*(101)*	3.79 16.34	3.74 16.17	199.50	4.77
29.27	3.04	29.24	3.01	*(102)*				
31.78	2.81	31.96	2.78	*(103)*				
43.10	2.09	43.62	2.07	*(106)*				
47.78	1.90	47.84	1.88	*(107)*				
56.25	1.63	66.62	1.62	*(201)*				



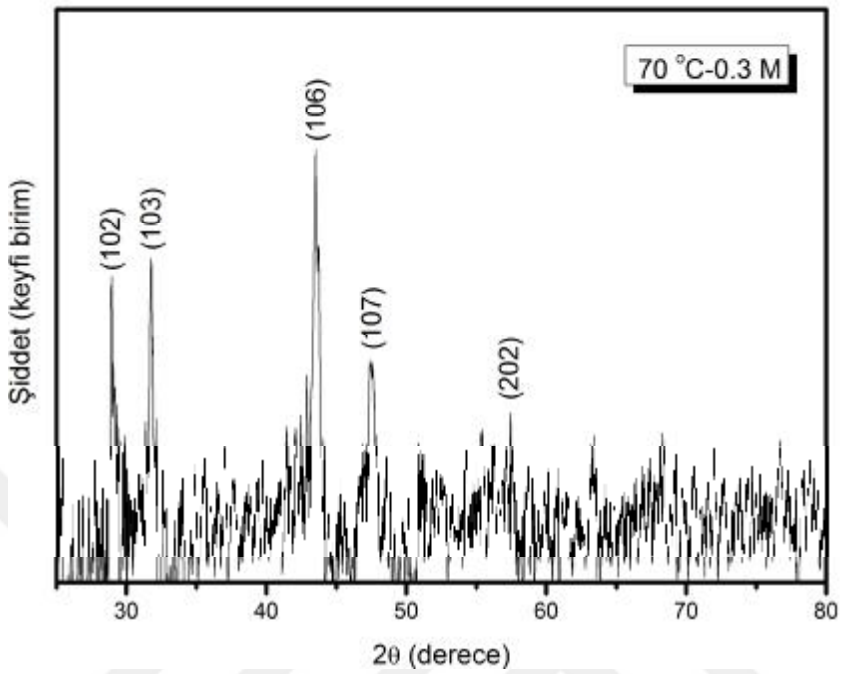
Şekil 4.7. 70 ^{o}C'de 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

70 ^{o}C'de 0.1 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekilde 29.20^{o}, 31.88^{o}, 43.20^{o}, 48.08^{o} ve 58.40^{o} bir çok pik gözlenmiştir. Bu açı değerlerine karşılık gelen atom düzlemleri arasındaki *d*-uzaklığı Bragg eşitliği ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değerleri çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi hesaplanan *d*-değerleri standart *d*-değerleri ile uyum (PDF-00-006-0464) içindedir. Bu piklere karşılık gelen *(hkl)* yansıma düzlemleri sırasıyla (*102*), (*103*) (*106*), (*107*) ve (*203*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.7'de pikler arasındaki en şiddetli pikin 29.20^{o} olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda atomların (*102*) yönünde büyüdüğünü göstermektedir. CuS ince filminin baskın pikine ait örgü parametrelerini hesaplamak için çizelge 4.3'te verilen *d*-değeri kullanılarak *a*=*b*=3.79 *A^{o}*, *c*=16.36 *A^{o}* bulunmuştur. Bulunan bu değer hekzagonal yapıdaki bakır sülfüre ait standart örgü parametreleri *a*=*b*=3.79, *c*=16.34 *A^{o}* değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, çizelge 4.3'te bakır sülfürün birim hücre hacmi ve yoğunluğu

hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler bakır sülfürün standart değerleri (PDF Kart No: 00-006-0464) ile uyum içindedir (A.M.Patil, 2013).

Çizelge 4.3. 70 ^{o}C'de 0.1 M'de elde edilen ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(*hkl*)	Hücre parametreleri *a=b≠c*		V ($Å$)^3	ρ (g/cm^3)
2*θ* (˚)	*d* (*Å*)	2*θ* (˚)	*d* (*Å*)		Standart	Hesaplanan		
29.27	3.04	29.20	3.16	*(102)*	3.79 16.34	3.79 16.36	203.53	4.68
31.78	2.81	31.88	2.81	*(103)*				
43.10	2.09	43.20	2.13	*(106)*				
47.78	1.90	48.08	1.92	*(107)*				
58.68	1.57	58.40	1.57	*(203)*				



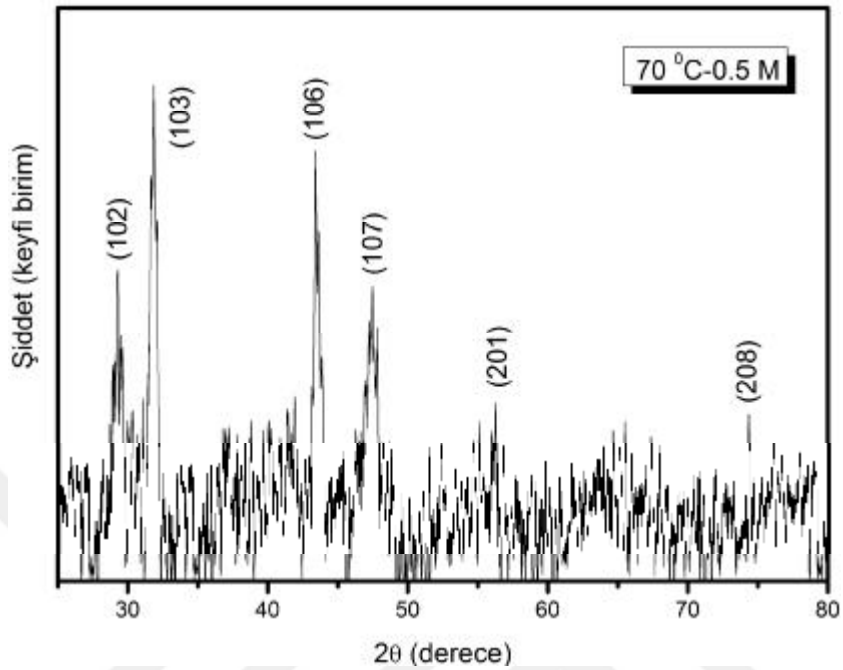
Şekil 4.8. 70 ^{o}C'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

70 ^{o}C'de 0.3 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen bakır sülfür yarıiletken ince filmi için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilde 29.32^{o}, 31.76^{o}, 43.53^{o}, 47.46^{o}, 57.48^{o} bir çok pik gözlenmiştir. Bu açı değerlerinden yararlanarak piklerle ilgili atom düzlemleri arasındaki *d*-uzaklığı Bragg yasası ile hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değerleri çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi hesaplanan *d*-değerleri standart *d*-değerleri ile uyum içinde bulunmuştur. Piklere karşılık gelen Miller yansıma düzlemleri sırasıyla (*102*), (*103*) (*106*), (*107*) ve (*202*) bulunmuştur. Şekil 4.8'de pikler arasındaki en şiddetli pik 43.53^{o} olduğu görülmektedir. Burada tercihli yönelimin (*106*) düzlemi boyunca olduğu ayrıca kristallenmenin daha fazla olduğu söylenebilir. Yarıiletken bakır sülfür ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır sülfür ince filminin en büyük pikine ait olan *d*-değeri ve (*hkl*) indislerini kullanılarak örgü parametreleri $a=b=3.74\ A^{o}$ $c=16.18\ A^{o}$ olarak

bulunmuştur. Bulunan bu değerler hekzagonal yapıdaki bakır sülfüre ait standart örgü parametresi $a=b=3.79\ A^o$ $c=16.34\ A^o$ değerleri ile uyumludur. Çizelge 4.4'te bakır sülfürün birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu değerler bakır sülfürün standart değerleri (PDF Kart No: 00-006-0464) ile uyum içindedir (Chozhidakath Damodharan Sunesh ve ark., 2017).

Çizelge 4.4. 70 ^oC'de 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(*hkl*)	Hücre parametreleri *a=b≠c (Å)*		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
2*θ* (˚)	*d* (*Å*)	2*θ* (˚)	*d* (*Å*)		Standart	Hesaplanan		
29.27	3.04	29.32	3.04	*(102)*	3.79 16.34	3.74 16.18	203.53	4.68
31.78	2.81	31.76	2.82	*(103)*				
43.10	2.09	43.53	2.08	*(106)*				
47.78	1.90	47.46	1.91	*(107)*				
57.21	1.60	57.48	1.60	*(202)*				



Şekil 4.9. 70 ^{o}C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseni

70 ^{o}C'de 0.5 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmin için X-ışını kırınım deseni Şekil 4.9'da görülmektedir. Şekilde 29.30^{o}, 31.86^{o}, 43.16^{o}, 47.84^{o}, 56.28^{o} ve 74.10^{o} bir çok pik gözlenmiştir. Bu açı değerleri Bragg eşitliğinde yerine yazılarak düzlemler arasındaki *d*-uzaklıkları hesaplanmıştır. Hesaplanan *d*-değerleri çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.5'ten de görüldüğü gibi hesaplanan *d*-değerleri standart *d*-değerleri ile uyum içindedir (PDF No:00-006-0464). Piklere karşılık gelen Miller (hkl) düzlemleri sırası ile (*102*), (*103*), (*106*), (*107*), (*201*) ve (*208*) şeklinde bulunmuştur. Şekil 4.8'de en şiddetli pikler 31.86^{o} ve 43.16^{o} olan piklerdir. Burada tercihli yönelimin (*103*), (*106*) düzlemleri boyunca olduğu ve kristallenmenin daha fazla bu düzlemler boyunca olduğu söylenebilir. Bu sonuçlardan yarıiletken bakır sülfür ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü tespit edilmiştir. Bakır sülfür ince filminin en büyük pikine ait olan örgü parametreleri çizelge 4.5'te verilen (*hkl*) ve *d*-değerleri kullanılarak

kristal kafese ait örgü parametreleri $a=b=3.77\ A^o$, $c=16.28\ A^o$ bulunmuştur. Bulunan bu değerler hekzagonal yapıdaki bakır sülfüre ait standart örgü parametresi değerleri ($a=3.79\ A^o$ $c=16.34\ A^o$) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Çizelge 4.5'te görülen bakır sülfürün birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu hesaplanan değerler bakır sülfüre ait standart değerler (PDF Kart No: 00-006-0464) ile uyum içindedir.

Çizelge 4.5. 70 ^{o}C'de 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmin standart ve hesaplanan kristal parametre değerleri

Standart değerler		Hesaplanan değerler		(*hkl*)	Hücre parametreleri *a=b≠c (Å)*		V $(Å)^3$	ρ (g/cm^3)
2*θ* (˚)	*d* (*Å*)	2*θ* (˚)	*d* (*Å*)		Standart	Hesaplanan		
29.27	3.04	29.30	3.05	*(102)*	3.79 16.34	3.77 16.28	203.53	4.68
31.78	2.81	31.86	2.81	*(103)*				
43.10	2.09	43.16	2.09	*(106)*				
47.78	1.90	47.84	1.90	*(107)*				
56.25	1.63	56.28	1.63	*(201)*				
73.99	1.28	74.10	1.28	*(208)*				

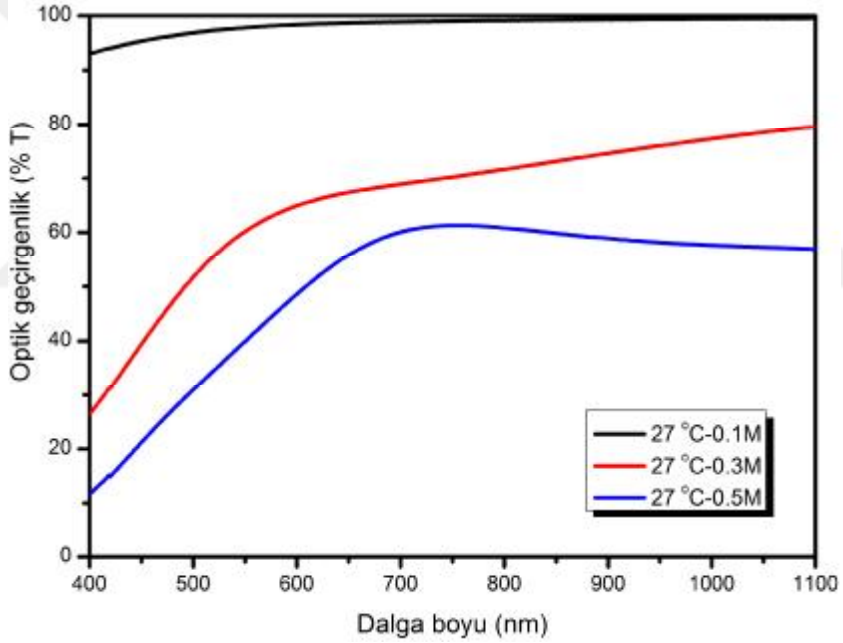
4.2. Bakır Sülfür Yarıiletken İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Bakır sülfür (CuS) yarıiletken ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik ölçümleri; filmlerin optik geçirgenliği, soğurması, yasak enerji aralığı, yansıması ve kırılma indisi gibi fiziksel özellikleri hakkında bizlere bilgi verir. Kimyasal depolama yöntemi ile amorf cam alttabanlar üzerine hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığında optik geçirgenlik (% *T*) ve optik soğurma (*A*) ölçümleri Perkin Elmer UV-Vis Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak λ=300-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Önce sistemin zemin düzeltmesi yapılarak cam alttabandan geçen ışınım normalize edildi. Böylece yarıiletken CuS ince filmleri üzerinden okunacak oda

sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerler cam alttaban soğurmasından bağımsız hale getirildi.

4.2.1. CuS İnce Filmlerin Optik Analizleri

Yarıiletken CuS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile 27 ^{o}C (72 saat), 50 ^{o}C (280-480 dakika) ve 70 ^{o}C'de (90-140 dakika) farklı bakır sülfat ($CuSO_4$) molaritelerinde (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M) hazırlandı. Hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı grafikleri çizildi.

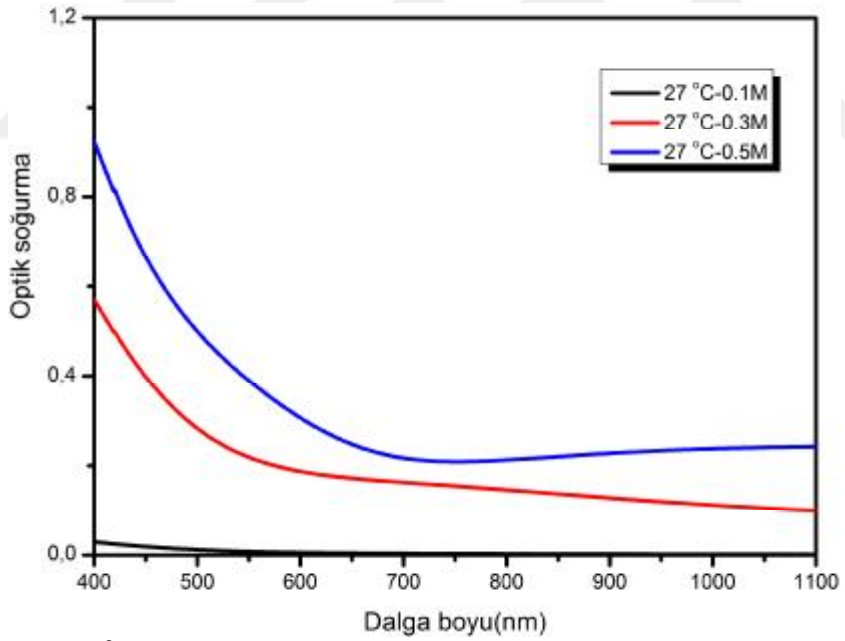


Şekil 4.10. 27°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği

27 ^{o}C'de 0.1, 0.3 ve 0.5 M'da hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri şekil 4.10 verilmiştir. 0.1 M'da hazırlanan yarıiletken CuS filmin görünür bölgedeki (400-700 nm) optik geçirgenlik değerleri % 93-98.6 olarak bulunmuştur. 700 nm'den sonra (kızıl ötesi) geçirgenlik değeri

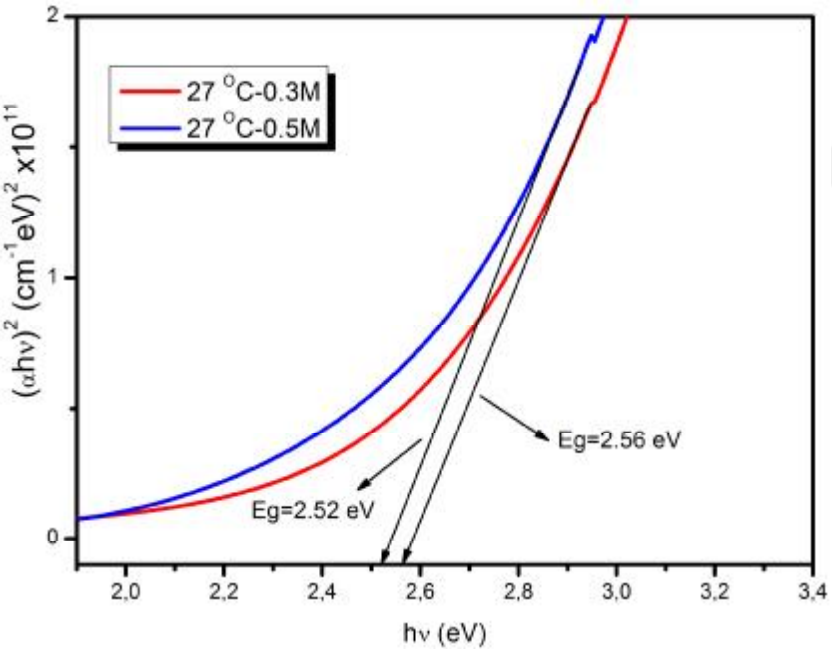
yaklaşık % 99 civarındadır. Burada film oluşturma sıcaklığı (27 ^{o}C) ve molarite değerleri (0.1 M) düşük olduğu için ince film yeterince bir kalınlık değerine sahip değildir. Bu nedenle CuS ince filmi gelen ışığın büyük bir kısmı geçirmektedir.

27 ^{o}C ve 0.3 M'da hazırlanan CuS filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık % 26.3-68.5 bulunmuştur. 800 nm den sonra geçirgenlik değerleri yaklaşık % 70 üzerinde bulunmuştur. Burada madde miktarı ile birlikte film kalınlığı bir miktar artmış ve optik geçirgenlik değeri azalmıştır. 27 ^{o}C ve 0.5 M'da hazırlanan yarıiletken CuS ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık % 11.8-60.3 bulunmuştur. Kızıl ötesi bölgede (700 nm'den sonra) geçirgenlik değerleri yaklaşık % 61.3 üzerinde bulunmuştur. Molarite değerinin artışı ile birlikte film kalınlıklarının artığı ve optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.11. 27 ^{o}C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği

27 ^{o}C'de 0.1, 0.3 ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik soğurma grafiği Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi 0.1 M'da hazırlanan CuS ince filmin soğurma değeri hemen hemen sıfıra yakın çıkmıştır. Molaritenin 0.3 olduğu durumda görünür bölgede (400-700 nm) soğurma değerleri yaklaşık 0.56-0.16 değerinde bulunmuştur. Yüksek dalga boylarında soğurma değeri azalarak yaklaşık 0.2 civarında çıkmıştır. Molarite değerlerinin 0.5 olduğu durumda ise görünür bölgede optik soğurma değeri yaklaşık 0.93-0.22 arasında bulunmuştur. Spektrumun kızıl ötesi bölgesinde optik soğurma değeri dalga boyu değeri ile azalarak yaklaşık 0.3 civarında bulunmuştur. Literatürde benzer bir çalışma yapılmış olup bulunan sonuçlar ile uyum içindedir (Sunil H.Chaki ve ark., 2014).



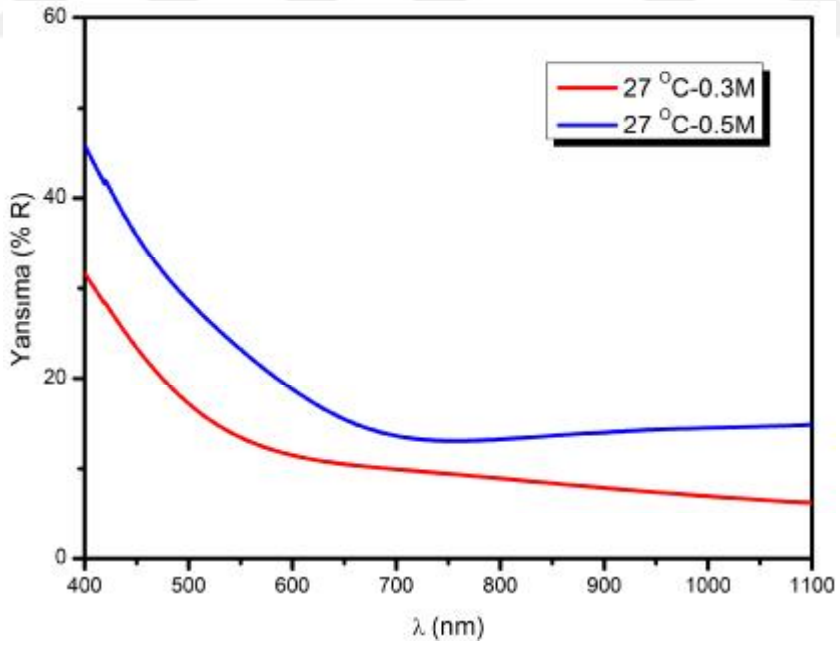
Şekil 4.12. 27°C'de CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine (hn) göre değişimi

Yarıiletken CuS ince filmler için yasak enerji aralığı değerleri aşağıdaki Tauch eşitliği yardımı ile hesaplandı.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \qquad 4.3$$

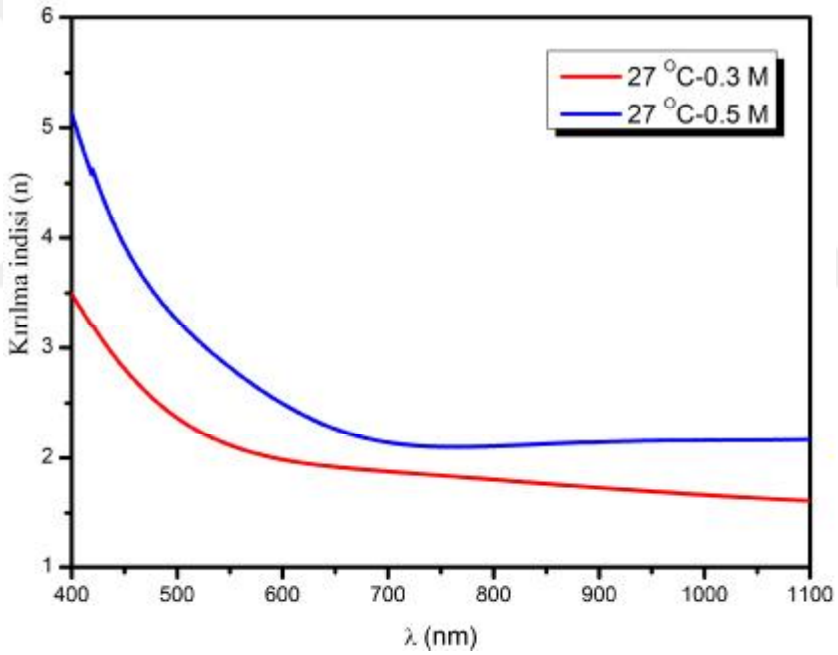
Burada α soğurma katsayısını, $h\nu$ foton enerjisini, A sabit bir sayıyı ve "n" 1/2 değerini aldığında dolaylı, 2 değerlerini aldığında ise doğrudan bant aralıklı geçişlere karşılık gelmektedir.

27 ^{o}C'de 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri için şekil 4.12'de görülen grafikler çizildi ve bu eğrilerden yasak enerji aralıkları 2.52, 2.56 eV olarak bulundu. Bulunan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Lunjuan Li ve ark., 2016). 0.1 M'da hazırlanan CuS ince filmi için yeterli miktarda film oluşmadığından bu filme ait yasak enerji aralığı değeri hesaplanamamıştır.



Şekil 4.13. 27 ^{o}C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği

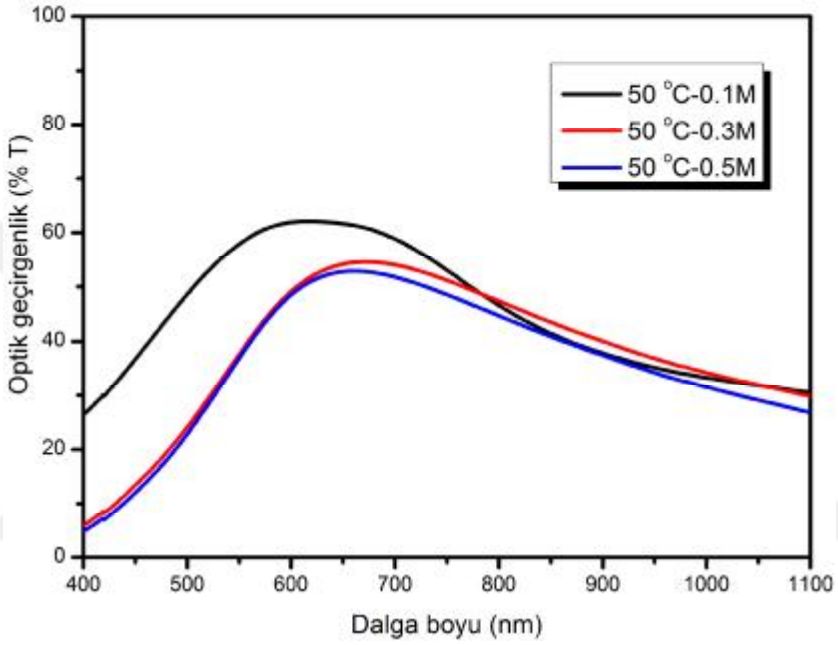
27 ^{o}C'de 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma grafiği 400-1100 nm için şekil 4.13'te görülmektedir. Şekil incelendiğinde 0.3 M'da üretilen CuS ince filmin görünür bölgedeki yansıma değerleri 400 nm'de %31.7 700 nm'de ise %9.8 değerlerine sahiptir. 0.5 M konsatrasyonda hazırlanan CuS filmi için görünür bölgedeki (400-700 nm) değerler %45.5 ve %13.6 bulunmuştur. Molaritenin artması ile yansıma katsaysayının bir miktar artığı görülmektedir. Dalga boyunun artışı ile kızıl ötesi bölgesinde yansıma değerleri 0.3 molaritede hazırlanan film için yaklaşık %15 civarında, 0.5 molar için ise yaklaşık %10 civarında bulunmuştur.



Şekil 4.14. 27°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

27 ^{o}C'de 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken bakır sülfür (CuS) ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği şekil 4.14'te verilmiştir. İnce filmin görünür bölge spektrumundaki kırılma indisi değerleri 0.3 M'de hazırlanan film için 3.5-1.87, 0.5 M'de hazırlanan film için 5.16-

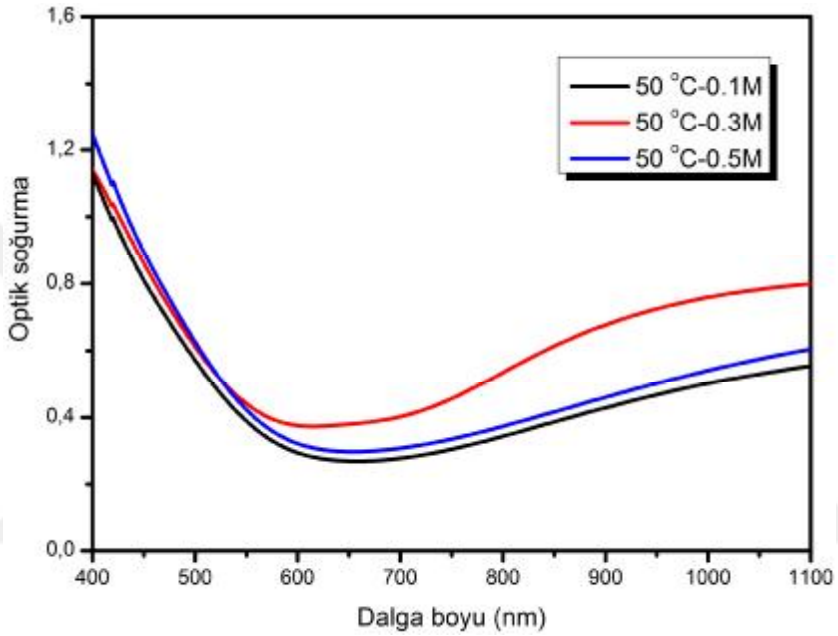
2.14 olarak bulunmuştur. Hesaplanan kırılma indisi değerleri literatürde hesaplanan değerler ile uyum içinde bulunmuştu (E.Güneri, A.Kariper., 2011). Burada molarite değerinin artması ile film yoğunluğuda bir artma gözlenmiş bu da filmde kırılma indisi değerlerinin artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.15. 50°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği

50 °C'de 0.1, 0.3 ve 0.5 M'da hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri Şekil 4.15 görülmektedir. 0.1 M'da hazırlanan yarıiletken CuS filmin 400-700 nm'deki optik geçirgenlik değerleri % 26.4-59.1 olarak bulunmuştur. 700 nm'den sonra (kızıl ötesi) geçirgenlik değeri ortalama % 38 civarındadır. 50 °C ve 0.3 M'de hazırlanan CuS filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık % 6-54 bulunmuştur. 800 nm'den sonra geçirgenlik değerleri yaklaşık % 40 civarında bulunmuştur. Burada madde miktarı ile birlikte film kalınlığı bir miktar artmış ve optik geçirgenlik değeri azalmıştır. 50 °C ve 0.5 M'da hazırlanan yarıiletken CuS

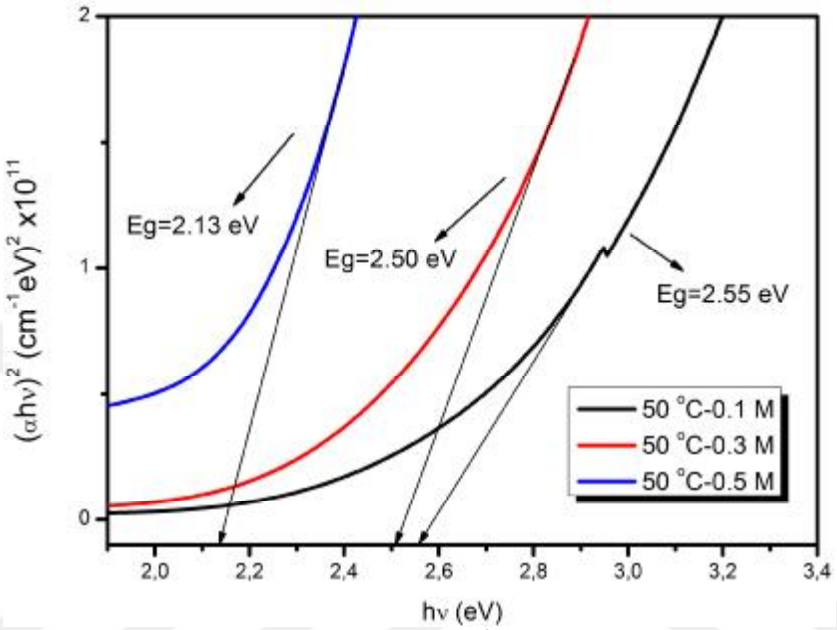
ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm de yaklaşık % 27-58.5 bulunmuştur. Kızıl ötesi bölgede (700 nm'den sonra) geçirgenlik değerleri yaklaşık % 37 civarında bulunmuştur. Molarite değerinin artışı ile birlikte film kalınlıklarının artığı ve optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.16. 50°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği

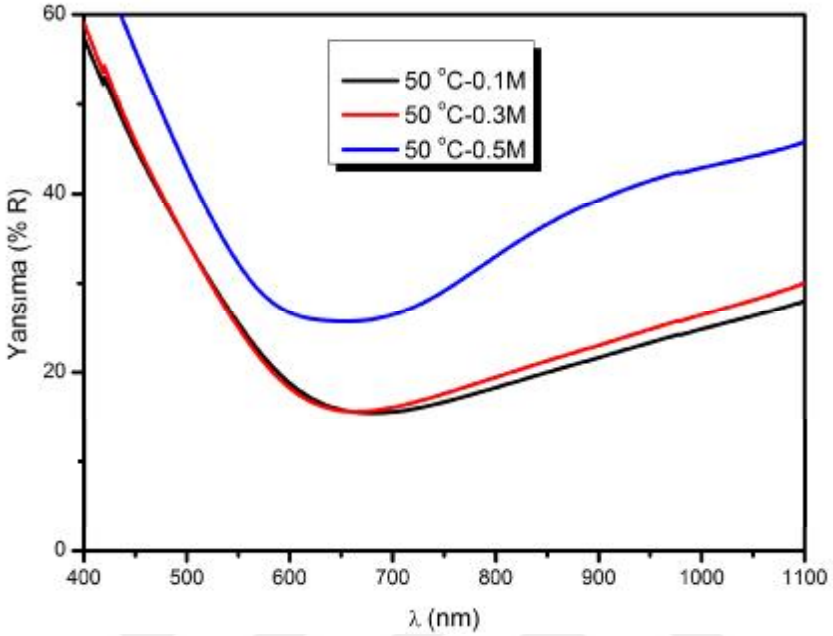
50 °C'de 0.1, 0.3, 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik soğurmalarının dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.16'da görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi 400-700 nm'ye kadar soğurma değerlerinde büyük bir farklılık görülmemektedir. 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M'de hazırlanan filmler için 400 nm deki soğurma değerleri 1.14 , 700 nm'deki değerleri ise sırasıyla 0.27, 0.39 ve 0.32 bulunmuştur. Kızıl ötesi bölgesinde 0.1 ve 0.5 M'de hazırlanan filmler için soğurma değeri ortalama 0.45 olarak görülmektedir. 0.3 M'de hazırlanan film için yakın kızıl ötesi bölgesinde soğurma değerleri 0.67

civarında olduğu görülmektedir. Bulunan soğurma değerleri literatürde bulunan değerler ile uyum içindedir (Yongjuan Lu ve ark., 2011).



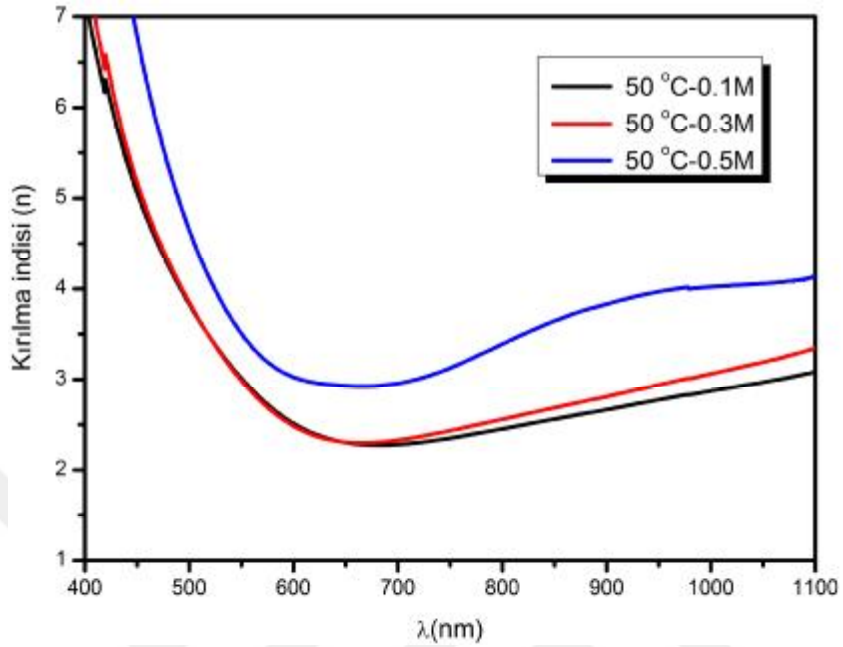
Şekil 4.17. 50°C'de CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine (hn) göre değişimi

50 °C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri için şekil 4.17'deki eğriler çizilmiştir ve bu eğrilerden yasak enerji aralıkları sırasıyla 2.13, 2.50, 2.55 eV olarak bulundu. Bulunan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Lunjuan Li ve ark., 2016).



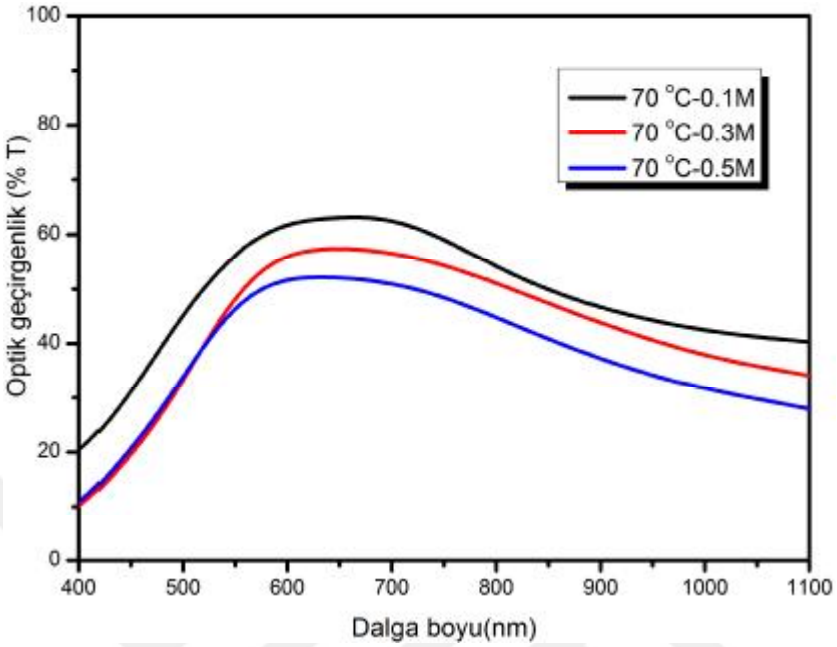
Şekil 4.18. 50 °C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği

50 °C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma grafiği 400-1100 nm için şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde 0.1 ve 0.3 M'de üretilen CuS ince filmlerin görünür bölgedeki yansıma değerlerinin birbirine yakın çıktığı görülmüştür. CuS ince filmlerin 400 nm'de sırasıyla yaklaşık %57 ve %59, 700 nm'de ise yaklaşık %16 ve %16.5 değerlerine sahiptir. 0.5 M konsatrasyonda hazırlanan CuS filmi için 400 nm değerleri %60'ın üzerinde ve 700 nm'deki değeri %26.5 bulunmuştur. Molarite değeri 0.5 M olduğunda yasıma değerlerinin artığı görülmüştür. Dalga boyunun artışı ile kızıl ötesi bölgesinde yansıma değerleri 0.1 ve 0.3 M için hazırlanan filmlerde yaklaşık %23.5 ve %25 civarında, 0.5 M için hazırlanan CuS filminde ise yaklaşık %41.5 civarında bulunmuştur.



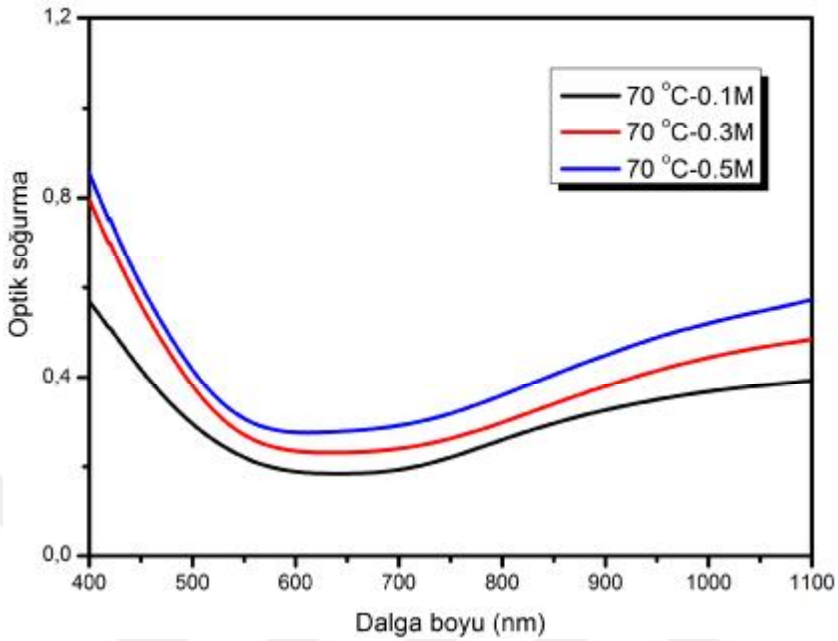
Şekil 4.19. 50°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

50 °C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği şekil 4.19'da görülmektedir. 0.1 ve 0.3 M'de elde edilen ince filmlerin görünür bölge ortasındaki (550 nm) kırılma indisi değerleri bir birlerine yakın değerler bulunmuştur. Bu değerler yaklaşık olarak 2.99 dur. 0.5 M'de hazırlanan CuS filmi için 550 nm'deki değer 3.5 olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu kırılma indisi değerleri literatürde hesaplanan değerler ile uyum içinde bulunmuştur (E.Güneri, A.Kariper., 2011).



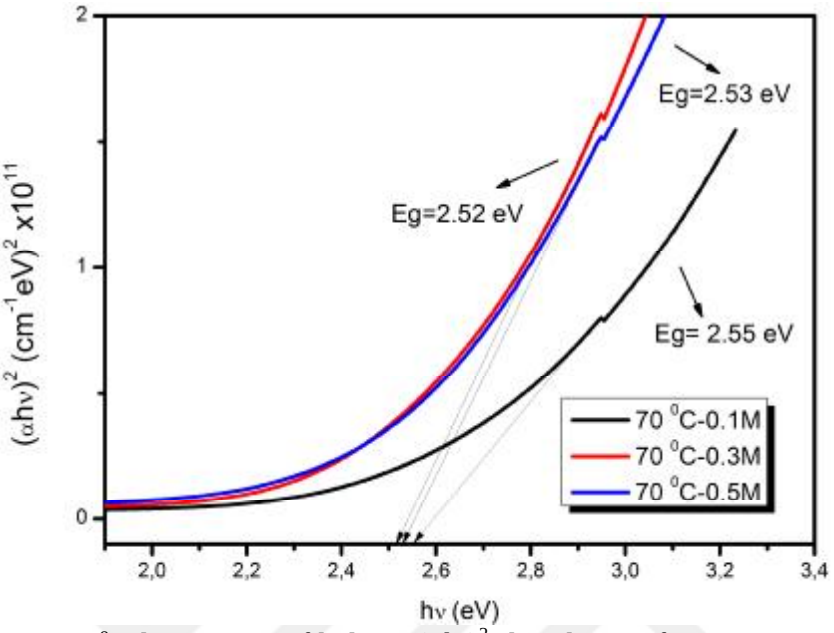
Şekil 4.20. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği

70 °C'de 0.1, 0.3 ve 0.5 M'de elde edilen yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri şekil 4.20'de verilmiştir. 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin 400-700 nm'deki optik geçirgenlik değerleri %20.3-62.4 olarak bulunmuştur. 700 nm'den sonra (kızıl ötesi) geçirgenlik değeri ortalama %46.8 civarındadır. 70 °C'de 0.3 M'de hazırlanan CuS filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık %10.4-56.6 bulunmuştur. 800 nm'den sonra geçirgenlik değerleri yaklaşık % 43.5 civarında bulunmuştur. 70 °C ve 0.5 M'de hazırlanan yarıiletken CuS ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık %10.4-50.6 bulunmuştur. Kızıl ötesi bölgede (700 nm'den sonra) geçirgenlik değerleri yaklaşık % 37.1 civarında bulunmuştur. Burada da molarite değerinin artışı ile birlikte film kalınlıklarının arttığı ve oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.



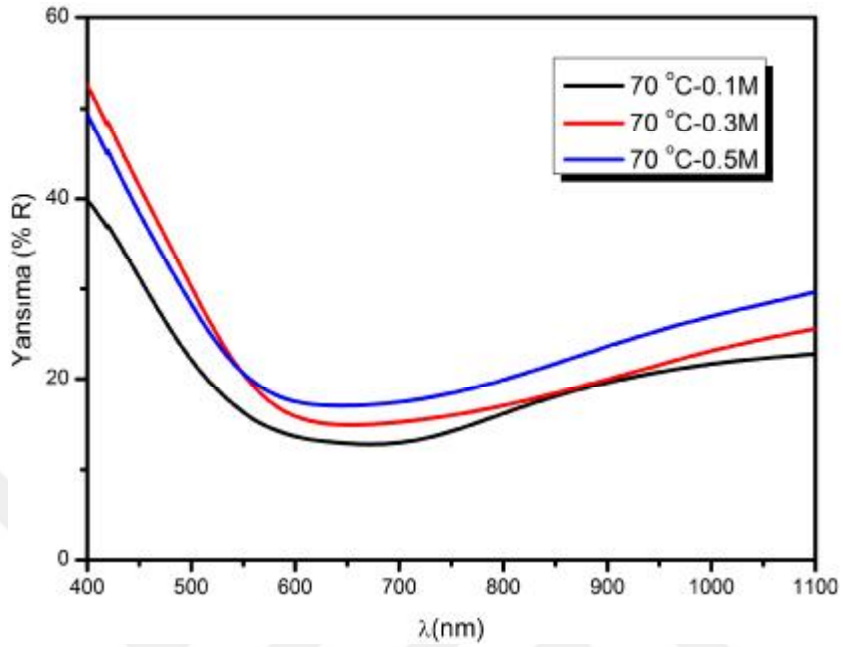
Şekil 4.21.70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği

70 °C'de 0.1, 0.3, 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik soğurmalarının dalga boyuna bağlı grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi 0.1 M'de elde edilen film için 400-700 nm'deki soğurma değerleri 0.56-0.19, 0.3 M'de hazırlanan CuS ince filmin 400-700 nm'deki soğurma değerleri 0.78-0.24, 0.5 M'de hazırlanan film için 400-700 nm'deki soğurma değerleri 0.85-0.29 bulunmuştur. Kızıl ötesi bölgesinde 0.1 ve 0.3 ve 0.5 M'de hazırlanan filmler için soğurma değeri ortalama sırasıyla 0.33, 0.38 ve 0.45 olarak bulunmuştur. Bulunan soğurma değerleri literatürde bulunan değerler ile uyum içindedir (He-Jee K ve ark., 2014).



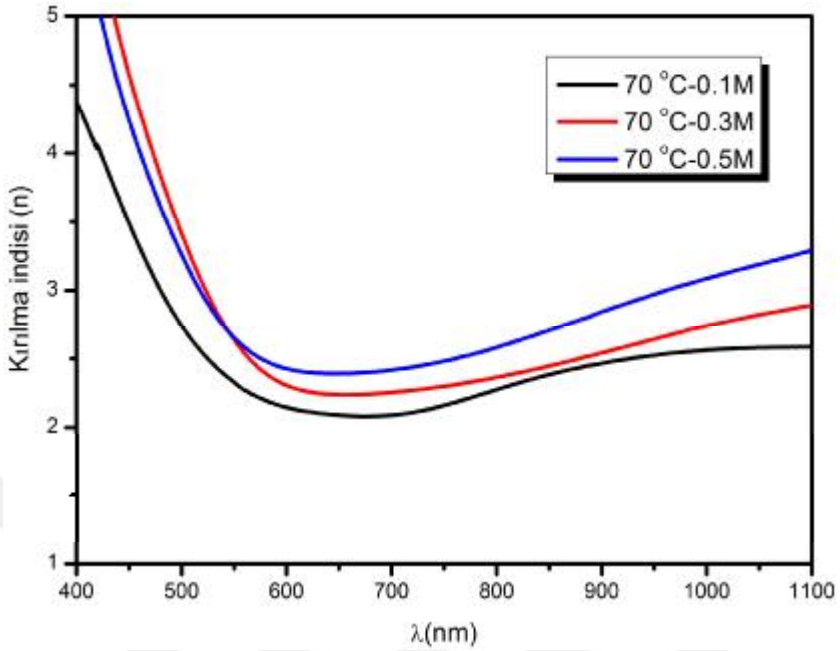
Şekil 4.22. 70°C'de CuS ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine ($h\nu$) göre değişimi

70 °C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda elde edilen yarıiletken CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri için şekil 4.22'deki eğriler çizilmiştir. Bu eğrilerden enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.52, 2.53 ve 2.55 eV olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Indra Puspitasari ve ark.,).



Şekil 4.23. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği

70 °C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma grafiği 400-1100 nm için şekil 4.23'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmlerin yansıma değerleri 400-700 nm görünür bölgesinde eksponaniyel olarak azalmaktadır. 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin 400-700 nm'de yansıma değeri %40-12.9, 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin 400-700 nm'de yansıma değeri %49.5-15.3, 0.5 M konsatrasyonda hazırlanan CuS filmi için 400-700 nm değerleri 52.4-17.6 bulunmuştur. Dalga boyunun artışı ile kızıl ötesi bölgesinde yansıma değerleri 0.1, 0.3, 0.5 M için hazırlanan filmlerde yaklaşık %19.5, %19.8 ve %23.7 olarak bulunmuştur.

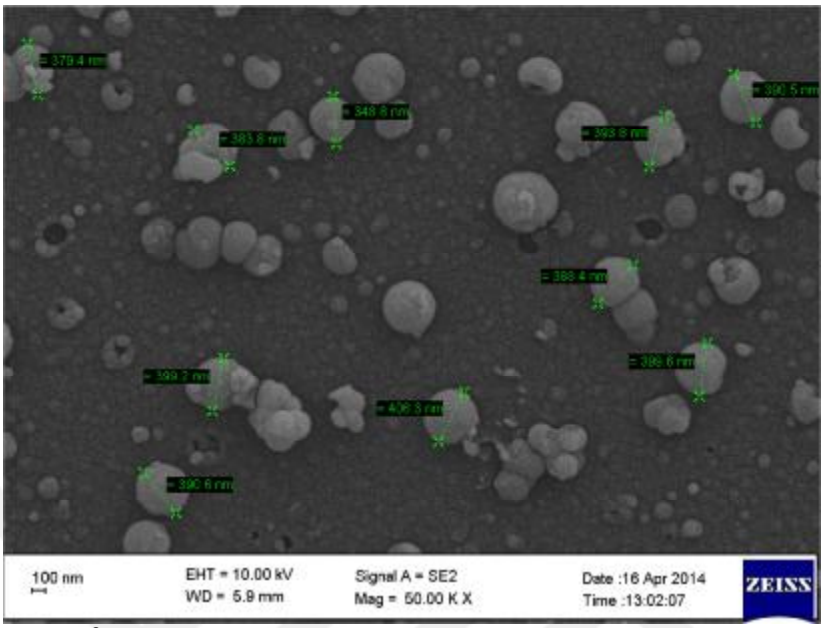


Şekil 4.24. 70°C'de CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

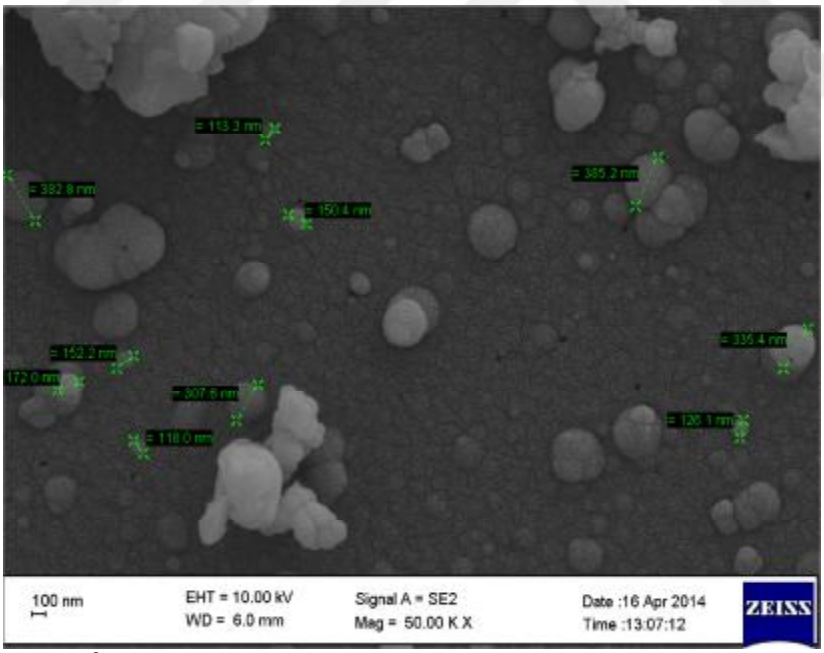
70 °C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda elde edilen yarıiletken CuS ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyuna bağlı grafiği şekil 4.24'te verilmiştir. 0.1 M'de elde edilen ince filmlerin görünür bölge ortasındaki (550 nm) kırılma indisi değeri 2.31 bulunmuştur. 0.3, 0.5 M'de hazırlanan CuS filmi için 550 nm'deki değer sırasıyla 2.63 ve 2.64 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyum içindedir.

4.3. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

CuS ince filmlerin FE-SEM görüntüleri incelenerek filmlerin, yüzey görüntüsü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları gibi morfolojik özellikleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Morfolojik özellikler filmin elektriksel ve optik özelliklerini de etkilemektedir.

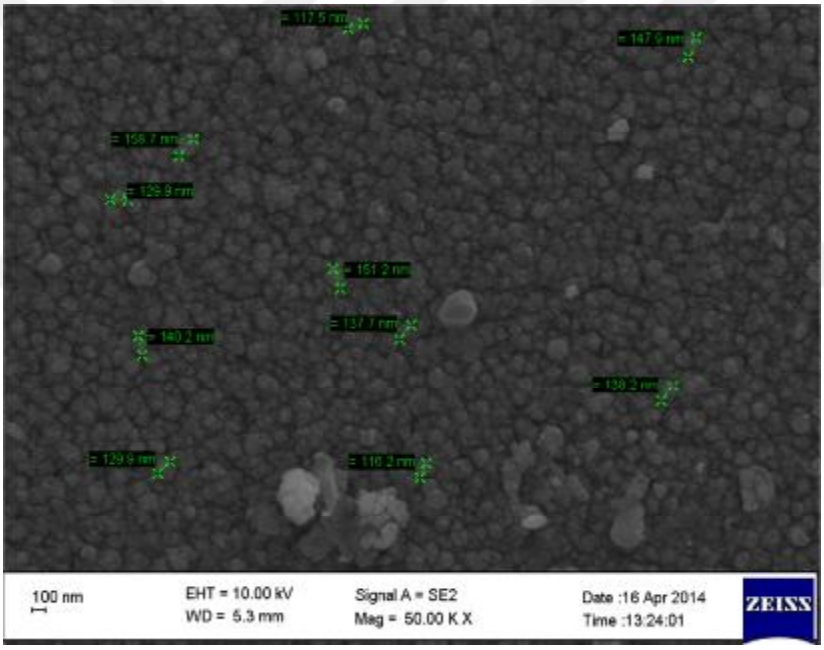


Şekil 4.25. 27 ^{o}C'de 0.3 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü

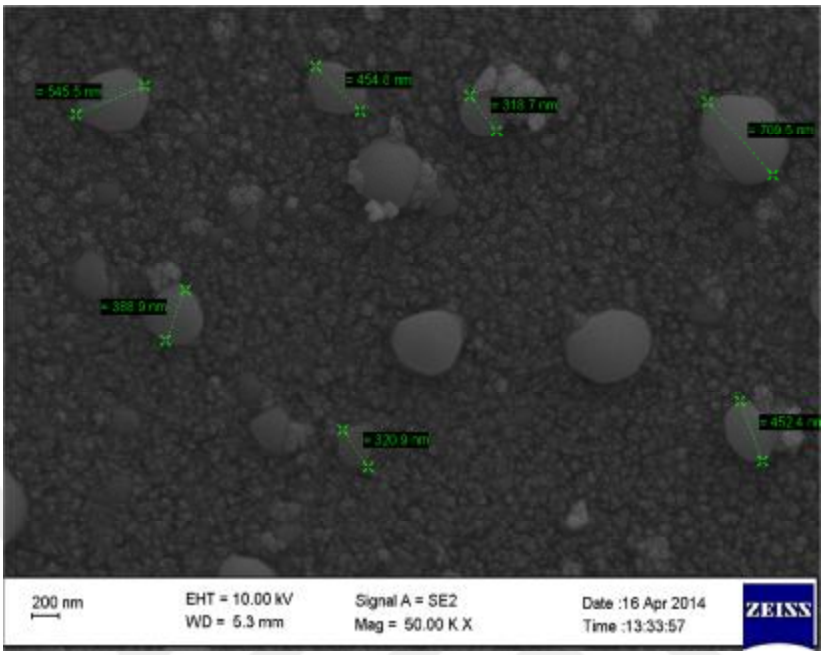


Şekil 4.26. 27 ^{o}C'de 0.5 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü

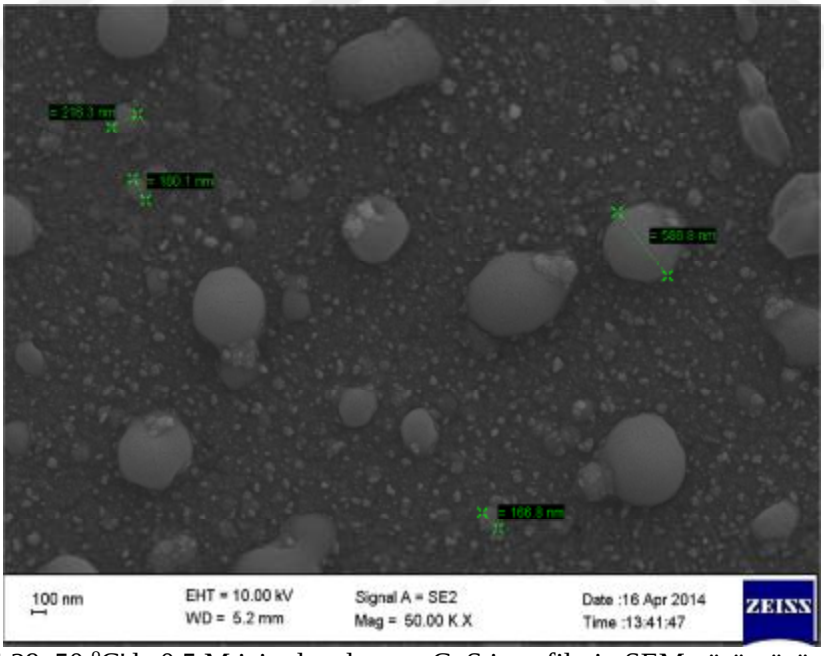
27°C'de 72 saatte depolanan bakır sülfür ince filmlerin yüzey morfolojisi Şekil 4.25'te gösterilmiştir. 0.3 M'lık yüzey morfolojik görüntüsünden filmi oluşturan taneciklerin küresel şekilde oluştuğu ve homojen olmayan bir düzende yerleştiği görülmektedir. Tanecik boyutlarının 348.8-406.3 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen FE-SEM görüntüleri literatür ile uyum içindedir (Sunil H.Chaki ve ark., 2014). 0.5 M'lık yüzey morfolojik görüntüsünden filmi oluşturan taneciklerin küresel şekilde oluştuğu ve homojen olmayan bir düzende yerleştiği görülmektedir. Tanecik boyutlarının 113.3-385.2 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. 50 ^{o}C'de 0.1 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü

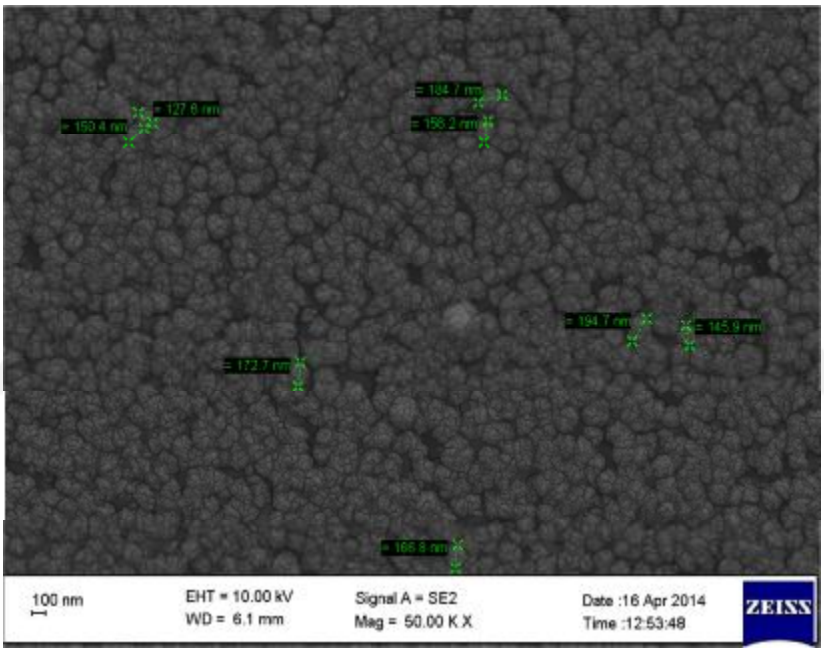


Şekil 4.28. 50 ^{o}C'de 0.3 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü

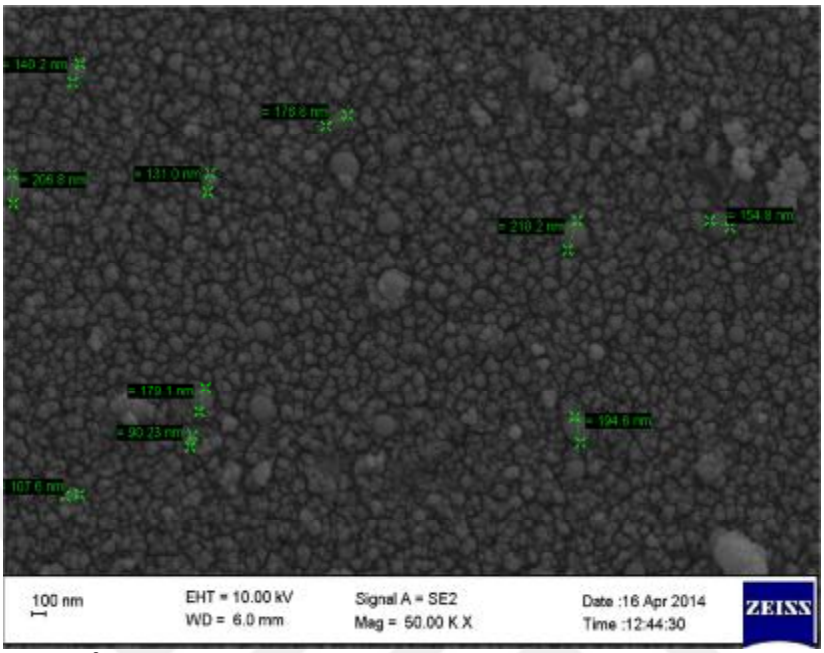


Şekil 4.29. 50 ^{o}C'de 0.5 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü

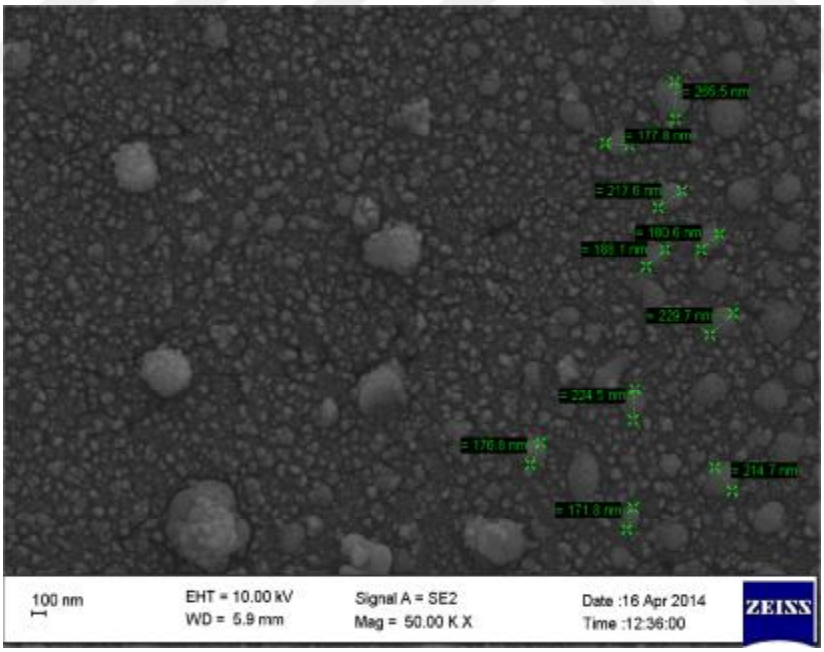
Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da 50 ^{o}C'de sırası ile 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'de 280-480 dakika süre aralığında depolanmış CuS ince filmlerin FE-SEM görüntüleri yer almaktadır. FE-SEM görüntülerinde molarite arttıkça kümeleşme sayısının azaldığı ve nano zerreciklerin heterojen yapıda dağılım gösterdiği ve tanecik yapısının bir miktar büyüdüğü görülmüştür. Tanecik boyutlarının ise 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M için sırası ile 116.2-158.7, 318.6-709.5, 166.8-586.8 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.30. 70 ^{o}C'de 0.1 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.31. 70 ^{o}C'de 0.3 M için depolanmış CuS ince filmin SEM



Şekil 4.32. 70 ^{o}C'de 0.5 M için depolanmış CuS ince filmin SEM görüntüsü

Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32'de 70 ^{o}C'de sırası ile 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'de depolanarak elde edilen CuS ince filmlerin FE-SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.30 FE-SEM görüntüsünde filmlerin küre benzeri taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Küre benzeri kümelerin homojen sayılabilecek bir dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Tanecik boyutlarının 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M için sırası ile 127.6-194.7, 143.2-218.2, 176.8-265.5 nm arasında değiştiği molaritenin artmasıyla tanecik büyüklüklerinin de arttığı tespit edilmiştir.

Film oluşum aşamasında oluşan çekirdekler tüm yüzeye dağılmış, daha sıkı ve boşluksuz kümeler (adacıklar) oluşmuştur. Maksimum çekirdeklenme süreci sağlandığında filmin kristalliği de artmıştır. Bu durumu XRD grafikleri de desteklemektedir. Bu görüntülerden Şekil 4.31'de filmleri oluşturan taneciklerin farklı şekil ve boyutlarda oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.32'de bakır sülfür ince filmlerin nano yapısında belirgin şekilde farklı yığılmalara sahip heterojen oluşum tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise büyüme ve çekirdekleşme sürelerinin farklı sıcaklık ve molaritelerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Depo edilen filmlerin tanecik boyutu ve yöneliminin alttabanın doğasına, çözeltinin sıcaklığına ve kompozisyon gibi birçok parametreye bağlı olduğu bilinmektedir (Ravichandran, 2009).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, yarıiletken bakır sülfür (CuS) ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde (27, 50, 70 ^{o}C) ve farklı derişimlerde (0.1, 0.3, 0.5 M) cam alttabanlar üzerinde elde edildi. Farklı sıcaklıklarda ve molaritelerde elde edilen CuS ince filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelendi. Yarıiletken CuS ince filmlerin X-ışını kırınım analizleri oda sıcaklığında $2q=10^{o}$-80° aralığında, 3 derece/dak. sabit tarama hızında ve otomatik veri hafızası kullanılarak yapıldı.

27 ^{o}C'de 0.1 M'de cam alttabanlar üzerinde hazırlanan yarıiletken bakır sülfür (CuS) ince filmin X-ışını kırınım (XRD) çalışmalarından amorf yapıda büyüdüğü görüldü. Yine 27 ^{o}C'de 0.3, 0.5 M'de hazırlanan CuS ince filmleri amorf yapıda büyüdükleri ve buna ilaveten kırınım desenlerinde $2\theta=43.58^{o}$ de küçük birer pik gözlenmiştir. Bu küçük piklere karşılık gelen (*hkl*) düzlemi (*106*) olarak bulunmuştur.

50 ^{o}C'de 0.1 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım deseninden filmin yine amorf yapıda büyüdüğü görülmektedir. 0.1 M'de bu sıcaklıkta hazırlanan CuS ince filmi yeterli kalınlığa ulaşmadığından ve kullanılan alttabanın cam (amorf) olması sebebiyle filmin de amorf yapıda büyüdüğü görülmüştür. 0.3 M'de 50 ^{o}C'de hazırlanan yarıiletken CuS filmi için X-ışını kırınım deseninden bakır sülfür ince filmin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü bulunmuştur. Filme ait örgü parametreleri ve düzlemler arası *d*-aralıkları hesaplanmıştır. Hesaplan değerlerin CuS'e ait standart değerler ile uyum içinde olduklar tespit edilmiştir. 50 ^{o}C'de 0.5 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmi için X-ışını kırınım grafiğinden bakır sülfür filimin polikristal yapıda ve hekzagonal fazda büyüdüğü görülmüştür. Yine filme ait örgü parametreleri (*a*, *b*, *c*) ve düzlemler arası *d*-aralıkları hesaplanmıştır. Hesaplan bu

değerlerin standart değerler ile bire bir uyum içinde oldukları görülmüştür. Filmin tercihli yöneliminin (*106*) düzlemi boyunca olduğu görülmüştür.

70 ^{o}C'de 0.1 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen bakır sülfür (CuS) ince filmin X-ışını kırınım deseniden filmin polikristal yapıda hekzagonal fazda olduğu bulunmuştur. Filme ait örgü parametreleri ve düzlemlar arası *d*-aralıklar hesaplanmış ve bu değerlerin CuS'e ait standart değerler ile uyum içinde oldukları görülmüştür. Tercihli yönelimin (*106*) düzlemi boyunca olduğu kırım deseninden görülmüştür. Ayrıca, CuS ince filmin birim hücre hacimi ve yoğunluğu hesaplanmış standart değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

70 ^{o}C'de 0.3 M'de cam alttaban üzerinde elde edilen CuS ince filmin X-ışını kırınım deseniden filmin polikristal yapıda hekzagonal fazda olduğu görülmüştür. Filme ait örgü parametreleri ve düzlemlar arası *d*-aralıklar hesaplanmış ve bu değerlerin CuS'e ait standart değerler ile uyum içinde oldukları görülmüştür. Burada yine tercihli yönelimin (*106*) düzlemi boyunca olduğu ve kristallenmenin daha fazla olduğu söylenebilir. CuS ince filmin birim hücre hacimi ve yoğunluğu hesaplanmış standart değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

0.3 M'de 70 ^{o}C'de cam alttaban üzerinde elde edilen bakır sülfür ince filmin X-ışını kırınım deseninden filmin polikristal yapıda hekzagonal fazda olduğu tespit edilmiştir. İnce filme ait örgü parametreleri ve düzlemlar arası *d*-aralıklar hesaplanmış ve bu değerlerin CuS'e ait standart değerler ile uyum içinde oldukları görülmüştür. Burada yine tercihli yönelimin (*106*) düzlemi boyunca olduğu ve kristallenmenin daha fazla olduğu söylenebilir. CuS ince filmin birim hücre hacimi ve yoğunluğu hesaplanmış standart değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Burada tercihli yönelimin (*103*), (*106*) düzlemleri boyunca olduğu ve kristallenmenin daha fazla bu düzlemler boyunca olduğu görülmüştür. Bakır sülfürün birim hücre hacmi ve yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu hesaplanan değerlerin bakır sülfüre ait standart değerler (PDF Kart No: 00-006-0464) ile uyum içinde oldukları görülmüştür.

27 ^{o}C (72 saat), ve farklı konsatrasyonlarda (0.1, 0.3, 0.5 M) cam alttabanlar üzerinde elde edilen CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri bulundu. 0.1 M'da hazırlanan CuS ince filmin görünür bölgedeki (400-700 nm) optik geçirgenlik değerleri %93-98.6, 0.3 M'da hazırlanan filmin % 26.3-68.5 ve 0.5 M'da hazırlanan filmin %11.8-60.3 bulundu. Çözelti molarite değerinin artışı ile birlikte film kalınlıklarının artığı ve optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı görüldü.

27 ^{o}C'de 0.1, 0.3 ve 0.5 M'de elde edilen CuS filmlerin optik soğurma değerleri bulundu. 0.1 M de hazırlanan CuS ince filmin görünür bölgedeki soğurma değerleri hemen hemen sıfıra yakın, 0.3 M'de hazırlanan film için soğurma değerleri 0.56-0.16 ve 0.5 M'de ise optik soğurma değeri yaklaşık 0.93-0.22 arasında bulundu. Spektrumun kızıl ötesi bölgesinde optik soğurma değeri dalga boyu değeri ile azalarak yaklaşık 0.3 civarında çıkmıştır. Burada, optik soğurma değerleri film kalınlığı ile artığı görüldü.

27 ^{o}C'de 0.3 M ve 0.5 M'de depolanan yarıiletken CuS ince filmlerinin enerji bant aralığı değerleri 2.52, 2.56 eV hesaplandı. 0.1 M'de depolanan CuS filmi için yeterli miktarda film oluşmadığından bu filme ait enerji bant aralığı değeri bulunamadı.

27 ^{o}C'de 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda depolanan CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma değerleri bulundu. 0.3 M'da üretilen CuS ince filmin görünür bölgedeki yansıma değerleri 400 nm'de %31.7 700 nm de ise %9.8 değerlerine olduğu bulundu. 0.5 M'de depolanan CuS filmi için görünür bölgedeki (400-700 nm) değerleri %45.5 ve %13.6 olarak bulundu. Molarite değerinin artması ile filmin yansıma katsayısı değerlerinin bir miktar artığı görüldü.

27 ^{o}C'de 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi değerleri hesaplandı. 0.3 M'de hazırlanan filmin görünür bölge spektrumundaki kırılma indisi değerleri 3.5-1.87 ve 0.5 M'de hazırlanan film için 5.16-2.14 olarak bulundu.

50 ^{o}C (280-480 dakika) ve farklı konsatrasyonlarda (0.1, 0.3, 0.5 M) cam alttabanlar üzerinde elde edilen CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri bulundu. 0.1 M'da hazırlanan CuS ince filmin görünür bölgedeki (400-700 nm) optik geçirgenlik değerleri %26.4-59.1, 0.3 M'da hazırlanan filmin %6-54 ve 0.5 M'da hazırlanan filmin %27-58.5 bulundu.

50 ^{o}C'de 0.1, 0.3, 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik soğurmalarının dalga boyuna bağlı değerleri 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M'de hazırlanan filmler için 400 nm'deki soğurma değeri 1.14 , 700 nm'deki değerleri ise sırasıyla 0.27, 0.32 ve 0.39 bulunundu.

50 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.13, 2.50, 2.55 eV olarak bulundu.

50 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda depolanan CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma değerleri bulundu. 0.1 ve 0.3 M'de depolanan CuS filmlerin görünür bölgedeki yansıma değerlerinin birbirine yakın çıktığı görüldü. Bu değerler 400 nm'de sırasıyla yaklaşık %57 ve %59, 700 nm'de ise yaklaşık %16 ve %16.5 değerlerine sahiptir. 0.5 M konsatrasyonda depolanan CuS filmi için 400 nm değeri %60'ın üzerinde ve 700 nm'deki değeri %26.5 bulundu. Molarite değeri 0.5 M olduğunda yasıma değerlerinin artığı görülmüştür.

50 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi değerleri hesaplandı. 0.1 ve 0.3 M'de elde edilen ince filmlerin görünür bölge ortasındaki (550 nm) kırılma indisi değerleri bir birlerine yakın değerler bulundu. Bu değerler yaklaşık olarak 2.99 dur. 0.5 M'de hazırlanan bakır sülfür filmi için 550 nm'deki değer 3.5 olarak bulundu.

70 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M cam alttabanlar üzerinde elde edilen CuS ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı değerleri bulundu. 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin 400-700 nm'deki optik geçirgenlik değerleri %20.3-62.4 olarak bulundu. 0.3 M'de hazırlanan CuS filmin oda sıcaklığındaki

optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık %10.4-56.6 bulundu. 70 ^{o}C ve 0.5 M'de hazırlanan yarıiletken CuS ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 400-700 nm'de yaklaşık %10.4-50.6 bulundu.

70 ^{o}C'de 0.1, 0.3, 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan yarıiletken CuS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik soğurmanın dalga boyuna bağlı değerleri hesaplandı. 0.1 M'de elde edilen film için 400-700 nm'deki soğurma değerleri 0.56-0.19, 0.3 M'de hazırlanan CuS ince filmin 400-700 nm'deki soğurma değerleri 0.78-0.24, 0.5 M'de hazırlanan film için 400-700 nm'deki soğurma değerleri 0.85-0.29 bulundu.

70 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda elde edilen yarıiletken CuS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri hesaplandı. Bu enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 2.52, 2.53 ve 2.55 eV olarak bulundu.

70 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda hazırlanan CuS ince filmlerin yansıma değerleri hesaplandı. 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M'de elde edilen CuS ince filmlerin yansıma değerleri 400-700 nm görünür bölgede eksponaniyel olarak azalmaktadır. 0.1 M'de elde edilen CuS ince filmin 400-700 nm'de yansıma değeri %40-12.9, 0.3 M'de elde edilen CuS ince filmin 400-700 nm'de yansıma değeri %49.5-15.3, 0.5 M konsatrasyonda hazırlanan CuS filmi için 400-700 nm değerleri 52.4-17.6 bulundu.

70 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M konsantrasyonlarda elde edilen yarıiletken CuS ince filmlerin kırılma indislerinin dalga boyuna bağlı değerleri hesaplandı. 0.1 M'de elde edilen ince filmlerin görünür bölge ortasındaki (550 nm) kırılma indisi değeri 2.31, 0.3 M'de ve 0.5 M'de depolanan bakır sülfür filmleri için 550 nm'deki değer sırasıyla 2.63 ve 2.64 olarak bulundu.

27°C'de 72 saatte depolanan 0.3 M ve 0.5 M'de depolanan CuS ince filmlerin yüzey morfolojileri görüntülendi. 0.3 M'de depolanan FE-SEM görüntüsünden filmi oluşturan taneciklerin küresel şekilde oluştuğu ve homojen olmayan bir dağılım gösterdiği görüldü. Filmi oluşturan tanecik boyutları 348.8-

406.3 nm bulundu. 0.5 M'de depolanan filmin FE-SEM görüntüsünden filmi oluşturan taneciklerin küresel şekilde oluştuğu ve homojen olmayan bir dağılım gösterdiği görüldü. Filmi oluşturan tanecik boyutlarının 113.3-385.2 nm bulundu.

50 ^{o}C'de 0.1 M, 0.3 M ve 0.5 M'de 280-480 dakika aralığında depolanmış CuS ince filmlerin FE-SEM görüntüleri alındı. Filmlerin FE-SEM görüntülerinden, molarite arttıkça taneciklerin heterojen yapıda dağılım gösterdiği ve tanecik yapısının bir miktar büyüdüğü görülmüştür. Tanecik boyutlarının ise 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M için sırası ile 116.2-158.7, 318.6-709.5, 166.8-586.8 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.

70 ^{o}C'de sırası ile 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M'de depolanarak elde edilen CuS ince filmlerin FE-SEM görüntüleri alındı. FE-SEM görüntülerinden filmlerin 0.1 M ve 0.3 M için homojen sayılabilecek bir dağılıma sahip olduğu tespit edilildi. Tanecik boyutlarının 0.1 M ve 0.3 M için sırası ile 127.6-194.7, 143.2-218.2 nm bulundu. 0.5 M'de hazırlanan filimin homojen olmayan bir dağılım gösterdiği görüldü. Filmin tanecik boyutları 176.8-265.5 nm arasında değiştiği görüldü. Molarite değerinin artmasıyla tanecik büyüklüklerinin de arttığı tespit edildi.

5.2. Öneriler

Bakır sülfür (CuS) yarıiletken ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak 27 ^{o}C, 50 ^{o}C ve 70 ^{o}C'de cam alt tabanlar üzerinde hazırlandı. Tezde bulunan yapısal, optik ve morfolojik sonuçlardan yarıiletken CuS ince filmlerin güneş pili yapımında kullanılabileceği görüşündeyiz.

KAYNAKLAR

Adelifard, M., Eshghi, H., Mohagheghi, M. M. B., 2012. Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis, 285:4400 -4404.

Adelifard, M., Eshghi, H., Mohagheghi, M. M. B., 2012. An İnvestigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method, 079:23187-6.

Allouche, N. K., Nasr, T. B., Guasch, C., Turki, N. K., 2010. Optimization of the synthesis and characterizations of chemical bath deposited Cu2S thin films, 13:1364 -1369.

Altındemir, G., 2016. SILAR Yöntemi ile Farklı Bakır Tuz Kaynakları Kullanılarak Yarıiletken Cu_2O İnce Filmlerin Depolanması ve Karakterizasyonu. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 139s.

Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, 616s.

Bagul, S. V., C, S., Tee, Chavhan, S. D., Sharma, R., 2007. Growth and characterization of Cu_xS (X =1.0, 1.76 and 2.0) thin films grown by solution growth technique (SGT), 68:1623-1629.

Bayansal, F., Şahin, B., Yüksel, M., Çetinkara, H. A., 2013. SILAR-Based Growth of Nanostructured CuO Thin Films From Alkaline Baths Containing Saccharin As Additive. Materials Letters, 98:197-200.

Bollero, A., Grossberg, M., Asenjo, B., Gutiérrez, M. T., 2009. CuS- based thin films for architectural glazing applications produced by co-evaporation: Morphology, optical and electrical properties, 204:593-600.

Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım- Yayın Merkezi, İstanbul. 200s.

Cullity, B. D., 1967. Elements of X-Ray Diffraction. Adsison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 514p.

Chaki, S. H., Deshpande, M. P., Tailor, J. P., 2013.Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques, 550:291-297.

Çırak, Ç., SELVER, R., ÖZEK, N., 2008. Sabit sıcaklık konfigürasyonunda ortam sıcaklığı ve duvar sıcaklığının osilasyonlu yüzey gerilim hareketine geçişe etkileri. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 3(2):191-204.

Das, R. and Pandey, S., 2011. Comparison of Optical Properties of Bulk and Nano Crystalline Thin Films of CdS Using Different Precursors. International Journal of Material Science, 1(1):35-40.

Demir, R., 2010. Kimyasal Depolama Yöntemi ile CdS İnce Filminin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. ANAÜ. Doktora Tezi, Eskişehir, 112s.

Dhasade, S. S., Patil, J. S., Han, S. H., Rath, M. C., Fulari, V. J., 2012. Copper sulfide nanorods grown at room temperature for photovoltaic application, 90:138-141.

Dhasade, S. S., Patil, J. S., Kim, J. H., Han, S. H., Rath, M. C., Fulari, V. J., 2012. Synthesis of CuS nanorods grown at room temperature by electro deposition Method, 137:353-358.

Durlu, T. N., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set Ofset Ltd., Ankara, 313s.

Enesca Alexandru, Enache Cristina, Duta Anca, Schoonman Joop, 2006. High crystalline tungsten trioxide thin layer obtained by SPD technique. Journal of theEuropean Ceramic Society, 26 571-576.

Erken, Ö. (2015). Kimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanan Zns Ve Zn1-Xsmnx(0.01≤X≤0.1) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal, Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 223s.

Ezekoye, B.A., Offor, P.O., Ezekoye, V.A., Ezema, F.I., 2013. Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: A Review. International Journal of Scientific, 2(8):452-456.

Ezema, F. I., Hile, D. D., Ezugwu, S. C., Osuji, R. U., Asogwa, P. U., 2009. Optical Properties of CdS/CuS & CuS/CdS Heterojunction Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition Technique, 99-104.

Ezema, F.I. and OKEKE, C.E., 2002. Characterization of bismuth fluoride (BiF_3) thin films prepared by solution growth technique and its applications. Nigerian Journal of Physics, 14(2):77-85.

Galdikas, A., Mironas, A., Strazdiene, V., Setkus, A., Ancutiene, I., Janickis, V., 2000.Room-temperature-functioning ammonia sensor based on solid-state CuxS films.Sensors and Actuators B, 67, 76–83.

Göde, F., 2007. Kimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. ANAÜ. Doktora tezi, 118s.

Gümüş, C., 1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 145s.

Güneri, E., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 154s.

Güneri, E., Kariper, A., 2011. Optical Properties of Amorphous CuS Thin Films Deposited Chemically at Different pH Values, 516:20-25.

Hall, H., 1987. Solid State Physics. Arrowsmith Ltd. Bristol, 240p.

Hammond, C., 2001. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Pres., New York, 320p.

He, Y. B., Polity, A., Österreicher, I., Pfisterer, D., Gregor, R., Meyer, B. K., Hardt, M., 2001. Chemically Deposited Cuprous Oxide Thin Film on Titanium Oxide For Solar Applications. Communications in Applied Sciences, 308-310:1069-1073.

Heidari, G., Rabani, M., Ramezanzadeh, B., 2017. Aplication of CuSe ZnS PN junction for photoelectrochemical water splitting, 42:9545-9552.

Hong, X., Xu, Z., Zhang, F., He, C., Gao, X., Liu, Q., Guo, W., Liu, X., Ye, M., 2017.Sputtered seed-assisted growth of CuS nanosheetarrays as effective counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells, 203:73-76.

Huang, Y., Xia, H., Chen, S., Wang, C., 2008. Preparation and Characterization of CuS Hollow Spheres, 35:905-907.

Huse, N. P., Dive, A. S., Gattu, K. P., Sharma, R., 2017. An Experimental and Theoretical study on Soft Chemically Grown CuS Thin Film for Photosensor Application, 67: 62-68.

Hasançebi, Ö., 2006. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Balır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 55s.

Johansson, J., Kostamo, J., Karppinen, M., Niinistö, L., 2002. Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition. Journal of MaterialsChemistry, 12, 1022–1026.

Kara, K., 2008. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle P-Tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi Ve Yapısal Özellikleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66 s.

Karakaya, S. ve Özbaş, Ö., 2014. CdS:In Filmlerinin Optik, Yüzey ve Elektrik Özellikleri Üzerine Isıl Tavlamanın Etkisi. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 3(1):1-7.

Kassım, A., Nagalingam, S., Tee, T. W., Koon, K. L., Min, H. S., 2010.Effect of pH Value and Electrolyte Concentration on the Copper Sulphide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method, 23(4):435-443.

Kim, H. J., Ko, B., Gopi, C. V. V. M., Venkata-Haritha, M., Seok-Lee. Y., 2017. Facile synthesis ofmorphology dependent CuS nanoparticle thin film as a highly efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells, 791:95-102.

Kim, H. J., Suh, S. M., Rao, S. S., Punnoose, D., Tulasivarma, C. V., Gopi, C.V.V.M., Kundakarla, N., Ravi. S., Durga, I. K., 2016. Investigation on novel CuS/NiS composite counter electrode for hindering charge recombination in quantum dot sensitized solar cells, 777:123-132.

Kim, H. J., Kim, J. H., Kahraman, S., Kumar, CH. S. S. P., Punnoose, D., Kim, S. K., Gopi, C. V. V.M., Rao, S. S., 2014. Facile Chemical Bath deposition of CuS nano peas like structure as a high, efficient counter electrode for quantum-dot sensitized solar cell, 739:2027.

Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc., New York, 434p.

Mageshwari, K., Mali, S. S., Hemalatha, T., Sathyamoorthy, R., Patil, P. S., 2011. Low temperature growth of CuS nanoparticles by reflux condensation method, 39:108-113.

Mott, N. F. and DAVIS, E.A., 1979. Electronic Processes In Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 590 p.

Mukherjee, N., Sinha, A., Khan, G. G., Chandra, D., Bhaumik, A., Mondal, A., 2010. A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique, 46:6-1.

Nag, B. R., 1980. Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, 461p.

Nair, P. K. and Nair, M.T.S., 1987. Solar-assisted chemical deposition of highly photosensitive CdS thin films. Solar Energy Materials, 15(6):431-440.

Nien, Y. T, Chen, I. G., 2008. Rapid thermal annealing of chemical bath-deposited CuxS films and their Characterization, 471: 553-556.

Niesen, T. P. and DE GUIRE, M. R., 2001. Review: Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions. Journal of Electroceramics, 6(3):169-207.

Lazcano, Y. R., Martínez, H., Rodríguez, C. M., Rodríguez, A. N., 2009. Properties of CuS Thin films Treated in Air Plasma, 517:5951 -5955.

Li, L., Huang, J., Yang, W., Tang, K., Ren, B., Xu, H., Wang, L., 2016.Fabrication and Characterization of p-CuS/n-GaN thin film heterojunction diodes, 307:1024-1028.

Lu, Y., Meng, X., Yi, G., Jia, J., 2011. In Situ Growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition , 356:726-733.

Omar, M. A., 1975. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. Addison-Wesley Publishing, USA, 461 p.

Özkan, Ş., 2007. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Osmangazi Üniversitesi Doktora Tezi, Eskişehir, 248s.

Özaslan, D., 2016. Tavlama Sıcaklığının Farklı Kalınlıklarda Hazırlanan Cu_2O İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi.Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 207s

Pankove, J., I., 1971. Optical Processes In Semiconductors. Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 429p.

Parreira, P., Lavareda, G., Amaral, A., Botelho do Rego, A. M., Conde, O., Valente, J., Nunes de Carvalho C., 2011. Transparent P-type Cu_xS Thin Films, 509:5099-5104.

Patil P.S., Nikam S.B., Kadam L.D., 2001. Influence of substrate temperature on properties of sprayed WO3 thin films. Material Chemistry and Physics, 69 77-83

Patil, A. M., Lokhande, A. C., Chodankar, N. R., Shinde, P. A., Kim, J. H., Lokhande, C. D., 2016. Interior design engineering of CuS architecture alteration with rise in reaction bath temperature for high performance symmetric flexible solid state supercapacitor, 46:91-102.

Patil, S. A., Mengal, N., Memon, A. A., Jeong, S. H., Kim, H. S., 2017. CuS thin film grown using the one pot, solution-process method for dye-sensitized solar cell applications, 708:568-574.

Pathan, H. M, Desai, J. D, Lokhande, C. D, 2002. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide Cu_2S thin films, 202: 47-56.

Pecharsky, V. and Zavalij, P., 2003. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer Science+Business Media, Inc. USA, 703p.

Puspitasari, I., Gujar, T. P., Jung, K. M., Joo, O. S., 2007. Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers, 140: 199-202.

Rastogi, A. C., Salkalachen, S., 1985. Improvements in stoichiometry and stability of *p*-CuxS in thin-film CdS solar cells. Journal of Applied Physics, 58, 4442–4445.

Ravichandran, A. T., Dhanabalan, K., Valanarasu, S., Vasuhi, A., Kathalingam, A., 2015b. Role of Immersion Time on the Properties of SILAR Deposited CuO Thin Films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26:921-926.

Ravichandran, A. T., Dhanabalan, K., Vasuhi, A., Chandromahan, R., Mantha, S., 2015a. Morphology, Bandgap, and Grain Size Tailoring in Cu_2O Thin Film by SILAR Method. Transactions On Nanotechnology, 14:108-112.

Sabah, F. A., Ahmed, N. M., Hassan, Z., Rasheed, H. S., 2016. High performance CuS p-type thin film as a hydrogen gas sensor, 249:68-76.

Sagade, A. A., Sharma, R., 2008. Copper sulphide Cu_xS as an ammonia gas sensor working at room temperature, 133:135-143.

Sam, M., Bayati, M. R., Mojtahedi, M., Janghorban, K., 2010. Growth of Cu_2S/CdS nano-layered photovoltaic junctions for Solar Cell Applications, 257:1449-1453.

Sartale, S.D., Lokhande, C.D., 2000. Growth copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Materials Chemistry and Physics, 65, 63–67.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401.

Subramanyam, T.K., Naidu, B.S., Uthanna, S., 1999. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. Optical Materials, 13(2):239-247.

Sunesh, C. D., Gopi, C. V. V. M., Muthalif, M. P. A., Kim, H. J., Choe, Y., 2017. Improving the efficiency of quantum-dot-sensitized solar cells by optimizing the growth time of the CuS counter electrode, 416:446-453.

Tiana, Z., Doua, H., Zhanga, B., Fanb, W., Wanga, X., 2017. Three-dimensional graphene combined with hierarchical CuS for the design of flexible solid-state supercapacitors, 237:109-118.

Ubale, A. U., Choudhari, D. M., Kantela, J. S., Mitkaria, V. N., Nikam, M. S., Gawande, W. J., Patil. P. P., 2011. Synthesis of nanostructured Cu_xS thin films by chemical route at room temperature and investigation of their size dependent physical properties, 509:9249-9254.

Uzun, H., Fındık, F., Salman, S., 2003. Malzeme Biliminin Temelleri. Değişim Yayınları, İstanbul, 247s.

Whittaker, E., 1981. Crystallography an Introduction for Earth Science (and Other Solid State) students. Pergamon pres., Oxford, 254p.

Xi, F., Liu, H., Li, W., Zhu, L., Geng, H., Quan, L., Liang, W., 2015. Fabricating CuS counter electrode for quantum dots-sensitized solar cells via electro-deposition and sulfurization of Cu_2O, 178:329-335.

Xin, M., Li, K., Wang, H., 2009. Synthesis of CuS thin films by Microwave assisted chemical bath deposition, 256:1436-1442.

Zhu, J., Li, D., Chen, H., Yang, X., Lu, L., Wang, X., 2004. Highly Dispersed CuO Nanoparticles Prepared by a Novel Quick-Precipitation Method. Materials Letters, 58:3324-3327.

Zhuge, F., Li, X., Gao, X., Gan, X., Zhou, F., 2008. Synthesis of stable amorphous Cu2S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method, 63:652 -654.

Zor, M., 1991. Modern Fizik Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri. Anadolu Üniversitesi Yayınları, 99s.

Zyoud, A., AlKerm, Rana. S., AlKerm, Rola. S., Abdelhadi, D. H., Park, D., Helal, M. H. S., Campet, G., Muthaffar, R. W., Kwon, H., Hilal, H. S., 2015., Enhanced PEC Characteristics of pre-annealed CuS film electrodes by metalloporphyrin/polymer matrices, 144:429-437.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Hatay'ın Antakya ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Antakya Ataker İlköğretim okulunda, orta öğrenimini Fatih Sultan Mehmet Ortaokulunda ve lise öğrenimini 1999 yılında Kurtuluş Lisesinde tamamladı. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde yükseköğretime başladı ve 2005 yılında mezun oldu. 2005 Yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2008 Yılında yüksek lisans çalışmasını tamamladı. 2009 Yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı.